

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería
Metalúrgica



TESIS DOCTORAL

**Modificación superficial por láser de recubrimientos
protectores de Al sobre acero**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Héctor Santos Barahona

Directores

Francisco Javier Pérez Trujillo
Xermán Francisco de la Fuente Leis

Madrid, 2018

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE MATERIALES E INGENIERÍA
METALÚRGICA



MODIFICACIÓN SUPERFICIAL POR LÁSER DE RECUBRIMIENTOS PROTECTORES DE AL SOBRE ACERO

TESIS DOCTORAL
HÉCTOR SANTOS BARAHONA

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

FRANCISCO JAVIER PÉREZ TRUJILLO
XERMÁN FRANCISCO DE LA FUENTE LEIS

Madrid, 2017



Agradecimientos

El presente trabajo de investigación de Tesis Doctoral ha sido realizado en el Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, dentro del grupo de investigación de Ingeniería de Superficies y Materiales Nanoestructurados (Nº 910627). El trabajo de investigación ha sido ampliamente desarrollado en colaboración con el Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), instituto universitario mixto entre el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y la Universidad de Zaragoza.

Dicho trabajo ha sido dirigido por los Doctores Francisco Javier Pérez Trujillo y Xermán Francisco de la Fuente Leis, a quienes quiero agradecer sinceramente sus enseñanzas y diligente dirección en el desarrollo de la investigación.

Quiero agradecer igualmente al Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA), en a la persona de Alina Agüero Bruna, por su inestimable apoyo material, así como a Gonzalo García Fuentes de la Asociación de la Industria Navarra (AIN) por su oportuna contribución material. Así también quiero ofrecer mi gratitud al grupo de investigación de Microóptica y Óptica GRIN de la Universidad de Santiago de Compostela, en particular a Francisco Rey García por su aportación técnica esencial al comienzo del desarrollo experimental.

Resulta también ineludible agradecer a ROFIN, en la persona de Mikel Bengoa Zarranz, por facilitar generosamente el uso de equipación técnica que resultó clave para avanzar exitosamente en el desarrollo experimental. Además, no puedo sino expresar también mi sincero reconocimiento al personal del Instituto de Ciencia de los Materiales de Aragón (ICMA, CSIC-Universidad de Zaragoza) por su ayuda y contribución directa en la ejecución de este trabajo, en particular al Profesor Luis Alberto Angurel Lambán, así como a Luis Carlos Estepa Millán y a Carlos Borrel por su atenta aportación.

Por último expreso igualmente mi agradecimiento al Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España por el apoyo recibido mediante una beca de Formación de Personal Investigador (BES-2012-051857), en el marco del proyecto ENE2011-29203-C02-02.

ÍNDICE

1. RESUMEN	7
2. INTRODUCCIÓN	16
2.1. MOTIVACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN DE TESIS	16
2.2. SISTEMAS MATERIALES DE APLICACIÓN ENERGÉTICA	17
2.2.1. Fundamentos del sector energético y elementos críticos	17
2.2.2. Degradación de los sistemas recuperadores de calor	21
2.2.3. Durabilidad de materiales	26
2.2.4. Protección de materiales: recubrimientos de interés	29
2.2.5. Contexto estratégico del sector energético	33
2.3. SISTEMA MATERIAL A ESTUDIO	35
2.3.1. Definición del sistema material	36
2.3.2. Propiedades de interés de los aluminuros de Fe	41
2.3.3. Obtención de recubrimientos de aluminuros de Fe	48
2.3.4. Aplicaciones industriales del sistema material	50
2.4. PROCESADO LÁSER DE MATERIALES	51
2.4.1. Fundamentos tecnológicos	51
2.4.2. Interacción láser-materia	55
2.4.3. Aplicaciones industriales del procesado láser de materiales	57
2.4.4. Ingeniería de superficies asistida por láser	59
2.4.5. Condicionantes operativos del procesado laser: sistema Fe-Al	61
3. ESTADO DEL TEMA: Procesado láser de sistemas Fe-Al	68
4. NOVEDAD DE LA INVESTIGACIÓN DE TESIS	73
5. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN DE TESIS	81
6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	85
6.1. SISTEMA EXPERIMENTAL	86
6.1.1. Sistema muestral	86
6.1.2. Equipación láser	89
6.1.3. Control de atmósfera y dimensional	91
6.2. CONDICIONES EXPERIMENTALES	94
6.2.1. Fe-Al-CVD-1/2	96
6.2.2. Fe-Al-SLUR 1/2	96
6.2.3. Al-SPUT 1/2	97
6.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	98
6.3.1. Microscopía óptica y confocal	98
6.3.2. Difracción de rayos X, DRX	99
6.3.3. Microscopía electrónica de barrido, SEM-FSEM	100



6.3.4. Revelado microestructural.....	102
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	107
7.1. Muestras de referencia	107
7.2. Fe-Al-CVD-1/2	117
7.3. Fe-Al-SLUR-1/2	130
7.4. Al-SPUT-1/2	143
7.5. Discusión general de resultados.....	183
8. CONCLUSIONES	195
9. PLANTEAMIENTO DE TRABAJOS FUTUROS	198
10. BIBLIOGRAFIA	207



1. RESUMEN

Introducción

Esta investigación de Tesis, teniendo por título **Modificación Superficial por Láser de Recubrimientos Protectores de Al sobre Acero**, se circunscribe al campo de la Ingeniería de Materiales, particularmente la de Superficies.

Con esta idea se ha tomado como referencia un sistema material conformado por un recubrimiento metálico sobre acero (aluminuros de Fe sobre acero grado P92), de uso extendido en el sector energético convencional, con combustibles fósiles. Aplicando un procesado láser avanzado se busca optimizar las propiedades químicas y físicas que confieren el carácter protector último a un recubrimiento, haciéndolo más versátil y competitivo frente a otras alternativas de protección.

De forma práctica se ha buscado procesar tanto sistemas materiales en los que ya se hubiera formado la capa protectora de aluminuros de Fe, como obtener dicha capa mediante el procesado de muestras de acero con una precapa de Al. Al contar con ambos enfoques se permite valorar con mayor precisión el alcance y desarrollo del tratamiento láser aplicado.

Convencionalmente el procesado láser en ingeniería de superficies, enfocada a recubrimientos protectores, ha adolecido de carencias significativas en la calidad del acabado superficial y de la microestructura de las fases constitutivas del sistema protector. Modificando el uso del haz láser respecto al procedimiento habitual usado en, por ejemplo, la fabricación de plaques metálicos (*cladding*), pueden llegar a lograrse notables avances.

En este sentido se han considerado dos parámetros experimentales clave: la velocidad de barrido puntual del haz láser sobre la superficie, y la velocidad de desplazamiento de la muestra, en perpendicular al sentido del barrido del haz. Además de estos parámetros se ha explorado la influencia de la atmósfera circundante durante el procesado láser por su influencia clave en las características del recubrimiento resultante.

Objetivos

El objeto esencial de esta investigación de Tesis es desarrollar un tratamiento térmico mediante láser que permita establecer las bases del control eficaz de la calidad de los recubrimientos protectores de base metálica (Fe-Al) usados industrialmente.

Esto se concreta esencialmente en, primeramente, controlar el desarrollo de defectos como por ejemplo, grietas y segregados, tanto a nivel superficial como en profundidad, toda vez que estas heterogeneidades resultan puntos preferentes de avance de la degradación química o corrosión.

Así mismo se precisa controlar la direccionalidad del desarrollo microestructural de la capa aleada en su resolidificación, de cara a, en la línea del objetivo anterior, minimizar la susceptibilidad de la capa resultante al deterioro por tensiones termomecánicas, derivadas de los ciclos térmicos implícitos en toda operación industrial, particularmente en su mantenimiento.

Resultados

Para evaluar los resultados experimentales alcanzados se han usado distintas técnicas de caracterización. Para estudiar los cambios de fase superficiales se usó la difracción de rayos X rasantes (DRX). Con el microanálisis por dispersión de energías de rayos-X acoplado a la microscopía electrónica de barrido (SEM-XEDS) se realizaron análisis semicuantitativos de los elementos presentes, además de obtener micrografías superficiales y transversales detalladas.

Igualmente, mediante la microscopía confocal se obtuvieron datos relativos a los cambios de rugosidad asociados a los tratamientos, entendiendo este parámetro como una medida de la calidad del acabado de un recubrimiento protector. Así mismo, se usaron dos revelados microestructurales, facilitando el reconocimiento de cambios en el desarrollo de la capa aleada resolidificada.

A través del conjunto de estas técnicas se han podido correlacionar los cambios en las características superficiales y microestructurales de las muestras procesadas, permitiendo evaluar cambios tanto en las heterogeneidades físicas, como en la direccionalidad de la microestructura de la capa protectora, ambos aspectos de interés clave respecto a la susceptibilidad a la corrosión del sistema protector.

Los resultados alcanzados muestran la importancia clave de la atmósfera de proceso, afectando a la interacción del láser-materia y desestabilizando el proceso de fusión y aleación. Así mismo, se ha logrado relacionar, en presencia de distintas atmósferas, el efecto de los parámetros experimentales evaluados.

Conclusiones

Adaptando el diseño experimental a la disponibilidad de medios técnicos y materiales, se ha podido avanzar en el estudio del aleado láser del sistema Fe-Al. En este sentido se ha logrado, gracias al control de atmósfera aplicado, llegar a controlar el proceso de resolidificación sin inducir pérdidas en el espesor de capa aleada. Igualmente se logró finalmente modificar satisfactoriamente los parámetros superficiales de la capa aleada, haciéndola menos rugosa que los recubrimientos originales.

Además se logró controlar el proceso de resolidificación, incidiendo en dos de los aspectos clave de la investigación: la direccionalidad microestructural y la especiación de la capa aleada, obteniendo una serie de intermetálicos Fe-Al de interés, similares a los producidos por vías convencionales.

Desarrollos futuros

Sobre la base de este trabajo de investigación se posibilita estudiar en mayor detalle varios aspectos de interés para maximizar el rendimiento material del sistema Fe-Al aleado con láser. En esta línea se apunta a incidir en la distribución de ciertos elementos (caso del Cr particularmente, o el N), precipitables bajo distintas especiaciones a lo largo de la capa aleada; tengan dichos elementos de interés origen bien en el propio sustrato o bien como adiciones específicas a la precapa de aluminizado.

Se abriría, en paralelo, la posibilidad de mejorar la eficiencia óptica del aleado láser. En este sentido se habría de estudiar la adaptabilidad del sistema láser para piezas de dimensiones industriales, con geometrías complejas. Incluso su aplicación *in situ*, controlando la atmósfera del procesado láser, por ejemplo, en operaciones de reparación.

Dichas adiciones, en conjunción con el control microestructural de la capa aleada, han de ser evaluadas en relación a su rendimiento como sistema protector. En ese sentido se habrían de abordar ensayos de corrosión bajo distintas atmósferas, simuladas y reales, propias de instalaciones energéticas industriales.

SUMMARY

Introduction

This Thesis research, having for title: Laser Surface Modification of Al Protective Coatings on Steel, is circumscribed to Materials Engineering, more specifically, to Surface Engineering.

With this main idea, it has been taken as a reference a material system formed by a metallic coating on a steel (iron aluminides on P92 grade steel), with a wide usage in the conventional energies sector, with fossil fuels. Applying a laser treatment it is aimed to optimized the chemical and physical properties that provide coating's protective properties, thus making it more versatile and competitive compared to other protection alternatives.

In a practical way, it has been studied material systems in which the protective layer of Fe aluminides had already been consolidated, as well as to obtain this layer by the processing of steel samples with an Al precoating. Considering both approaches it is allowed to value more precisely the reach and development of the laser treatment applied.

Conventionally laser processing in surface engineering, focused on protective coatings, has suffered from significant deficiencies in the quality of the surface finish and the microstructure of the constitutive phases of the protective system. By modifying the use of the laser beam with respect to the usual procedures as cladding, remarkable advances could be expected.

In this sense, two key experimental parameters have been considered: laser scanning velocity on the surface, and sample's displacement velocity, perpendicular to the scanning movement. In addition, the influence of the process atmosphere has been explored because of its key influence on the characteristics of the resulting coating.

Objectives

The essential goal of this Thesis research is to develop a laser heat treatment that allows setting the bases for the effective control of metal-based protective coatings' quality, particularly in regards of the Fe-Al system used industrially.

Such quality control may be understood as the minimization of crack's developments or segregates, both at the surface and in depth, since these heterogeneities are preferred points for chemical degradation or corrosion.

In the same way, it is required to control grain orientation in the alloyed during its solidification, in order to minimize resulting coating's susceptibility to thermo-mechanical stresses, derived from the thermal cycles implicit in any industrial operation, particularly during its maintenance routines.

Results

In order to evaluate the experimental results, different characterization techniques have been used. X-ray diffraction (XRD) was used to study phase changes, while X-ray energy dispersion microanalysis coupled to scanning electron microscopy (SEM-XEDS) was applied to perform semiquantitative analysis, in addition to obtain detailed surface and transverse micrographs.

Likewise, data concerning changes in surface roughness were obtained by confocal microscopy, given this parameter may be reckoned as a quality measure of a protective coating's finish. Also, thanks to the microstructural etching of the resulting phases, it was facilitated the recognition of changes in the alloyed layer development.

Through these techniques, it has been possible to correlate changes in the surface and microstructural characteristics of the processed samples, allowing to evaluate changes in physical heterogeneities as well as in the directionality of layer's microstructure, both aspects of key interest regarding coating's susceptibility to corrosion.

The results evince the key role of the process' atmosphere, affecting critically laser's interaction with mater, destabilizing the process of fusion and alloying. Also it has been possible to relate, in the presence of different atmospheres, the relative effect of some experimental factors evaluated.

Conclusions

Adapting experimental design to the availability of technical means and material resources, it has been possible to progress in the study of the laser alloying in the Fe-Al system. In this sense, it has been possible to develop the solidification process without

inducing layer's thickness losses due to laser processing instabilities, particularly thanks to the atmosphere control system applied.

In addition, it was finally possible to control the solidification process modulating two of the key aspects of the research: the microstructural directionality and the speciation of the alloyed layer, obtaining a series of Fe-Al intermetallics of greater interest than those obtained by other means. Surface parameters of the alloyed layer were also satisfactorily modified, making it less rough than the original precoating.

Future works

Based on this research work, it is possible to study in greater detail some aspects of interest in order to maximize coating's performance. In this line it is aimed to influence the distribution of certain elements (particularly Cr, or even N), precipitated under different speciation along the alloyed layer. Said elements of interest may be provided by the substrate itself or, more specifically, as a result of external additions to the aluminumize precoating.

In parallel, the possibility of improving the optical efficiency of the laser alloying process would be opened. In this sense the adaptability of the laser system to industrial-sized pieces, with complex and variable geometries, should be studied. Even its application in situ, controlling processing atmosphere, for example, in maintenance routines, might be of interest.

Said additions, in conjunction with alloyed layer microstructural control, must be evaluated in relation to their performance as an effective protective system. In that sense, corrosion tests must be addressed under different atmospheres, simulated and real, proper of industrial energy installations.





INTRODUCCIÓN



2. INTRODUCCIÓN

2.1. MOTIVACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN DE TESIS

El presente trabajo de investigación de Tesis tiene como motivación fundamental ampliar el rango de utilidad de los recubrimientos protectores aplicados industrialmente a sistemas materiales de base metálica. Esta utilidad se entiende esencialmente como la ampliación en el tiempo de su carácter protector, esto es, su durabilidad bajo unas condiciones de Proceso dadas. Sin embargo, puede entenderse igualmente como la posibilidad de extender su aplicación a condiciones de Proceso más exigentes desde el punto de vista material. Ello es de crucial interés no solo para instalaciones industriales sujetas a variaciones cíclicas en sus parámetros de Proceso. También lo es para instalaciones ya existentes que han de afrontar posibles modernizaciones de cara a mantener su competitividad frente a competidores con diseños de Proceso más avanzados y eficientes.

En este último sentido, la investigación planteada tiene como fin establecer las bases técnicas para el desarrollo de sistemas protectores metálicos con mejores prestaciones. La mejora de éstas, su rendimiento material como recubrimiento protector, se afronta sobre la base de **minimizar la susceptibilidad al deterioro** sin recurrir a combinaciones materiales alternativas, con mejores resultados pero con elevados costes. He aquí, en definitiva, uno de los aspectos esenciales de toda ingeniería: equilibrar factores esenciales sin dejar de cumplir los requerimientos de diseño o de Proceso.

Para el estudio de dicha susceptibilidad al deterioro se ha escogido en esta investigación de Tesis un sistema material convencional con décadas de implantación industrial como son los recubrimientos de aluminuros de Fe sobre sustratos de acero. Con esta referencia material, se plantea aquí la ingeniería de superficies de dicho recubrimiento aplicando un tratamiento térmico mediante láser.

La novedad de esta investigación de Tesis reside en el uso particular del haz láser para aplicar un tratamiento térmico más efectivo en dos sentidos. El primero, minimizar las alteraciones o defectos superficiales asociados a los tratamientos térmicos láser convencionales. El segundo, modular la composición y direccionalidad de las fases que conforman el sistema protector a fin de maximizar su rendimiento termo-mecánico y químico.

Dichos avances se basan en un mayor control del aporte térmico al sistema material, permitiendo homogeneizar las propiedades de resistencia a la degradación del recubrimiento resultante. Esto es clave para que los mecanismos de deterioro, intrínsecos a las condiciones de servicio de los materiales, no se vean acelerados, localizándose preferentemente en áreas más vulnerables. De forma práctica todo ello redundará en un carácter protector global más duradero, reduciendo la frecuencia de los fallos en servicio de las piezas recubiertas y, en última instancia, los costes de mantenimiento asociados.

2.2. SISTEMAS MATERIALES DE APLICACIÓN ENERGÉTICA

Si bien el campo específico de investigación de esta Tesis se circunscribe a la Ingeniería de Superficies, es preciso establecer el contexto industrial específico en el que el sistema material estudiado tiene aplicación. Este marco práctico ha de servir para clarificar aspectos operativos que determinan las condiciones de servicio que han de cumplir los materiales usados.

Con esa idea, en este primer apartado introductorio se expondrán de forma somera los fundamentos de la problemática operativa de las unidades más críticas de las centrales eléctricas convencionales. A continuación, dicha problemática servirá para exponer con más detalle el fenómeno de la degradación de los materiales críticos identificados, relacionándolo con el planteamiento del concepto de protección frente al deterioro y las alternativas de protección existentes. Este apartado concluirá con una breve valoración sobre lo que podría entenderse como el contexto estratégico de las instalaciones energéticas existentes, en competencia con diseños más modernos.

2.2.1. Fundamentos del sector energético y elementos críticos

La industria energética presenta distintas ramas diferenciadas esencialmente en base a la fuente de la energía que usan: renovable, nuclear o combustibles fósiles. Estos vectores energéticos pueden ser entendidos igualmente como fuentes primarias de energía. Su transformación a fuentes secundarias tales como la electricidad depende esencialmente del uso de generadores eléctricos (acople de turbinas y alternadores). Dicha transformación requiere de varias etapas, con variantes en función del vector energético considerado. En esencia, la energía primaria ha de ser liberada o captada, procediendo a su transporte hasta la unidad encargada de su conversión en energía secundaria o

eléctrica (turboalternadores). Posteriormente, tras acondicionar la electricidad generada, se *vierte* a la red eléctrica para su distribución y consumo final en todos los sectores económicos, incluyendo residencial.

En la mayoría de alternativas energéticas (nuclear, combustibles fósiles, solar de concentración, geotérmica...) se requiere un fluido portador de energía o calor. Dicho fluido puede estar constituido por aceites o sales fundidas en el caso de la concentración solar, o bien, como en la inmensa mayoría de los Procesos, agua líquida o como vapor de ésta.

El vapor generado con la captación de la energía primaria, confinado en el circuito agua-vapor, adquiere la presión necesaria (íntimamente ligada a su temperatura) para desarrollar el movimiento de las turbinas acopladas a alternadores, generando electricidad. Determinados diseños de planta pueden emplear ciclos combinados de vapor y gas para las distintas etapas de las turbinas, mientras que otros usan directamente los gases de combustión de un combustible dado para alimentar las turbinas generadoras.

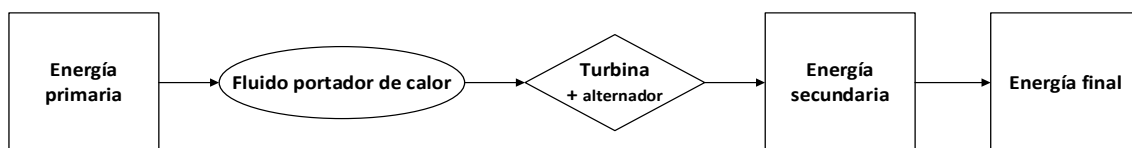


Figura 1. Esquema de cadena energética.

Los eslabones de la *cadena energética* mostrada en la Figura 1 presentan distintos grados de eficiencia o rendimiento energético, resultando el más crítico el correspondiente a la liberación/captación de la fuente primaria para su transporte y aprovechamiento. Esto se relaciona de forma inmediata en los Procesos industriales que usan combustibles fósiles, la mayor fuente energética global. En estos Procesos la *energía química* contenida en los enlaces de los hidrocarburos se libera rápidamente al oxidarse, transfiriendo dicha energía tanto a los productos de reacción, gases de combustión, como a los presentes en los comburentes, caso del nitrógeno molecular del aire. Dicha energía liberada eleva el calor sensible de la mezcla de gases resultante, denominada gas efluente.

Al liberarse el calor de combustión a la fase gas, reconcentrar esta energía requiere guiar el flujo efluente a una serie de cambiadores de calor para así enfriar paulatinamente la corriente de gases efluentes. Este enfriamiento se realiza a través de

diversos diseños, siguiendo una secuencia de pasos estructurales que ofrecen distintas áreas de contacto entre los efluentes y las superficies recuperadoras de calor, o cambiadores de calor. Por el interior de estos intercambiadores de calor circula el fluido portador de calor, bien en forma de agua líquida o como vapor. En la Figura 2 se muestra un esquema ilustrativo de la distribución de unidades de proceso en una central térmica convencional, compartiendo un diseño conceptualmente análogo al de otras instalaciones energéticas convencionales.

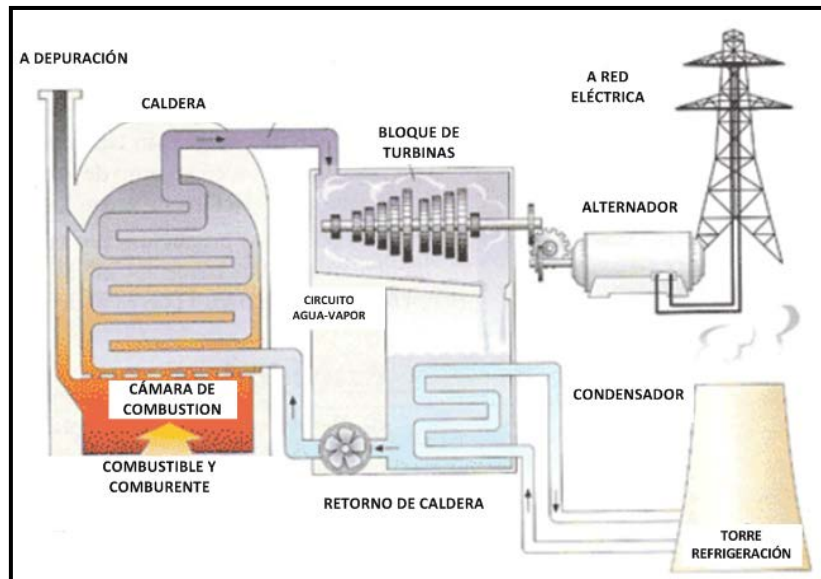


Figura 2. Esquema global de una central térmica convencional.

La extracción y transferencia de calor se realiza de forma secuencial, siguiendo diversos criterios de diseño íntimamente ligados con la eficiencia termodinámica de las turbinas en relación a los parámetros del vapor, temperatura (T) y presión (P). De tal forma se ha de establecer un orden específico en el nivel energético (T y P) del fluido portador a ser expuesto a los gases efluentes a enfriar. En el diagrama mostrado en la Figura 3, puede apreciarse un detalle de una unidad integrada horno/caldera, disponiendo distintos *pasos* de cambiadores de calor a lo largo de su recorrido.

Según la cota térmica alcanzada por el vapor con cada paso (sobrecalentadores y recalentadores), se alimenta una sección específica del bloque de turbinas, subdividido en tres niveles de presión (alta, media y baja). Existen diversas configuraciones posibles en cuanto a los distintos pasos de los cambiadores y los retornos de turbina, deviniendo en distintos grados de aprovechamiento energético, cuantificados en último término en la eficiencia global de la unidad integrada.

El diseño mostrado en la Figura 3 es representativo de una configuración tipo lecho fluidizado en cuanto al tipo de horno, pero que sirve para identificar la localización de los elementos o pasos de mayor interés: recalentadores y, particularmente, sobrecalentadores.

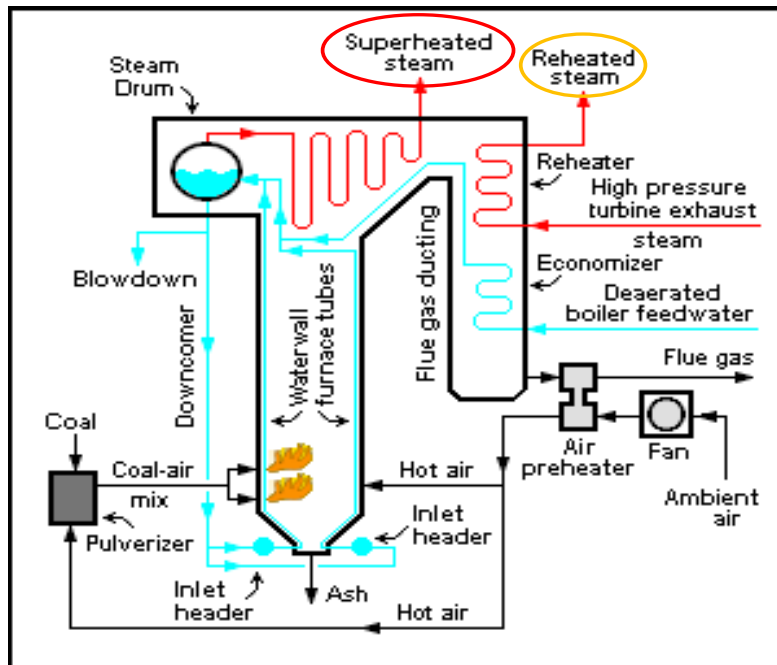


Figura 3. Esquema particular de la unidad integrada horno/caldera en una central de carbón tipo.

Este grado de detalle se explica en base a que los materiales constitutivos de las superficies recuperadoras de calor han de soportar dos medios agresivos distintos simultáneamente, el externo y el interno. Según la severidad relativa de estos medios los sistemas materiales han de ser diseñados convenientemente, de ahí el interés en identificar las secciones de mayor carga térmica y condiciones de servicio más extremas.

En este sentido, los haces de tubos que conforman cada paso tienen su cara interna (*lado agua*) expuesta bien a agua líquida o bien a vapor con presiones por encima de los convencionales 40 bares. Además, su cara externa (*lado fuego*) se halla expuesta al flujo efluente de la cámara de combustión, con temperaturas típicas por encima de los 1000-1200 °C.

El diseño de los tubos recuperadores de calor ha de garantizar su funcionalidad bajo las condiciones de operación. Dicha funcionalidad cubre tanto su servicio estructural o mecánico, como su durabilidad, entendida como la resistencia prolongada a la degradación global. Esta degradación ha de entenderse como la concurrencia, en

muchos aspectos sinérgica, de fenómenos tanto puramente termomecánicos (deterioro físico), como netamente corrosivos (deterioro químico).

En la perspectiva de la Ingeniería de Superficies desarrollada en esta investigación de Tesis resulta clave correlacionar a continuación los fenómenos señalados. Esta importancia se entiende por varios aspectos. En primer lugar, sirve para tener una referencia detallada de la severidad de la degradación en condiciones de servicio que han de mantener los materiales.

En segundo lugar, para poder exponer las bases del concepto de protección, orientándolo de forma particular a los elementos operativos de interés (tubos recuperadores). Y en tercer lugar, para poder tener una comprensión adecuada de los aspectos prácticos del diseño de superficies desarrollado en capítulos posteriores, relacionados íntimamente con la efectividad última del sistema protector (o recubrimiento) abordado en esta Tesis.

2.2.2. Degradación de los sistemas recuperadores de calor

El concepto de degradación de los materiales está íntimamente ligado a la relación sinérgica entre sus dos componentes. En primer lugar, el deterioro físico, directamente relacionado con las propiedades mecánicas y termomecánicas de los materiales. En segundo lugar, la corrosión, puramente química, derivada de la interacción de las especies con el sistema material considerado. Ambos factores operan de forma paralela, asociada, socavando la integridad de los materiales y su funcionalidad última. La comprensión de esta relación sinérgica requiere exponer antes los diversos fenómenos concurrentes, derivados de las condiciones de Proceso, ciclos operativos y operaciones de mantenimiento.

Los recuperadores de calor han de mantener su integridad estructural frente al flujo interno de vapor a alta presión. Además de la resistencia a la fractura y tenacidad requeridas consecuentemente, los tubos han de presentar igualmente una considerable resistencia a la fluencia en caliente (*creep*), manteniendo su integridad dimensional. Además, aún con un adecuado diseño de materiales y estructuras, las oscilaciones térmicas de la cámara de combustión inducen gradientes de temperatura. Éstos son particularmente significativos en determinadas partes de la caldera, como por ejemplo en los pasos economizadores y evaporadores al cambiar el régimen de transferencia de calor por irregularidades en la circulación del flujo mixto agua-vapor.

Por añadidura, los materiales en servicio han de cubrir igualmente las operaciones de parada y puesta en marcha, tanto programadas como imprevistas, siguiendo rampas térmicas preestablecidas. Todas estas componentes generan un esfuerzo mecánico cíclico clave que deviene en el desarrollo de diversos fenómenos de difusión, segregación y deformación microestructurales.

En último término, la constante acumulación de ciclos tensionales genera una pérdida gradual de las propiedades mecánicas, siguiendo un proceso global denominado fatiga termomecánica. Ésta resulta especialmente problemática en determinadas áreas, como uniones soldadas, cambios de sección o anclajes de haces de tubos. En esas áreas la fatiga y la tensión se asocian a la corrosión global, componiendo lo que se denomina corrosión inducida por fatiga.

Además de estos aspectos mecánicos, los materiales usados en los tubos sufren otro factor de degradación física como es la erosión, acoplándose a la corrosión química, resultando en un fenómeno de corrosión-erosión. Este fenómeno se desarrolla tanto en el interior de los tubos, por impacto de condensados en líneas con vapor a baja presión, como en su exterior, en las superficies expuestas al flujo efluente.

En este último sentido, según el tipo de combustible empleado en las Plantas, el flujo efluente de la zona de combustión puede ser mixto, incorporando sólidos como cenizas volantes, además de aerosoles. Así mismo, en contacto con las superficies recuperadoras de calor, se posibilita la condensación parcial de ciertas especies químicas constitutivas de los efluentes. La deposición de sucesivas capas de sólidos (óxidos y oxisales) y condensados (p.e. cloruros metálicos) supone una pérdida de eficacia en la transferencia de calor al fluido circulante por los tubos, agudizándose el gradiente de temperatura desde el flujo mixto efluente hasta la interfase con los tubos.

En la Figura 4 se muestra una comparativa del estado de los tubos cambiadores de calor antes de su puesta en servicio y su aspecto habitual en operación. Este fenómeno de deposición o *ensuciamiento* (*fouling* o *slagging*), aún atajado periódicamente con operaciones de limpieza en línea, contribuye a agudizar los gradientes de temperatura locales. Ello influye determinantemente en los ciclos térmicos en la capa de depósitos y del propio sustrato metálico de los tubos.

Asociados a estos picos de temperatura, y a partir de la mezcla de especies, se desarrolla un complejo sistema polifásico en el que se dan diversas reacciones heterogéneas entre las distintas fases sólidas, líquidas y gaseosas. En muchos casos incluso se propicia la formación de nuevos compuestos con puntos de fusión por debajo de la propia temperatura de los tubos, pudiendo así fundirse y filtrarse en profundidad por los distintos estratos de depósito, alcanzando la interfase con los tubos.



Figura 4. Comparativa del aspecto de los tubos recuperadores, antes y después del servicio.

Estos fundidos desencadenan una agresiva interacción con los sustratos metálicos de los tubos recuperadores, acelerando en extremo su deterioro. Ésta resulta particularmente crítica pues la consolidación de un medio electrolítico exagera la reactividad con el sustrato metálico al operar decisivamente como una vía preferente de transporte de especies entre las distintas microatmósferas heterogéneas, desarrolladas en los distintos estratos del aglomerado de depósitos.

Incluso, las mezclas de sales fundidas, dependiendo de su basicidad, posibilitan la disolución parcial de los productos de corrosión del sustrato, exponiendo con mayor facilidad el resto del sustrato. Por todo ello se comprende el porqué el mecanismo global de ataque asociado a las sales fundidas es denominado corrosión catastrófica.

Simultáneamente se desarrollan múltiples mecanismos de ataque, sirviendo la Figura 5 como esquema ilustrativo del complejo sistema heterogéneo de reacción desarrollado entre las capas de depósitos y los tubos.

La severidad de la degradación asociada depende directamente del origen del combustible usado, según su contenido en elementos susceptibles de conformar especies de bajo punto de fusión, muy problemáticas desde el punto de vista de la corrosión. En este sentido, considerando un *potencial de degradación*, pueden identificarse los procesos que usan residuos (industriales o urbanos) como los más problemáticos, tanto

por la diversidad de elementos químicos, como por sus concentraciones relativas. Les seguirían, en sentido descendente, las unidades que operan con biomasa (p.e. de origen vegetal como en la industria papelera) y los combustibles fósiles con mayores contenidos en metales pesados. Por último se situarían las unidades alimentadas con gases derivados del petróleo como los combustibles menos problemáticos.

Esta exposición ofrece un marco general del deterioro desarrollado en las superficies recuperadoras de calor siguiendo una gradación en función de la agresividad potencial del medio efluente. Sin embargo, el rendimiento material de los tubos recuperadores está directamente relacionado con el nivel térmico del fluido portador circulante por su interior (sea agua líquida o como vapor).

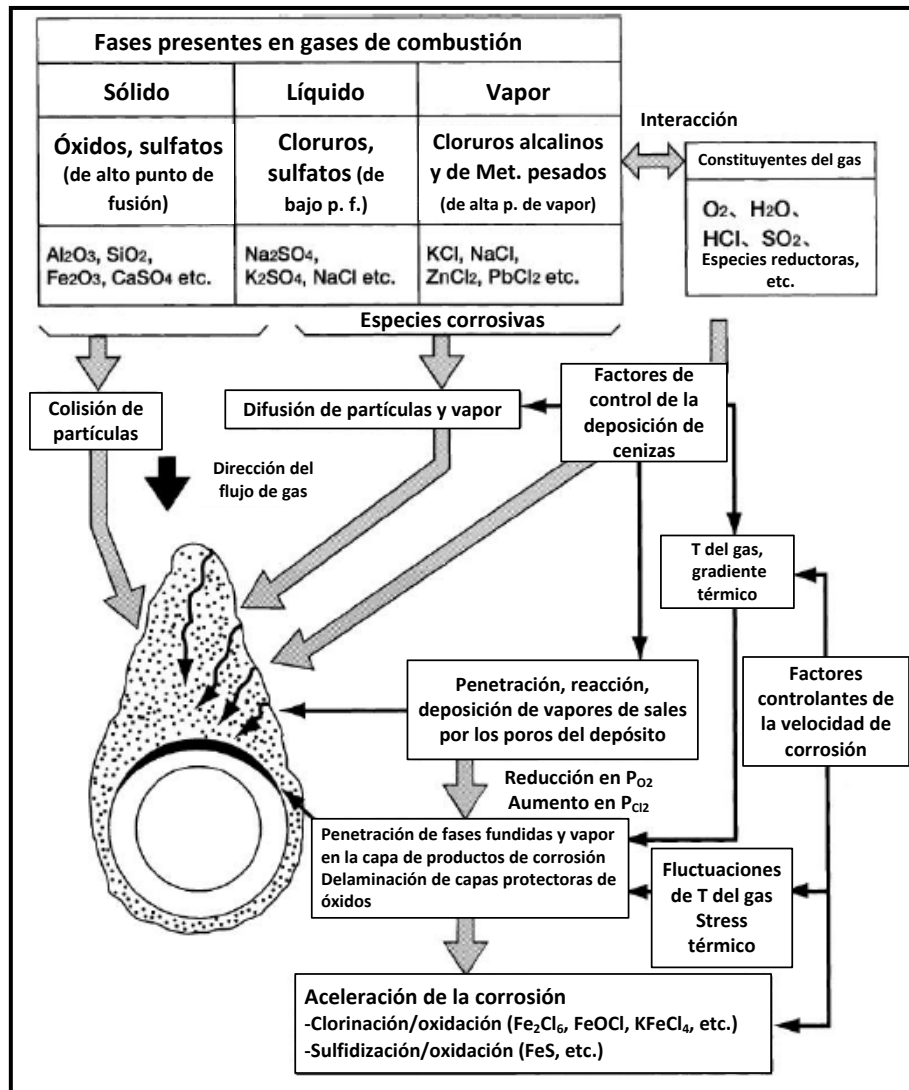


Figura 5. Esquema de la interacción de los depósitos en el lado fuego. (1)

En este sentido, la temperatura a la que se halle el sustrato metálico se correlaciona directamente con la activación térmica de las reacciones químicas que se desarrollan en

la interfase de los tubos con los depósitos. Es preciso señalar, siguiendo el esquema ofrecido en la Figura 5, que una menor temperatura del sustrato metálico de los tubos implica un incremento en la condensación de especies efluentes; si bien es cierto que es en los primeros pasos recuperadores donde se concentra dicha condensación. Por todo ello ha de trazarse una estrategia integral de diseño a fin de maximizar la recuperación energética, a la par que se relativiza en lo posible el potencial de degradación del medio al que están expuestos los sucesivos pasos.

En la Figura 6 se ofrece un esquema más detallado de los distintos mecanismos de ataque desarrollados en los tubos recuperadores de calor, diferenciados escuetamente entre aceros al C y aleaciones base Ni. Según se desarrolla la progresiva deposición de los sólidos volantes y la condensación de especies volátiles, la composición específica de la mezcla de depósito varía. Este cambio se asocia directamente además con la temperatura de los tubos, determinando en último término la velocidad global de corrosión de los materiales. En la Figura 7, específica de centrales de carbón, se correlaciona la intensidad de la corrosión con la composición de los depósitos hallados a lo largo del denominado *tren* convectivo de cambiadores de calor.

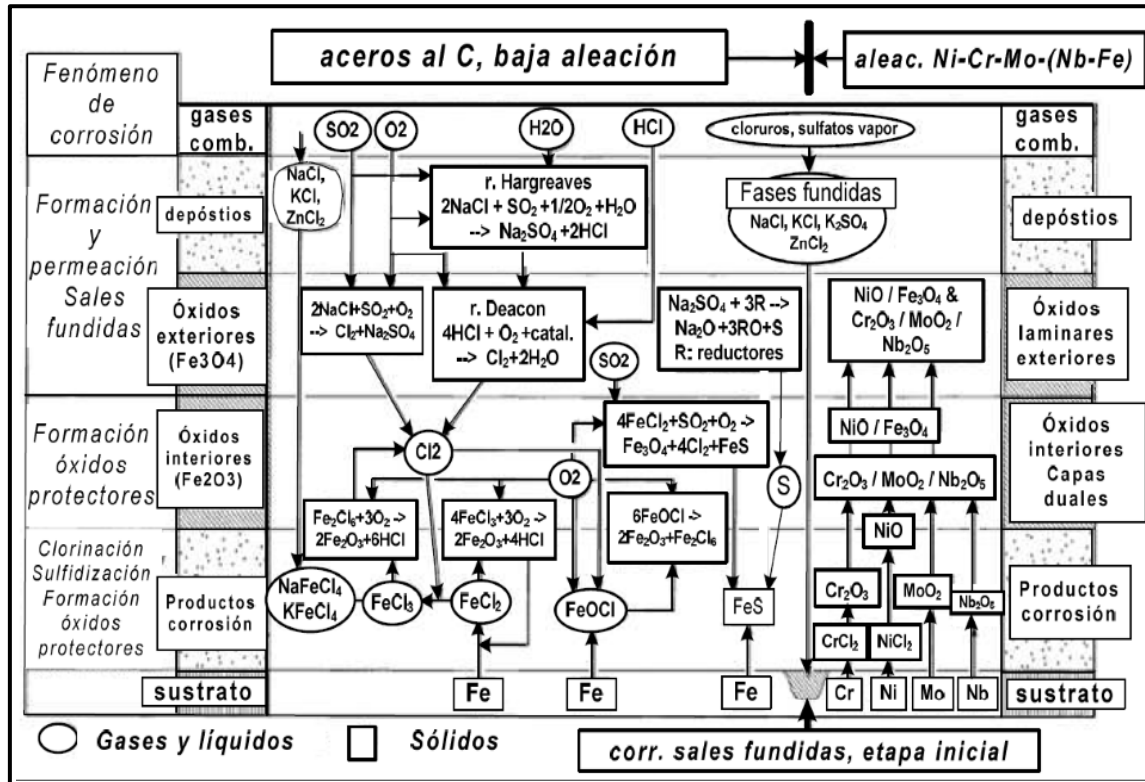


Figura 6. Esquema global de la corrosión en el lado fuego.(1)

Sobre estos materiales se solapan diversos mecanismos de corrosión (oxidación, clorinación, sulfidación, oxiclорinación u oxidación activada, etc.) concurrentes a los distintos fenómenos de degradación ya apuntados; completando así la composición de lugar en cuanto al deterioro que sufren los materiales usados en los elementos más críticos de las unidades integradas horno-caldera.

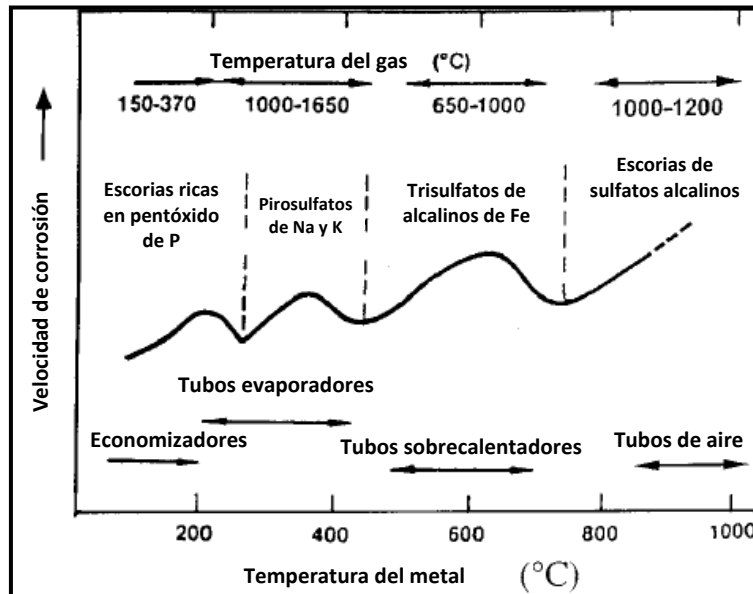


Figura 7. Relación entre la velocidad de corrosión y la composición de los depósitos salinos en tubos recuperadores de calor en centrales térmicas de carbón. (2)

2.2.3. Durabilidad de materiales

Visto todo lo anterior, el concepto de durabilidad se puede entender como la resistencia prolongada en el tiempo frente al conjunto de fenómenos de degradación, en muchos aspectos sinérgicos, a los que están expuestos los materiales bajo sus condiciones de servicio. Dicha resistencia global se halla íntimamente ligada a aspectos composicionales y microestructurales, así como a la propia historia térmica del procesado de las piezas, su conformado y acabado superficial. Estos aspectos fundamentales determinan las propiedades físicas, mecánicas y químicas de los materiales, confiriéndoles en última instancia su resistencia al deterioro.

En este apartado se realiza una aproximación a qué aspectos de la interacción entre los materiales, el medio agresivo y las condiciones de servicio determinan su durabilidad final. Posteriormente estos aspectos servirán para fundamentar el concepto de protección de materiales, clave para luego exponer, de forma sucinta y generalista, las alternativas y métodos existentes para mejorar la durabilidad de los materiales en servicio.

En primer lugar, cabe señalar de forma clara que dentro de la degradación, la componente de la corrosión química no es un proceso de equilibrio. Esto es clave pues ayuda a fijar una referencia clara sobre qué aspectos pueden ser abordados de forma eficaz para mejorar la resistencia a la corrosión. Si bien esta exposición se circunscribe a la corrosión de los materiales metálicos de interés (tubos recuperadores de calor), las relaciones manejadas sirven, de forma prácticamente análoga, a otros sistemas materiales.

La corrosión química no puede ser entendida como un proceso de equilibrio esencialmente porque evoluciona de forma continua y no siempre monótona. Dejando a un lado que la realidad industrial sigue secuencias cíclicas de operación, alterando repetidas veces los parámetros de Proceso, el medio agresivo presenta una reactividad dispar según se desarrolla la corrosión de un material dado. De tal modo se consolida, a lo largo de la sección transversal del material afectado, una sucesión de mecanismos de reacción íntimamente interrelacionados; cada uno condicionado por sus respectivas etapas de reacción y transporte de especies a través de las diversas fases en interacción.

La problemática práctica de la corrosión se relaciona con la pérdida de funcionalidad de los materiales corroídos. De tal forma, las piezas dispuestas para cumplir una función operativa dada (por ejemplo: carga estructural, separación física de medios de proceso, transferencia de calor, etc.) pierden su función al darse una reducción de las dimensiones y propiedades de diseño iniciales. Esta pérdida resulta más preocupante cuando es localizada en un tramo o sección concreta del material afectado, acelerando así su pérdida de funcionalidad. En este sentido, cuando se desarrolla un ataque corrosivo de forma localizada se determina que el material afectado no se halla efectivamente protegido frente a ese medio. Dicho de otro modo, que un material sufra un ataque corrosivo homogéneo en su superficie resulta ser la base para una adecuada resistencia a la corrosión.

El complejo esquema de reacción mostrado en la Figura 6 puede servir de ejemplo para continuar estableciendo el contexto de la resistencia a la corrosión. Como todo proceso químico, su evolución depende directamente de la interacción de las especies en cuestión. En un sistema heterogéneo polifásico dicha interacción se complica por la diversidad de interfases involucradas en el transporte de especies, puesto que es en éstas donde se concentra la resistencia a la difusión.

En el contexto del servicio a alta temperatura, las reacciones de corrosión se ven aceleradas cinéticamente en su etapa de reacción por la relación exponencial (ecuación de Arrhenius) entre su constante cinética y la temperatura de reacción. En este sentido, la entalpía de reacción de las reacciones de corrosión, como por ejemplo las de oxidación, es menor que cero, definiéndose pues como exotérmicas. La liberación de esta energía de reacción conlleva el calentamiento de los productos de reacción y, en último término, del entorno de reacción, particularmente reactivos, correspondientes tanto al material siendo corroído como a las especies corrosivas del medio de Proceso. De tal modo, al aumentar la energía de los reactivos, el propio proceso de corrosión induce la aceleración cinética de su etapa de reacción, al aumentar la temperatura local en el frente de avance de la corrosión.

En paralelo a este efecto, el avance del proceso de corrosión requiere el transporte efectivo de reactivos del medio de ataque a la interfase con el material inalterado. Ello supone la difusión de especies a través de sucesivas capas de materia, tanto de fluido (en la interfase externa, incluida la capa límite Knudsen) como de sólidos (productos de corrosión acumulados). El transporte efectivo requiere, pues, de una serie de etapas de difusión homogénea y heterogénea, que condiciona críticamente el avance del proceso de corrosión, pudiendo llegar a hablarse de un control difusional del mismo.

Por ello, si bien la componente térmica de la corrosión (asociada a la cinética de la etapa de reacción) resulta ineludible, sí puede plantearse un cierto control de la corrosión incidiendo en la componente difusional, esto es, estableciendo el transporte de reactivos como etapa limitante del proceso global. En esencia, la clave de dicho control (relativo) se centra en que las capas de productos de corrosión contribuyan críticamente a ralentizar el transporte especies agresivas, estableciendo una efectiva barrera difusional.

Para lograr dicho aislamiento del sustrato, la capa de productos de corrosión no ha de ofrecer vías preferentes para la penetración o difusión de especies del medio agresivo. Ello se traduce en lograr desarrollar una capa densa, homogénea, con una baja densidad de defectos, y coherente, con una elevada adhesión con el sustrato metálico. Estos aspectos resultan claves si se tiene en cuenta la realidad operativa de los tubos recuperadores de calor, expuesta en las Figuras 5, 6 y 7. Dicha realidad está marcada primeramente por los ciclos térmicos. El sustrato metálico, los distintos productos de corrosión (sulfuros, óxidos, etc.) y sus diversos tipos estructurales, presentan distintos

volúmenes de red (relación Pilling-Bedworth), además de coeficientes de dilatación o expansión térmica dispares. La anisotropía en estas propiedades implica la acumulación de tensiones, tendentes a concentrarse en las irregularidades de las sucesivas capas.

Siguiendo la frecuencia operativa de las instalaciones (variabilidad en el poder calorífico del combustible, limpieza de depósitos y paradas por mantenimiento), los ciclos térmicos inducen gradientes tensionales que culminan en grietas. Éstas suponen una vía rápida preferente para la penetración de especies agresivas, localizando el ataque en las áreas expuestas de sustrato subyacente. Al ir avanzando la corrosión, las capas de productos de corrosión más internas contribuyen a distorsionar la red tensional de las capas adyacentes y superiores, acelerando su deterioro.

Unido a todo ello, la geometría cilíndrica de los tubos impone además una distribución dispar de los esfuerzos tensionales y de contracción asociados a los ciclos térmicos entre el sustrato metálico y los productos de corrosión. De este modo se favorece aún más al agrietamiento extensivo, conduciendo al desarrollo del conjunto de fenómenos de delaminación y desprendimiento de capas (*flaking, spalling, swelling...*) que terminan de exponer más sustrato al medio agresivo, continuando y localizando aún más el ataque. Estos fenómenos son inherentes a la corrosión a alta temperatura con ciclos térmicos. La concurrencia además de factores como la erosión y las sales fundidas (capaces de disolver preferentemente ciertos productos de corrosión, *fluxing*), no hacen sino contribuir al deterioro exacerbado de los materiales en cuestión.

Por todo ello, lo que condiciona en último término la resistencia a la corrosión de un sistema material dado (sustrato + productos de corrosión) son las heterogeneidades composicionales y, consecuentemente, de sus características físicas, mecánicas y químicas. Es, pues, la severidad del gradiente conjunto de dichas propiedades lo que determina la coherencia del sistema protector.

2.2.4. Protección de materiales: recubrimientos de interés

Los materiales de interés en esta investigación de Tesis corresponden a las superficies recuperadoras de calor en centrales térmicas. Estos elementos están expuestos a dos medios agresivos simultáneamente, el del denominado *lado agua* (vapor y agua líquida) y el del *lado fuego* (flujo efluente de la cámara de combustión). Los sustratos metálicos empleados en los tubos permiten desarrollar en el lado agua una capa de óxidos

(productos de corrosión) como la magnetita (Fe_3O_4). Estos óxidos establecen un sistema bicapa, siendo la capa interior densa y la externa más porosa. Gracias a la estabilidad de la capa interna, actuando como una barrera difusional efectiva, el proceso de corrosión en el lado agua se halla en buena medida resuelto desde el punto de vista material en todos los elementos recuperadores del circuito agua-vapor. Es, por tanto, el lado fuego el que centra el interés desde el punto de vista del mantenimiento y la ingeniería de superficies, suponiendo un reto en cuanto a la corrosión.

Dicho reto se relaciona en último término con los costes de las instalaciones, tanto los operativos como los de construcción. En este sentido, un enfoque inmediato pasaría por cambiar los tubos usando sustratos ricos en aleantes más resistentes a la corrosión como el Cr o Ni (tendientes a desarrollar capas de productos de corrosión de carácter más protector). Sin embargo, existe la posibilidad intermedia de aplicar a los sustratos convencionales una capa exterior con especies o elementos que permitan mejorar el servicio bajo las extremas condiciones de operación de los tubos recuperadores. Estas capas o recubrimientos protectores presentan distintos tipos, diferenciados según la interacción física desarrollada con el sustrato; presentando distintas alternativas según los métodos de aplicación usados.

La división básica relaciona cómo se desarrolla la unión del recubrimiento protector al sustrato. En primer lugar, los revestimientos (*overlay coatings*), en los que la materia del recubrimiento interacciona con la interfase del sustrato fusionándose parcialmente para su adhesión, pero manteniendo una composición nominal independiente de los sustratos (3). Las variantes de revestimientos usadas incluyen el plaqueado (*cladding*, como el mostrado en la Figura 8), la pulverización térmica (*thermal spraying*), la electrodeposición (*electroless plating*), y los diversos métodos de deposición física en fase vapor (PVD: *physical vapour deposition*), por ejemplo: la pulverización catódica (*sputtering*), la deposición por arco catódico (*cathodic arc deposition*) o la deposición evaporativa (*evaporative deposition*).

En segundo lugar, los recubrimientos de difusión, basados en último término en la interdifusión de los aleantes respectivos de la fase sustrato y los de una precapa. Ésta puede ser aplicada por múltiples métodos, incluyendo reacciones químicas o de conversión de determinados precursores, por ejemplo: *electroless plating*, la inmersión en fundido (*hot dipping*), la deposición química en fase vapor (CVD: *chemical vapor*

deposition), la aplicación de polvos como aglomerados para cementación (*pack-cementation*) o bien como suspensiones acuosas de sólidos pulverulentos (*powder slurries*). (4)

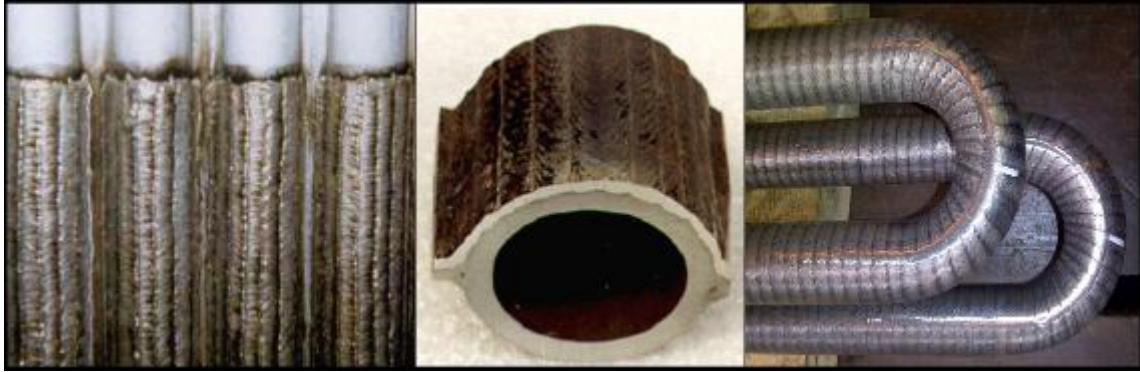


Figura 8. Ejemplos de revestimientos metálicos tipo cladding sobre tubos cambiadores, incluido detalle de sección transversal.

Los recubrimientos protectores aplicables presentan cada uno un balance específico respecto a sus distintos requerimientos técnicos, así como del sistema de propiedades finales. La selección de un sistema de aplicación, como la propia composición del sistema material resultante, depende en última instancia de factores clave como la temperatura de servicio, la geometría, extensión y localización del área a tratar (incluyendo la posibilidad de hacerlo *in situ*) o el coste global último, entre otros factores. De tal modo, la complejidad de la selección de un sistema protector específico no resulta de fácil resolución, explicando además la escasez de fuentes bibliográficas que correlacionen detalladamente las ventajas e inconvenientes comparativos de cada método y tipo de recubrimiento protector. Existen, sin embargo, interesantes aproximaciones comparativas (5, 6) que abordan la cuestión, incorporando una detallada revisión tanto de métodos de aplicación, combinaciones materiales, así como de rendimientos en servicio de los recubrimientos, tanto en atmósferas simuladas en laboratorio como en instalaciones industriales.

De cara a capítulos posteriores, sí cabe hacer en este apartado una breve exposición sobre dos técnicas de deposición de interés. Ambas técnicas han sido empleadas por proveedores externos (INTA: Instituto Nacional de Técnicas Aeroespaciales, y AIN: Asociación de la Industria Navarra) para la obtención de recubrimientos, siendo tratados por láser en el marco de la investigación de Tesis. En primer lugar se contó con recubrimientos por difusión obtenidos mediante suspensión acuosa de sólidos

pulverulentos (*powder slurry*). En segundo lugar, con revestimientos por pulverización catódica (*sputtering*), en su variante por magnetrón.

El uso de *slurries* supone una alternativa de fabricación de recubrimientos de muy bajo coste material y fácil aplicación, permitiendo obtener capas con una buena adherencia al sustrato y relativamente baja densidad. Además presentan una alta temperatura de fusión y conductividad térmica, alta resistencia a la abrasión y la corrosión; permitiendo incluso una interesante reparabilidad de áreas dañadas (7), superior a otras técnicas.

Este tipo de recubrimiento difusional se obtienen mediante la aplicación a la superficie del sustrato de una suspensión de partículas cerámicas o metálicas en un sistema solvente-antiaglomerante. Tras el secado de la fase líquida se procede al curado térmico desarrollando, en el caso de partículas metálicas, la interdifusión con el sustrato y consolidando la capa de recubrimiento final. En la Figura 9 se muestran varios ejemplos de aplicación de *slurries* mediante *spray* a gran escala, en este caso a álabes de turbina, entre otros componentes.



Figura 9. Ejemplos de aplicación industrial de recubrimiento tipo slurry.

En el caso de los recubrimientos por PVD tipo pulverización catódica (*sputtering*) la deposición se desarrolla en una cámara con una atmósfera de gases inertes como Ar o Xe. En un extremo se sitúa el material a ser recubierto y en el otro el material que ha de ser depositado (denominado blanco), estableciendo entre ambas partes un intenso campo eléctrico capaz de generar un plasma entre ambas superficies. Los iones generados (Ar^+ , por ejemplo) son proyectados al blanco, desarrollando la interacción con los átomos superficiales del sólido.

Dicha interacción produce la sublimación de éstos últimos, siendo proyectados parcialmente sobre el material a recubrir, en el otro extremo del campo eléctrico. El proceso final de deposición es similar a todas las técnicas de PVD y el espesor

dependerá de las características de movimiento de las piezas en el reactor o cámara y del tiempo de recubrimiento (8). En la Figura 10 se ofrece un esquema ilustrativo de este proceso de deposición.

Este método permite desarrollar un flujo hasta la muestra a recubrir de átomos sin fusión parcial, lo que ofrece ventajas críticas en la calidad final del recubrimiento y de su acabado. Las capas obtenidas resultan muy homogéneas, de morfología y composición constante, además de posibilitar la deposición de materiales exóticos, cerámicos, no conductores, etc. Para mejorar la velocidad de crecimiento de las capas depositas se han venido aplicando múltiples mejoras, volviendo esta vía de fabricación más interesante para su aplicación industrial. Este es el caso de la pulverización catódica por magnetrón (*magnetron sputtering*), en la que el bombardeo de iones es amplificado y densificado mediante campos magnéticos estratégicamente diseñados sobre la diana, mejorando la eficiencia global del proceso de deposición.

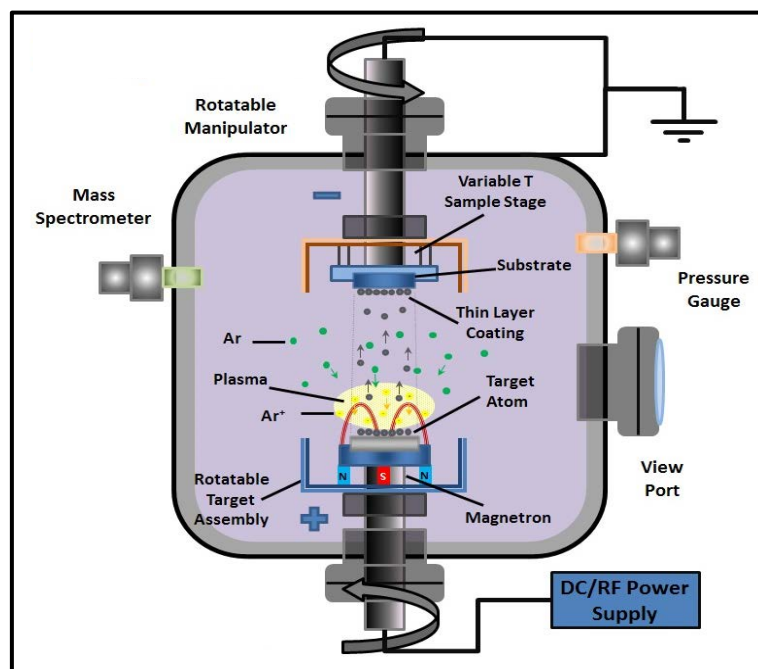


Figura 10. Esquema de una cámara de deposición mediante *magnetron sputtering*.

2.2.5. Contexto estratégico del sector energético

Si bien la Ingeniería de Materiales ha de optimizar el diseño de materiales (su selección, disposición de estructuras, unión de piezas, etc.) a fin de lograr una combinación óptima de factores operativos (costes globales, dificultad de montaje y mantenimiento, espacio, etc.); la Ingeniería de Superficies ha de incorporar un profundo conocimiento del

rendimiento operativo de los sistemas materiales preexistentes a fin de poder plantear vías de protección.

Esto resulta de suma importancia si se tiene en cuenta el marco global de los Procesos industriales de producción eléctrica, marcados por un incremento constante de los requerimientos de eficiencia global. Este incremento exige elevar la eficacia de la recuperación de calor, transfiriendo esta energía al bloque de turbinas generadoras en forma de vapor con mayores parámetros energéticos, esto es, temperatura y presión (T y P, respectivamente). Este aumento condiciona múltiples aspectos de la operatividad de las unidades integradas-horno caldera, debiendo en última instancia adaptar las instalaciones a las nuevas necesidades operativas fijadas.

La adaptación a requerimientos energéticos más exigentes supone de entrada cambios en las rutinas de operación, con las implicaciones implícitas ya apuntadas anteriormente desde el punto de vista del servicio y durabilidad de los sistemas materiales. Consecuentemente se impone replantear los programas de mantenimiento, complicando un equilibrio complejo ya de por sí, particularmente para las primeras generaciones de diseños de Proceso.

En este sentido, las instalaciones más antiguas, a fin de operar produciendo vapor de mayor cota térmica (T y P) han de plantearse cómo afrontar condiciones de servicio más severas o exigentes para los elementos más críticos, como los recuperadores de calor o determinados componentes internos del bloque de turbinas. Las aproximaciones a esta cuestión resultan complejas, al requerir minimizar los tiempos de parada ante eventuales cambios en el sistema material, a la par que incorporar un nuevo elemento operativo a equilibrar: los costes directos asociados y el ahorro en mantenimiento.

De tal forma, aparentemente se compensaría una mayor inversión de construcción o sustitución con un menor coste de mantenimiento. Sin embargo, esta lógica choca con la realidad de la *inercia* operativa de las instalaciones ya existentes, además de otros aspectos clave como la reparabilidad de los materiales o la propia soldabilidad de las nuevas aleaciones, condicionando la extensión de su implantación. Por tanto, la sustitución integral por materiales más resistentes a la degradación puede acarrear contratiempos operativos significativos que complican aún más la que puede entenderse como gestión de la corrosión.

La aplicación de un recubrimiento protector resulta una alternativa atractiva al suponer no solo un menor coste directo sino también e indirecto, como el asociado a los tiempos muertos de instalación y puesta a punto. Para instalaciones ya amortizadas o al final de su vida útil la decisión de aplicar un sistema protector resulta aún más crítica, siendo éste el caso de los diseños de Proceso menos modernos, de menor eficiencia energética. Las instalaciones algo más modernas, aún por amortizar y de diseños energéticos más eficientes, cuentan con sistemas materiales ligeramente más resistentes, con cambios en la composición de los distintos elementos recuperadores.

Son estas instalaciones las que potencialmente tienen más factible la incorporación de sistemas protectores, ampliando la vida útil proyectada. Especialmente en estos casos, una cota de eficiencia energética superior compensaría la inversión directa derivada de la aplicación de recubrimientos protectores, ayudando además a flexibilizar los programas de mantenimiento y parada programada de las instalaciones.

El sistema protector considerado en esta investigación de Tesis tiene aplicación en el sector desde hace varias décadas. Es precisamente en el contexto anterior, frente a los diseños más modernos y eficientes, en el que la presente investigación de Tesis tiene aplicación inmediata. Mediante un tratamiento térmico con láser se ofrecería a instalaciones existentes una vía de mejora de recubrimientos ya aplicados o cuya instalación se ha descartado en las presentes condiciones de servicio (sin aumentar el nivel energético del vapor, elevando la severidad de la degradación). Esta alternativa resulta tangible para instalaciones cercanas al umbral de competitividad mínima del sector en términos de eficiencia energética.

Además de este enfoque inmediato, esta investigación de Tesis supone una vía para aplicar la técnica láser, en estas mismas instalaciones, a otros sistemas protectores usados, por ejemplo, en los elementos recuperadores de calor más críticos como son los sobrecalentadores. La versatilidad de la equipación láser moderna permite su aplicación *in situ* (o *ex situ* cuanto menos) a buena parte de los elementos susceptibles de ser tratados, resultando una alternativa factible desde el punto de vista técnico.

2.3. SISTEMA MATERIAL A ESTUDIO

En este apartado se procederá a realizar una revisión del sistema material a estudio. En primer lugar se hará una exposición de las características y propiedades de interés,

seguido de una relación de las vías de obtención o fabricación. Por último se abordarán las aplicaciones industriales del sistema material en cuestión.

2.3.1. Definición del sistema material

El sistema material a estudio está conformado por aluminuros de Fe sobre un sustrato de metálico. Dicho sustrato es un acero de media aleación tipo ferrítico-martensítico (ASTM A335/ASME SA335 grado P92). Este acero fue desarrollado en la década de 1980 por la compañía japonesa NipponSteels (9, 10) bajo la designación NF616, siendo empleada industrialmente desde la década de 1990, sustituyendo al grado P91. Ambos aceros tienen amplio uso en la industria energética en diversas aplicaciones (6, 11, 12). En la Figura 11 se muestra la evolución de los materiales usados en calderería de centrales energéticas en función de la resistencia a la fluencia en caliente (*creep*), indicándose la situación relativa del sustrato de interés, P92, con un 25% más de resistencia al *creep* que su predecesor, P91.

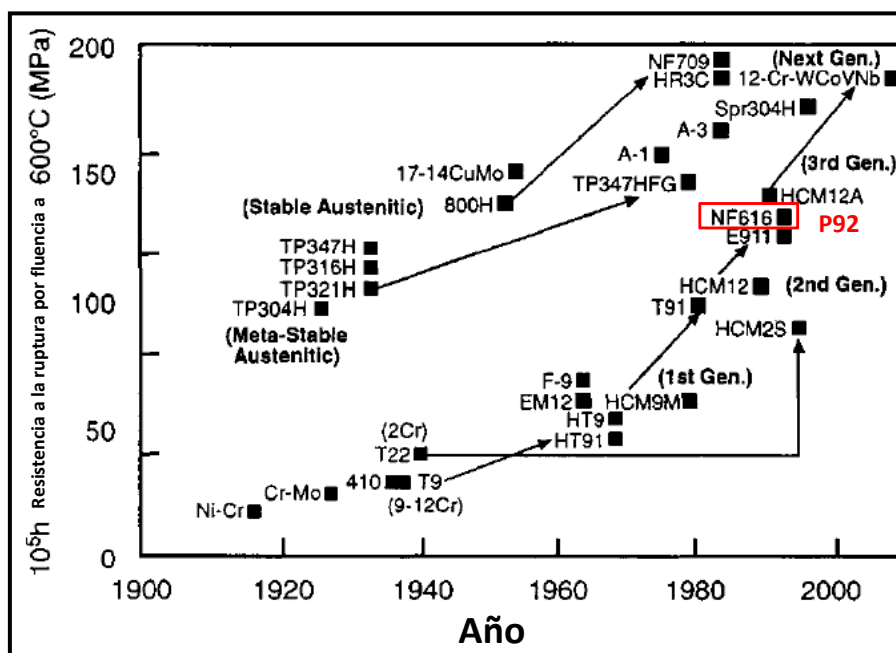


Figura 11. Evolución de los materiales en relación a la resistencia a la fluencia en caliente.(10)

El desarrollo de estos materiales, particularmente en el caso de los aceros ferríticos, sigue la pauta de modificación de sus aleantes mostrada en la Tabla 1, detallada bibliográficamente (10, 13). La temperatura máxima de uso se corresponde con la del vapor circulante, asumiendo un perfil de temperatura prácticamente plano. Los valores mostrados corresponderían pues a tubos recalentadores y sobrecalentadores.

En la Tabla 2 se recoge la composición elemental del sustrato de interés. Dicha composición guarda una íntima relación con la microestructura del sustrato en relación a la estabilidad microestructural en servicio a alta temperatura. De tal forma, la mejora en la resistencia a la fluencia en caliente se asocia a diversos aspectos tales como: la alta densidad de dislocaciones y su anclaje intragranular a defectos asociados a elementos endurecedores por disolución sólida (Cr, Mo y W), la dispersión fina de precipitados de carburos y carbonitruros de Cr, Fe, Mo, V, Nb o W en los bordes de grano, además de las condiciones de poligonización granular o de la formación de intermetálicos como, p.e., las fases de Laves. (9)

Tabla 1. Evolución de los aleantes de interés en aceros ferríticos en relación a la resistencia a la fluencia en caliente. (13)

Generación	Año	Modificación de aleación	Resistencia a la ruptura por fluencia a 600 °C, 10 ⁵ horas (Mpa)	Ejemplos de aleación	Máxima temperatura de uso (°C)
1	1960-70	Adiciones de Mo o Nb, V a aceros tipo 12Cr o 9CrMo	60	EM12, HCM9M, HT9, Tempaloy F9, HT91	565
2	1970-85	Optimización de C, Nb y V	100	HCM12, T91, HCM2S	593
3	1985-95	Sustitución parcial de W por Mo	140	P-92, P-122, P-911 (NF616, HCM12A)	620
4	Emergente	Incremento de W y adición de Co	180	NF12, SAVE12	650

Tabla 2. Rango de composición elemental del sustrato P92. (14, 15)

Elemento	% en peso
C	0.07-0.13
Si	0-0.5
Mn	0.3-0.6
P	0-0.02
S	0-0.01
Cr	8.5-9.5
Mo	0.3-0.6
W	1.5-2
V	0.15-0.25
Nb	0.04-0.09
B	0.001-0.006
N	0.03-0.07
Ni	0-0.4
Al	0-0.04
Fe	balance

Además del sustrato de acero P92, la otra fase constitutiva del sistema material a estudio corresponde a los aluminuros de Fe. Esta familia de especies son intermetálicos,

presentando éstos una composición estequiométrica generalmente fija, con una estructura cristalina distinta a las respectivas fases puras en las que los átomos ocupan posiciones determinadas y no aleatorias como en las disoluciones sólidas; y que mantienen un ordenamiento de largo alcance, incluso a temperaturas próximas a su punto de fusión, aspecto de particular interés en aplicaciones a alta temperatura.(16)

Este tipo de fases tienen tendencia a formarse cuando existe cierto grado de diferencia en la electronegatividad de los átomos que las constituyen, presentando por ello cierto grado de enlace iónico en sus uniones. Esto explica en parte las propiedades mecánicas que presentan, relativamente parecidas a los cerámicos. Su relativamente baja densidad, alto punto de ebullición y alta resistencia específica hace a estos sistemas intermetálicos atractivos para su uso en aplicaciones energéticas y, particularmente, en la industria aeroespacial. (16-19)

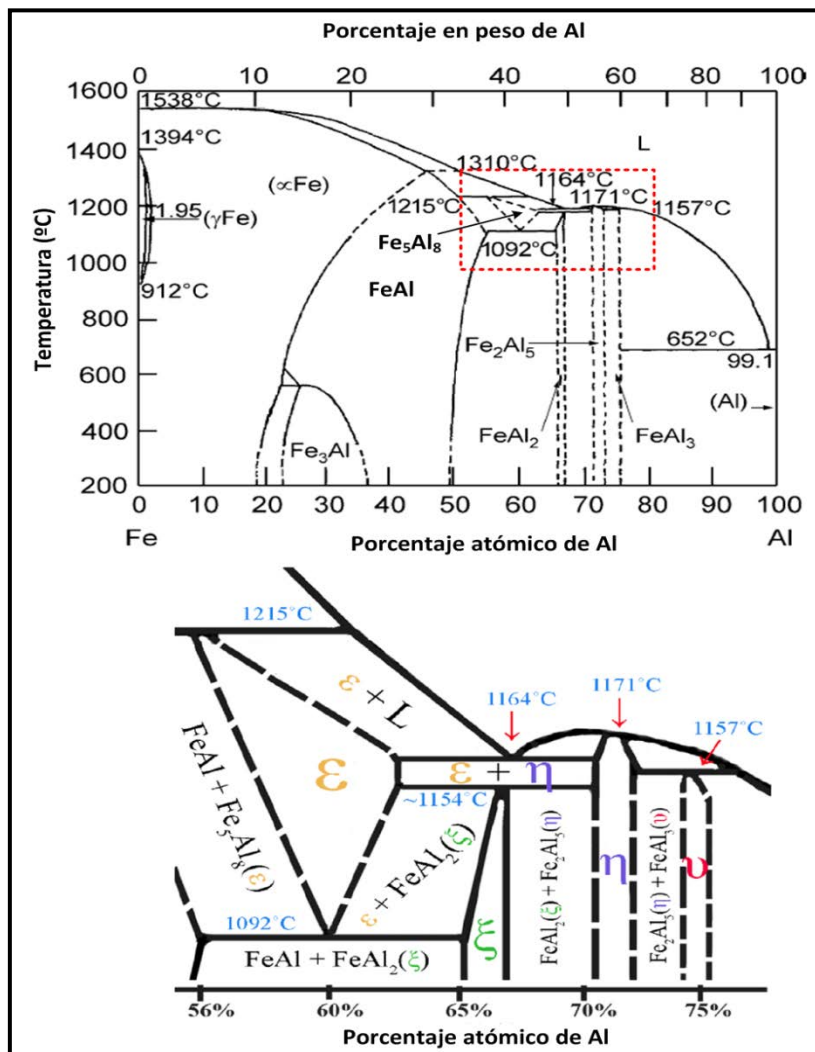


Figura 12. Diagramas de Fases Fe-Al. Composición de (20, 21).

En la Figura 12 se muestra una composición del diagrama de fases del sistema Fe-Al, incluyendo una ampliación en la que se detalla una de las regiones de interés por su complejidad. En total, el sistema Fe-Al presenta hasta 6 intermetálicos distintos, particularmente concentrados en el tramo de composición atómica de Al entre el 60 y el 75% aproximadamente. Antes de avanzar en el siguiente apartado las propiedades de interés de los intermetálicos Fe-Al a estudio, cabe antes completar la definición del contexto material de los intermetálicos, sea como recubrimientos o como elementos estructurales.

El desarrollo de intermetálicos (caso, p. e., de Fe-Al, Ni-Al o Ti-Al) como componentes estructurales se orienta particularmente a alcanzar equilibrios de propiedades a caballo entre los de las superaleaciones base Ni o Co y los de los sistemas cerámicos avanzados. Este desarrollo presenta especial énfasis en el campo de las turbinas, particularmente aeroespaciales, además de las empleadas en centrales energéticas.

Sin embargo, no siempre es posible alcanzar un equilibrio óptimo entre las propiedades mecánicas y de resistencia al entorno de operación o Proceso. Así, si bien los aluminuros de Fe presentan una excelente resistencia a la oxidación y a la corrosión en medios extremos (p.e. en presencia de sales), adolecen de una resistencia mecánica relativamente baja. Igualmente, en el caso de Ti-Al, pues si bien ofrecen una mayor resistencia específica que las superaleaciones convencionales base Ni, haciéndolas atractivas para su uso aeroespacial, presentan sin embargo una resistencia a la oxidación inferior a la deseable. (16, 292)

Otros intermetálicos de amplio uso son los derivados del sistema Ni-Al (Ni_3Al , NiAl), particularmente en aplicaciones de alta exigencia, como en turbinas de diverso tipo, particularmente con adiciones de terceros elementos como Ta y Nb (293). Por otra parte, el sistema Fe-Si presenta una amplia aplicación para la contención de atmósferas ácidas, incorporando elementos como el Cr para potenciar la resistencia a la oxidación del óxido de Si (292, 293).

El campo de estudio en la mejora de los intermetálicos estructurales es amplio, pero la trascendencia de dicha mejora se ve incrementada, si cabe, en su aplicación como recubrimiento protector, debiendo preservar en el tiempo la integridad o coherencia con el sustrato. En línea con la aplicación de intermetálicos como recubrimientos protectores

de componentes base Fe, caso de los tubos cambiadores de calor descritos anteriormente, la aplicación de los siliciuros de Fe resulta bastante limitada. En este sentido, las composiciones comerciales disponibles se ven limitadas en torno al 15% en peso de Si, correspondiendo a una única fase intermetálica, Fe_3Si , con un margen estrecho de estabilidad (entre el 10 y el 25 %, aproximadamente). En el caso del resto de intermetálicos del sistema Fe-Si (FeSi y FeSi_2) el margen de estabilidad resulta ser aún más limitado (1-3 %), haciéndolos inapropiados para su uso como sistema protector.

Las alternativas de intermetálicos protectores para aceros pasan por el uso de Al. Si bien tanto el Si como el Al son elementos relativamente baratos, y en ambos casos sus óxidos resultan significativamente estables, la variedad y el rango de estabilidad composicional de sus respectivos intermetálicos con Fe resultan muy dispares. El sistema Fe-Al (Figura 12) ofrece mayor flexibilidad en cuanto a la posibilidades de desarrollo de sistemas protectores, pudiendo incluso abordar cambios en la especiación a lo largo del espesor, de cara a adaptar el comportamiento termomecánico del sistema protector al sustrato.

En relación con lo apuntado al respecto del rango de estabilidad composicional en el uso de Fe_3Si como sistema protector frente a la oxidación, ha de señalarse un aspecto definitivo al respecto de su descarte como alternativa viable. Dado que el contenido mínimo de Si para desarrollar una capa continua de SiO_2 se halla en el rango 10-12% en peso (294), el estrecho margen de estabilidad composicional del Fe_3Si implicaría necesariamente aplicar altos espesores de capa protectora para mantener (mediante el flujo de Si de reposición desde el interior) el carácter protector durante tiempos prolongados. Por ello, un sistema protector conformado por una única fase como reserva (Fe_3Si) resulta significativamente vulnerable al desarrollo de gradientes termomecánicos críticos (*spalling*) a lo largo de la capa, particularmente en superficies recuperadoras de calor.

Esta limitación del sistema Fe-Si como recubrimiento protector frente a la oxidación ha sido parcialmente encarado con la incorporación del Al sobre la base de sistemas ternarios Fe-Al-Si (295, 296). En éstos la protección deviene del desarrollo paralelo de capas de óxido de Al y Si, conformando incluso desarrollos de interés como la mullita (296). Sin embargo, en última instancia, este enfoque alternativo mediante mezclas ternarias de intermetálicos no termina de resolver la problemática señalada de la

desestabilización del Fe_3Si en el sistema Fe-Si, desplazando por ello ineludiblemente el peso de la prolongación del carácter protector hacia el par Fe-Al, con la consolidación de alúmina como barrera efectiva fundamental.

2.3.2. Propiedades de interés de los aluminuros de Fe

Si bien el sustrato metálico ofrece una base aceptable de combinación de propiedades termomecánicas, su servicio en atmósferas de vapor adolece de la proyección deseable en términos de resistencia a la corrosión de cara a su aplicación en Procesos más exigentes desde el punto de vista material, como puede ser en instalaciones con vapor supercrítico, tanto para su uso en calderería como en componentes de turbina (10, 22). Así mismo, su aplicación a secciones de mayor carga térmica en diseños convencionales requiere maximizar su rendimiento frente a la degradación no ya del *lado agua* (en el conjunto del circuito agua-vapor, bloque de turbinas incluido), sino del *lado fuego* en el *tren* de superficies recuperadoras de calor, con una atmósfera mucho más agresiva (23).

Por ello, la aplicación de recubrimientos tipo aluminuro de Fe supone una alternativa atractiva, particularmente por el balance entre la mejora de la resistencia a la degradación del sistema material y el coste material de dicha alternativa (16, 24). Sin embargo, con vistas a su uso extensivo los aluminuros de Fe presentan ciertas limitaciones intrínsecas en relación a sus propiedades termomecánicas. A continuación se hará una relación de las características de mayor interés para poder establecer el marco general del rendimiento material de los aluminuros de Fe, abordando en primer lugar las propiedades mecánicas más críticas, posteriormente su resistencia a la degradación y finalmente otros aspectos operativos asociados a su durabilidad.

El principal aspecto de interés en cuanto a las propiedades mecánicas se asocia a la baja ductilidad a temperatura ambiente de los aluminuros de Fe (25, 26) y su relación con la pérdida de resistencia mecánica por encima del rango 500-600° C (según la estequiometría) (27-45) en el rango de composición de menor contenido en Al (Fe_3Al y FeAl), lastrando la coherencia del sistema material (sustrato+aluminuros de Fe) en términos de resistencia a la fluencia en caliente (*creep*) (16, 46, 47).

La baja ductilidad a temperatura ambiente repercute negativamente especialmente durante las operaciones cíclicas de mantenimiento, complicando la aplicabilidad de estos intermetálicos (25, 31, 32, 48, 49). Esto resulta particularmente notable tanto en el

rango de composición atómica 20-35% de Al, donde se desarrolla la transición entre Fe_3Al y FeAl , como en el propio intermetálico FeAl , entre 40 y 50 % atómico % (Figura 12) (16, 30, 31, 48-56). Si bien ambas especies (Fe_3Al y FeAl) resultan más atractivas respecto al resto de intermetálicos al presentar una mayor coherencia con el sustrato metálico (en cuanto a las propiedades termomecánicas de interés), la transformación cíclica de una fase en la otra derivada en la gradual pérdida de homogeneidad del sistema protector, lastrando su vida útil.

La acotación consecuente del rango de contenido en Al más favorable se halla en la práctica, además, condicionada por la propia especiación resultante de la deposición del recubrimiento, pues éste evoluciona ("envejecimiento térmico") al desarrollarse la interdifusión de los elementos constitutivos del sistema material. Así, se tienden a desarrollar especiaciones más favorecidas por la cinética de la interdifusión (Fe_2Al_5) en vez de las especies más estables termodinámicamente (Fe_3Al) (52).

La ductilidad de los distintos intermetálicos Fe-Al se relaciona directamente con sus tipos estructurales (57), presentando distinto número de planos de deslizamiento en función del estructura cristalina que desarrollan (25, 29, 32, 57-59). Además, su servicio en atmósferas con vapor de agua induce el desarrollo del fenómeno de fragilización por hidrógeno, forma tal que la nucleación de H_2 en el seno de la matriz intermetálica (o del propio sustrato) favorece el anclaje de dislocaciones en torno a los defectos derivados de los gradientes tensionales generados (cambiando el mecanismo de ruptura de intergranular a transgranular en función de la estequiometría), y reduciendo en último término la ductilidad de los recubrimientos (16, 21, 25, 38, 39, 49, 53, 58, 60-72).

La resolución de la falta de ductilidad a temperatura ambiente se ha desarrollado en paralelo a la mejora del comportamiento termomecánico, particularmente la resistencia a la fluencia en caliente. Ambas propiedades se hayan interrelacionadas en cuanto a su optimización, debiendo desarrollarse un equilibrio a la hora de diseñar el sistema material (16, 73, 74). Son múltiples los estudios orientados a la mejora de estas propiedades interrelacionadas, orientándose mayoritariamente a la adición de aleantes y aditivos al sistema intermetálico (16, 37-39, 45, 47-50, 53-56, 58, 70, 72, 75-93). De tal forma las diversas adiciones inducen cambios bien en el afino del sistema protector (19, 28, 46, 55, 62, 64, 68, 79, 80, 89, 94-99), bien promueven el endurecimiento por precipitación (coherente o incoherente) o por disolución sólida (16, 24, 26, 30, 32, 42,

43, 51, 55, 59, 62, 73, 79, 87, 94, 98, 100-102), o bien alteran el comportamiento de las superdislocaciones al disociarlas, favoreciendo su deslizamiento e incrementando la ductilidad (20, 46, 53, 58, 62, 77, 103-105), particularmente en los aluminuros de mayor contenido en Al (16).

El conjunto de adiciones elementales desarrollado logra ampliar el rango de aplicabilidad operativa de intermetálicos, incluso presentando mejoras del orden del 250% en cuanto a la resistencia a la fractura frágil (25, 55). Sin embargo, conllevan un encarecimiento del sistema protector y reducen en buena medida su reparabilidad al asociarse un procesado térmico más complejo, requerido en el afino y dispersión de los precipitados de aleantes añadidos. Aún con estas contrapartidas, la adición de ciertos elementos permite entrar, mediante un adecuado balance, en la mejora de las propiedades globales de resistencia a la degradación, particularmente a la corrosión. De tal forma se produce un nuevo equilibrio entre efectos cruzados en términos operativos, íntimamente ligados al rendimiento económico último.

El interés de los aluminuros de Fe en términos de resistencia a la corrosión estriba esencialmente en actuar como reservas de Al de cara a la formación de una capa densa y coherente de alúmina. El desarrollo y estabilidad de esta capa resulta clave para mantener la base de su carácter protector: aislar el sustrato del medio agresivo. En este sentido, la alúmina ofrece un rendimiento protector muy significativo, siendo superior a los óxidos de Fe y sus óxidos mixtos con Cr, propios de sustratos ferríticos y austeníticos (p.e. en concurrencia oxígeno molecular, vapor de agua y especies carburizantes (49, 83)). En éstos casos se desarrolla una marcada tendencia al sobrecrecimiento de las capas de óxidos, particularmente por encima de 550 °C (106, 107).

Este fenómeno repercute en la eficiencia del transporte de calor en los tubos recuperadores de calor, con consecuencias no ya en cuanto al rendimiento energético sino en la susceptibilidad a la exfoliación o delaminación de las capas. Dicha susceptibilidad se correlaciona directamente con la agudización del gradiente del coeficiente de dilatación entre sustrato y capa de productos de corrosión, favoreciendo en último término descamación extensiva.

El rendimiento en cuanto al carácter protector de la capa de alúmina varía

significativamente en relación al medio agresivo al que está expuesto (*lado fuego y lado agua/vapor*, ver apartado **2.2.2**), además del solapamiento con fenómenos de degradación como la erosión, desarrollado en elementos internos de las turbinas de vapor (106) tanto por condensados como por sólidos delaminados.

De forma inmediata, el buen comportamiento en cuanto al carácter protector de la alúmina se relaciona directamente con su alta densidad, deviniendo en una reducida difusión de los átomos de oxígeno en el seno de la alúmina. En este sentido, en los elementos recuperadores de calor expuestos a los gases efluentes a alta temperatura, la baja difusión del oxígeno favorece la lenta formación de alúmina (particularmente por encima de los 900 °C en presencia de oxígeno y vapor de agua (108)), óxido significativamente más estable termodinámicamente que los óxidos de Cr o Fe (64, 109).

En presencia de vapor de agua los intermetálicos Fe-Al inicialmente desarrollan una capa de χ -Al₂O₃, transformándose lentamente en mayoritariamente α -Al₂O₃ a largos tiempos de exposición (18, 110, 111). En contraste, en presencia de aire, hasta unos 1000 °C se desarrolla una mezcla de α -Al₂O₃ y θ -Al₂O₃ (con un volumen de red un 15% inferior a la forma alfa (112)), mayoritaria en la forma alfa (66, 112-116). Son escasas las referencias orientadas al estudio del desarrollo y pérdida de las capas de alúmina en presencia de diversas especies agresivas (clorinantes, sulfidizantes, carburizantes...) (82, 114, 117), y menos aún las que además incluyen distintos agentes oxidantes (118) en la evaluación del carácter protector último de las capas desarrolladas.

En la Figura 13 se muestra la variación del coeficiente de difusión del oxígeno en diversos óxidos de interés. La lenta formación de la alúmina favorece su compactación al crecer la capa, aumentando la coherencia de la misma. Todo ello determina que el desarrollo de la oxidación subsuperficial, por difusión del oxígeno en la interfase del sustrato con la capa de productos de corrosión, se halla relativamente limitada, haciendo a este sistema protector menos susceptible de los fenómenos térmicos de pérdida de homogeneidad (delaminación).

El sistema de intermetálicos Fe-Al es ampliamente referido por su buena resistencia a alta temperatura tanto a la oxidación (cíclica e isoterma) (18, 19, 24, 46, 47, 53, 62, 64, 66, 75, 82, 92, 94, 100, 106, 107, 110, 113, 115, 119-132) como frente a la sulfidización

(con mejores resultados que algunas superaleaciones, particularmente de forma simultánea a distintos agentes oxidantes) (18, 19, 46, 49, 52, 64, 66, 82, 85, 94, 100, 110, 111, 114, 116, 117, 121, 122, 128-130, 133-143), y en presencia de diversas mezclas de sales fundidas (16, 48, 64, 72, 82, 110, 116, 144-148), concurrentes en el *lado fuego* de los tubos recuperadores de calor.

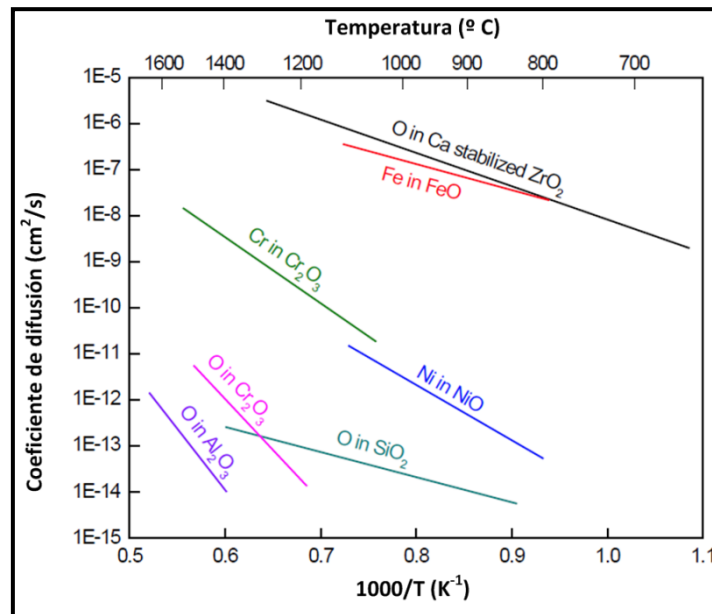


Figura 13. Coeficiente de difusión en óxidos a alta temperatura.(109)

Son varias las publicaciones orientadas al estudio de la mejora del rendimiento de la alúmina como capa protectora, abordando bien el papel del afino de los granos en relación a la difusión de aleantes hacia la interfase externa (26, 80, 127, 149-151) o bien el papel de determinados aditivos (a partir de Y, Ce, Hf o Zr, p.e.) en el desarrollo y adherencia de las capas de alúmina (25, 26, 48, 53, 64, 66, 82, 83, 85, 86, 88, 99, 112, 113, 118, 125, 127, 129, 132, 135, 139, 148-156).

Resultan particularmente de interés los estudios orientados al papel del Cr, sea como aditivo o como coaleante del sustrato (como en el caso del acero P92 considerado en esta investigación de Tesis), en relación a la formación y rendimiento de la capa de alúmina. En este sentido, el Cr juega un papel determinante en términos del comportamiento protector de la alúmina. La presencia de Cr favorece la formación de una capa de alúmina homogénea y continua partiendo de contenidos en Al menores, sea en intermetálicos Fe-Al o en disoluciones sólidas de Al en sustratos férricos. Dicho de otro modo, el Cr reduce el porcentaje de Al mínimo (entre el 8 y el 10% en peso entre

800-900 °C (116, 121, 157, 158) en presencia de oxígeno, y del 4-5% en concurrencia de vapor de agua (107, 108, 110, 152, 159)) necesario para estabilizar una capa protectora de alúmina (16, 52, 107, 118, 160), lo que contribuye a ralentizar aún más el consumo de Al de la reserva de intermetálicos Fe-Al, alargando su vida útil (159).

En este sentido, un efecto similar al del Cr (incluso con reducciones del 4% en el contenido mínimo de Al) puede lograrse con la adición a la matriz intermetálica de determinados óxidos (*oxide dispersion strengthened*, ODS), ayudando a elevar el afino del sistema protector y promoviendo la estabilización de las capas incipientes de alúmina (116, 130).

Por otro lado, el Cr presenta una difusión favorecida a alta temperatura, permitiendo su transporte hacia la interfase entre los aluminuros de Fe y la capa de alúmina en crecimiento. Dicha movilidad permite que el Cr alcance las grietas existentes o en desarrollo en la matriz de alúmina, oxidándose al exponerse al medio agresivo externo, sellando las posibles vías de penetración de agentes oxidantes (entre otros). (48, 104, 105, 161)

El conjunto de adiciones apuntadas anteriormente están orientadas a reducir lo que puede considerarse como "pérdidas externas", reduciendo el efecto degradativo derivado de fenómenos termomecánicos y de corrosión localizada. Sin embargo, es preciso enfocar además la necesidad de preservar la funcionalidad de la reserva de Al como tal de lo que podría entenderse como "pérdidas internas". A las temperaturas de servicio diseñadas, el sistema material sufre una paulatina interdifusión en la interfase del recubrimiento con el sustrato metálico de base férrica.

Para mantener un flujo estable de Al hacia la interfase externa que logre reponer las pérdidas por delaminación o exfoliación de la alúmina, es necesario minimizar dicha interdifusión. Este fenómeno supone de facto la dilución del contenido en Al en la capa de aluminuros, tendiendo a la formación de aluminuros de Fe más pobres en Al y, en última instancia, la formación de una disolución sólida de Al en la matriz férrica.

Son varios estudios los que relacionan las variaciones en la interdifusión de Fe y Al, particularmente por la inestabilidad en el tiempo de las fases intermetálicas (6, 29, 133, 162). En este sentido, cabe reseñar que el coeficiente de difusión del Al en Fe resulta ser casi 25 veces más bajo que el del Fe en Al en el rango 800-1000K (162). Si bien estos

datos son referidos a sistemas puros, sí ofrecen una aproximación al hecho de que es mayoritariamente mayor la difusión del Fe en la capa de intermetálicos Fe-Al que la del Al en la matriz férrica, resultando de todos modos en la dilución del Al en la reserva de intermetálicos. Adicionalmente, la presencia de impurezas u otros aleantes condiciona el proceso difusivo de forma clave, tanto en servicio como en la síntesis del sistema intermetálico (163).

Colateralmente a esta interdifusión tiene lugar además el denominado efecto Kirkendall, asociado a las notables diferencias en la velocidad de interdifusión de Al y Fe en matrices de aluminuros de hierro (6, 137, 162, 164-166). Este efecto implica la progresiva acumulación de vacantes en las inmediaciones de la interfase recubrimiento-sustrato, hasta el punto de consolidarse el desarrollo de microporosidades (164). Éstas suponen una significativa vía de pérdida de coherencia del sistema protector al contribuir a agudizar o concentrar los gradientes tensionales entre el sistema intermetálico y el sustrato (106, 107), facilitando la generación y propagación de grietas paralelas a la interfase, deviniendo en la pérdida extensiva de la capa de recubrimiento.

Este efecto interdifusional puede atajarse en parte gracias al papel de N en la formación de nitruros de Al precisamente en la interfase con el sustrato metálico (106, 107, 119), de forma tal que la precipitación en los bordes de grano de acículas de AlN actúa como barrera difusional (6, 159). Además del contenido en N del sustrato ferrítico del acero P92, la adición al recubrimiento, en su deposición, de cierto contenido en N supone una alternativa viable para propiciar la formación de una barrera difusional efectiva en la interfase; siempre y cuando la formación de nitruros no resulte excesiva, pudiendo afectar negativamente a la adherencia al sustrato (60, 133). Una adecuada dosificación de N permitiría, en último término, retardar la formación de las microporosidades referidas, alargando así la vida útil del sistema protector.

En paralelo a las posibilidades de alargar la vida útil del sistema protector mediante las adiciones de determinados elementos, alargando su servicio en operación, ha de considerarse además otro factor clave, fuera de las condiciones de servicio, que afecta críticamente a la integridad del sistema protector. Las operaciones de mantenimiento suponen generalmente la necesidad de proceder a diversas actuaciones que incluyen la unión por soldadura de distintos elementos estructurales y funcionales.

En este sentido, existen diversas implicaciones derivadas del efecto térmico de la

soldadura, no ya en la propia área recubierta afectada directamente, sino por las áreas circundantes, lo que se denomina Zona Afectada por Calor (ZAC, o en inglés HAZ: *heat affected zone*). Los cambios microestructurales y composicionales asociados a la zona soldada y a la ZAC, tanto en sustrato como en recubrimiento, resultan en extremo críticos de cara a preservar la homogeneidad del sistema protector, afectando además a la eficacia de las operaciones posteriores de redeposición de recubrimientos protectores.

Son varias las referencias que relacionan las diferencias en propiedades críticas como la conductividad térmica y el coeficiente de dilatación entre intermetálicos Fe-Al y diversos sustratos, tanto ferríticos como austeníticos (25, 31, 48, 85, 107, 108, 116, 133, 156, 167-170). Así, de forma inmediata la conductividad térmica del Fe resulta ser más de tres veces menor que la del Al, mientras que los intermetálicos FeAl y Fe₃Al presentan variaciones del coeficiente de dilatación lineal del orden del 40% superiores a los sustratos ferríticos.

El efecto negativo del choque térmico asociado a las soldaduras (o bien a redeposiciones vía *cladding* o revestimiento) puede reducirse parcialmente aplicando un precalentamiento in situ a las áreas a tratar/soldar, seguido de una rampa de enfriamiento de baja pendiente (48). Si bien estas consideraciones alargan y encarecen el mantenimiento, permiten mejorar lo que puede entenderse indirectamente como la del sistema protector, preservando su funcionalidad.

Paralelamente, la pobre soldabilidad del sistema Fe-Al (143) puede mejorarse con pequeñas adiciones de elementos como el B (100-200 ppm en peso) (62), con efectos beneficiosos también en relación a la ductilidad de los intermetálicos Fe-Al con contenidos en Al hasta 40% en peso (58, 69, 171); u otros elementos como el Zr o el Mo (64).

2.3.3. Obtención de recubrimientos de aluminuros de Fe

Los recubrimientos de aluminuros de Fe, como recubrimientos de tipo difusional, requieren la aplicación de una precapa de Al que posteriormente ha de procesarse térmicamente para inducir su interdifusión con el sustrato de base férrica, desarrollando así el sistema intermetálico. En este sentido las técnicas aplicadas para la deposición de la precapa de Al son muy diversas, si bien comparten obviamente la necesidad de aplicar un tratamiento térmico que promueva la interdifusión, en lo que se denomina el *curado* térmico del recubrimiento (162, 172, 173).

Son múltiples las referencias orientadas al uso de la técnica de inmersión en fundido (*hot dipping*) (52, 57, 94, 119, 124, 162, 63, 174-182), ampliamente aplicada en el estudio de uniones base Fe y base Al por soldadura en la industria automotriz y aeronáutica (176, 178). Son también varias las publicaciones orientadas al uso de suspensiones acuosas de polvos (*powder slurries*) (7, 100, 106, 107, 110, 137, 183), así como a la deposición química en vapor con, por ejemplo, reactores de lecho fluidizado (CVD-FBR: *Chemical Vapor Deposition - Fluidized Bed Reactor*), entre otras vías (31, 83, 108, 113, 133, 140, 184-193).

Además de estas técnicas, existen otras aplicables, pudiendo reseñar la vía pulvimetalúrgica, incluyendo ésta, por ejemplo, la síntesis auto-sostenida a alta temperatura (*self-propagating high-temperature synthesis*) (194), la sinterización reactiva o la cementación (*pack cementation*), empleando estas últimas distintas fuentes térmicas (láseres o lámparas de infrarrojos por arco de plasma, entre otros métodos) para el procesado y curado térmico del recubrimiento (17, 21, 64, 75, 81, 100, 137, 170, 195-204).

Otras técnicas como la familia de técnicas de *thermal-spraying* son aplicadas igualmente a la obtención de recubrimientos Fe-Al partiendo de polvos, incluyendo diversas variantes: *gas detonation spraying* (GDS), también denominada *high-velocity oxy-fuel* (HVOF) (18, 19, 85, 99, 117, 129, 139, 142, 205-207), *atmospheric plasma spray* (APS) (208, 209), *low pressure plasma spray* (LPPS) en atmósfera de Ar (205, 210), *arc spray* (también conocida como *electro-thermal explosion plasma spraying*) (135, 205, 211, 212) capaz de desarrollar microestructuras de alto afino e incluso amorfas, o por *gas dynamic cold-spraying* (DCS), prescindiendo de fuentes oxidantes en la proyección de partículas, minimizando el desarrollo de óxidos metálicos en el recubrimiento resultante al aplicar posteriormente un tratamiento térmico en atmósfera controlada inerte (85, 130, 136, 205).

Si bien la deposición partiendo de polvos (mediante *thermal spraying*, *laser cladding* o *pack-cementation*, entre otras alternativas), viene siendo usada a escala para la obtención de piezas diversas por su precio y capacidad de procesado, estas técnicas presentan diversas contrapartidas y requerimientos esenciales que afectan críticamente a la homogeneidad y adhesión de los recubrimientos y, en último término, a su rendimiento en servicio. En este sentido, garantizar la homogeneización de la capa

desarrollada requiere, por ejemplo, acondicionar apropiadamente la morfología y distribución de tamaños de las partículas usadas como materia prima, así como mantener la adecuada proporción en peso entre los polvos de Al y Fe.

Si bien se han venido incorporando mejoras capaces de minimizar ciertos efectos negativos (p.e. control de atmósfera para evitar la oxidación durante la proyección térmica) en el caso de la familia de técnicas de *thermal spraying*, la mejora en el acabado y rendimiento final del recubrimiento se halla muy condicionada económicamente, tanto por el sobreprecio derivado de las mejoras técnicas como por la reducción en la capacidad de procesado. (94, 130)

En el sentido expuesto, la calidad del acabado resultante por la deposición en una etapa (sin requerir post-procesado térmico) suele estar condicionada en términos económicos (costes de producción y productividad temporal). Éste es el caso de las alternativas de *magnetron sputtering* (112, 213) o de *cathodic arc deposition* (48, 143, 156), en las que, partiendo de polvos de estequiometría adecuada, se alcanzan deposiciones de muy alta densidad y adherencia, permitiendo un control microestructural óptimo de cara a desarrollar una capa de alúmina coherente aún con bajas presiones parciales de oxígeno.

Por contraposición, las técnicas que incorporan el uso de láseres permiten altas velocidades de procesado, incluso con geometrías complicadas, además de resultar energéticamente mucho más eficientes que el resto de métodos de deposición. El conjunto de técnicas que incluyen la aplicación de un láser será considerado en la sección correspondiente, más adelante en el texto.

2.3.4. Aplicaciones industriales del sistema material

El sistema material de interés está conformado por un sustrato de acero grado P92 y un recubrimiento de aluminuros de Fe. Por ello, en este apartado no se pone el foco en el uso de dichos intermetálicos con fines estrictamente estructurales, como *bulk* (uniones base Fe y base Al en industria aeronáutica y automotriz (53, 62, 82, 139, 176, 178, 179, 214-218)), sino en su aplicación como recubrimiento protector. El conjunto de técnicas de deposición y procesado de recubrimientos base Al-Fe, descritos en el apartado precedente, permiten su aplicación a múltiples elementos o unidades de uso industrial, cada una con ciertas limitaciones en cuanto a la capacidad de procesado en relación al tamaño de las piezas y los requerimientos e implicaciones del post-procesado como,

p.e., el grado de afectación de un tratamiento térmico de curado sobre el sustrato (16).

De forma general, dadas las propiedades de resistencia química descritas, las ramas industriales que cuentan con este sistema material entre sus alternativas de diseño incluyen el sector petroquímico (47, 119), convertidores catalíticos (32, 48, 53, 72, 139, 170, 197, 218) en unidades de reformado/gasificación de carbón para los sistemas de filtrado (32, 53, 62, 72, 122, 137, 139), unidades de depuración de gases (31, 48, 210), cámaras de combustión en centrales energéticas convencionales (32, 37, 53, 85, 197, 210), almacenamiento de fluidos energéticos (sales fundidas) (53, 146, 197, 218), cambiadores de calor de diversa índole, componentes de válvulas (53, 170, 197, 218), etc.

De forma más concreta, como se avanzó en el apartado **2.2.1**, en las centrales energéticas convencionales, con turbinas de vapor, los recubrimientos Fe-Al son aplicados a componentes internos y álabes del bloque de alta presión (85, 106, 107, 115, 155, 170, 197), así como a los recuperadores de calor de los gases efluentes (23, 47, 48, 62, 72, 85, 118, 139, 143, 170, 210).

2.4. PROCESADO LÁSER DE MATERIALES

A continuación en este apartado se procede a relacionar las bases de la Ingeniería de Superficies usando tecnología láser, de cara a abordar posteriormente el bloque experimental de la investigación de Tesis con un contexto apropiado. En este sentido, en primer lugar se hace una exposición somera de los fundamentos tecnológicos, seguida de una relación de las aplicaciones industriales de los dispositivos láser. A continuación se profundiza en las bases del diseño de los tratamientos superficiales mediante láser, entrando a la diferenciación de los regímenes operativos de aleación superficial con láser (*laser surface alloying*).

2.4.1. Fundamentos tecnológicos

Como es bien sabido, la palabra láser es un anglicismo, acrónimo de *light amplification by stimulated emission of radiation*, pudiendo traducirse como amplificación de luz por emisión estimulada de radiación. En esencia, un láser es un dispositivo electro-óptico capaz de transformar la energía bombeada a un determinado medio activo (sólido, gas o líquido). Las fuentes del bombeo energético varían en función del tipo de medio activo, presentando muy dispares eficiencias. Para esta función pueden usarse descargas

eléctricas (para láseres de gas, como los de CO_2 , y los de diodos), bien lámparas de descarga (para láseres de estado sólido, p.e. tipo YAG), o incluso otra fuente láser.

La energía aportada resulta en la excitación electrónica de los átomos del medio activo, de forma tal que al decaer (emisión espontánea), emiten fotones que interactúan con átomos circundantes, excitados y no excitados. En el caso de interactuar con átomos no excitados, se desarrolla el fenómeno denominado de "inversión de población" (en referencia a la *población* de átomos excitados, en equilibrio entre la energía bombeada y la emitida espontáneamente), de forma tal que se favorecen posteriores interacciones entre fotones y átomos excitados. Así, en el caso de la interacción fotónica con electrones en niveles excitados, se produce el fenómeno denominado de emisión estimulada, generando la emisión de dos fotones, con las mismas características que las del fotón incidente (polarización, longitud de onda y fase).

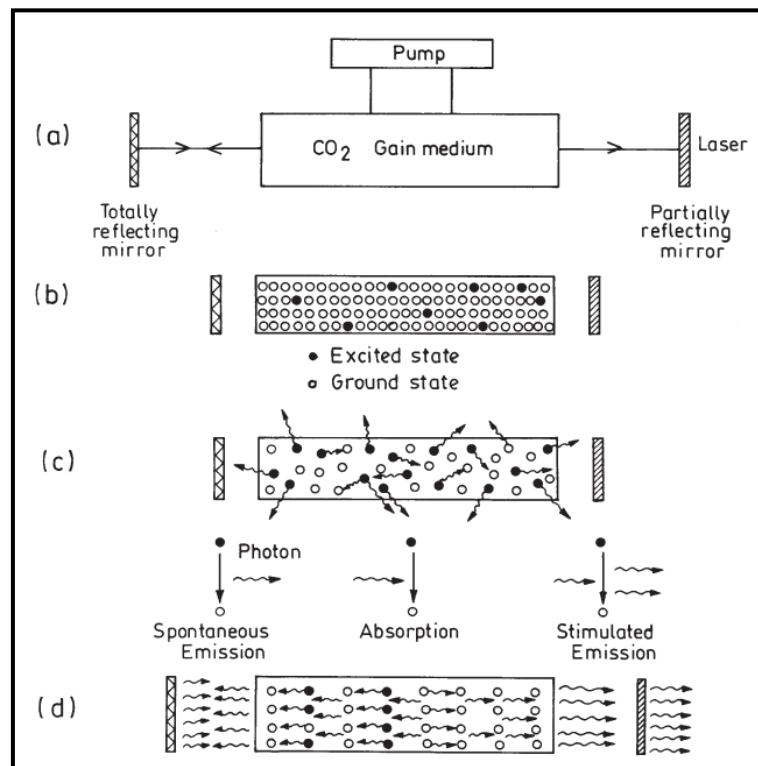


Figura 14. Esquema de funcionamiento de un láser continuo de CO_2 : a) componentes básicos del dispositivo, b) etapa inicial de bombeo de energía, c) excitación y relajación electrónica de los átomos del medio de ganancia, d) formación del láser por emisión estimulada. (219)

A través de un adecuado diseño del medio activo y del sistema de resonadores ópticos (espejos) es posible inducir una direccionalidad en el flujo de fotones desarrollado. Con sucesivos y recurrentes rebotes en el medio resonador, se favorece la amplificación de la emisión estimulada global hasta conformar un haz fotónico, denominado haz láser.

Por las características intrínsecas de la emisión estimulada se logra finalmente desarrollar un haz coherente de luz colimada y monocromática, muy útil por la diversidad de diseños y por sus modulables características operativas: amplio rango de longitudes de onda, potencias y configuraciones de haz (p.e.: diámetro de *spot*, frecuencia de repetición, duración del pulso, etc.) (219-221). En la Figura 14 se muestra un esquema ilustrativo del funcionamiento de un sistema láser, tomando como ejemplo un láser de gas, con CO₂, uno de los diseños con mayor aplicación industrial mundial.

Cabe aclarar, aún de forma somera, varios aspectos técnicos definitorios de la radiación láser, con particular interés en aquellos que condicionan la localización espacial de la interacción láser-materia. Así, primeramente, cabe reseñar el sentido de la coherencia del haz láser, definido por la homogeneidad espacial y temporal de sus *trenes* de ondas, esto es, frentes de ondas en fase sin discontinuidad temporal, sirviendo la Figura 15 para ilustrar este aspecto.

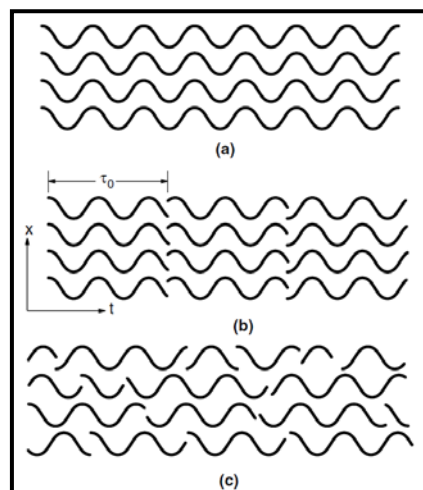


Figura 15. Grados de coherencia de ondas: a) Coherencia perfecta, b) coherencia espacial con coherencia temporal solo parcial con tiempo de coherencia τ_0 , c) haz casi completamente incoherente. (222)

En segundo lugar, respecto al carácter monocromático, cabe precisar que si bien comparado a otras fuentes de radiación los láseres se pueden considerar monocromáticos (con una longitud de onda fija), la realidad operativa no es tan estricta. Así, existen diversos mecanismos de ensanchamiento de la radiación laser, asociados intrínsecamente a la generación láser. De tal forma se identifican distintos fenómenos, homogéneos y heterogéneos, con distinta contribución al ensanchamiento según el tipo de láser. En último término, estos fenómenos alteran ligeramente la longitud de onda característica, relacionada con aspectos estructurales de la cámara de resonancia. De tal modo, por ejemplo, un láser de estado sólido (tipo YAG, p.e.) presenta una oscilación

típica de su longitud de onda del orden de 10^{-6} μm , mientras que un láser de gas de alta estabilidad ofrece oscilaciones del orden de 10^{-11} μm (222), aspecto de sumo interés según la aplicación última del equipo láser.

Además, existen otros fenómenos de interferencia y difracción de la radiación láser con los elementos estructurales internos del emisor, precisando acondicionar la radiación a fin de maximizar la direccionalidad del haz, reduciendo su divergencia. Así, mediante un sistema de lentes a la salida del emisor láser se puede colimar o focalizar en distinto grado el haz según la distancia a la fuente (distancia focal, L en la Figura 16). Gracias a ello se posibilita modular la densidad energética en el punto de aplicación en función de la focalización del haz, determinando el diámetro en foco (*spot*), aspecto de interés para diversificar la aplicabilidad de los sistemas láser en el procesado de materiales.

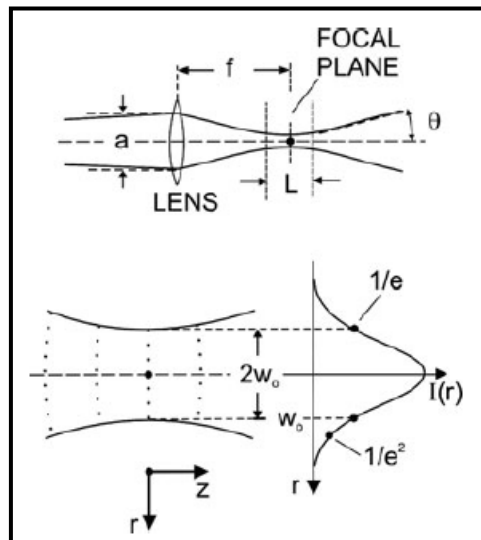


Figura 16. Distribución de intensidades y perfil de un haz gaussiano cerca del plano focal. w_0 corresponde al radio de haz en foco, f la distancia focal, L la profundidad de la focal, a es el diámetro del haz en el medio de la lente de enfoque y θ el ángulo de divergencia. (223)

Además de la monocromaticidad (a relacionar con la absorción de un material a una longitud de onda dada), la coherencia y la direccionalidad (afectando a la localización espacial del haz sobre el material a tratar), cabe finalmente precisar otro aspecto de interés; sin llegar tampoco a profundizar en los modos de láser (longitudinales y transversales) relacionados íntimamente con las características ópticas y dimensionales de la cámara de resonancia. Dicho aspecto se denomina calidad del haz y sirve, en este apartado introductorio, para complementar el esbozo de las implicaciones de los complejos sistemas láser en el procesado de materiales.

Dicho factor de calidad, M^2 , permite la comparación entre láseres independientemente de la longitud de onda, pudiendo evaluar aspectos como el patrón del haz (sus modos espaciales), su divergencia o el radio de haz mínimo (w_0 en la Figura 16). Mediante este factor de calidad pueden correlacionarse los perfiles espaciales del patrón gaussiano de intensidades (irradiancias). Dicho patrón ideal, teóricamente un modo TEM_{00} , es truncado axialmente por condicionantes físicos como las dimensiones de láser o la apertura límite del tren óptico a la salida de la fuente.

En paralelo a esto, cada tipo de laser presenta un patrón real de irradiancias, debiendo adaptar la óptica de salida del sistema láser según la aplicación proyectada. De forma ilustrativa, un haz gaussiano ideal (TEM_{00}) presenta un factor de calidad $M^2=1$ mientras que los láseres reales tienen $M^2>1$, con distribuciones de irradiancias menos estrechas: láser de gas He, $M^2<1.1$; de estado sólido, $M^2=1.1-1.3$; de diodo, $M^2=1.1-1.7$. (222, 223)

Con esto presente cabe reseñar que de cara aplicar un láser a un material, el efecto térmico derivado no sólo depende del propio material irradiado, sino de cómo incide la energía sobre dicho material. En esta línea, aspectos como el diámetro del haz en foco (*spot*) o el factor de calidad condicionan tanto el área irradiada como la distribución efectiva de la energía incidente sobre dicha superficie.

2.4.2. Interacción láser-materia

Usualmente la interacción fotón-materia ocurre mediante la excitación de los electrones de la banda de valencia y de conducción, mediante fotones de longitudes de onda en el rango del infrarrojo ($10\ \mu\text{m}$) y del ultravioleta ($0.2\ \mu\text{m}$). La absorción de longitudes de onda en ese rango conlleva transiciones intrabanda (solo de electrones libres) en metales, y de transiciones interbanda (de valencia a conducción) en el caso de semiconductores. (219)

La evolución de estos estados excitados guarda pues una relación directa con el tipo de material irradiado, pudiendo diferenciarse dos mecanismos globales básicos en términos de interacción interatómica: fototérmicos y fotoquímicos. En el primer caso, la energía absorbida es distribuida al sistema mediante las componentes rotacionales y vibracionales de los enlaces moleculares o de la red atómica. En el segundo caso, la energía absorbida altera los propios enlaces químicos posibilitando reacciones químicas,

modificando pues directamente el comportamiento físico-químico superficial resultante.

Por regla general lo que tiene lugar es un proceso conjunto de ambos efectos, en el que la preponderancia de uno sobre otro se deriva tanto de las características de la radiación (potencia, longitud de onda, duración del pulso, etc.) como de las propiedades físicoquímicas intrínsecas del material irradiado. En este sentido resulta más adecuado relacionar la interacción laser-materia entre interacciones térmicas y atómicas. (220, 224-226)

Respecto a la interacción térmica cabe señalar que la conversión en calor de la energía absorbida puede desarrollarse mediante diversos mecanismos (219), con rangos de tiempo desde los picosegundos hasta los femtosegundos. En último término, se produce un súbito calentamiento superficial seguido de la disipación de calor al resto del sistema material circundante, con variaciones de temperatura en el rango 10^3 - 10^{10} K/s. El perfil térmico desarrollado en el material irradiado depende directamente de la capacidad calorífica del mismo, así como de la conductividad térmica global del material.

En este sentido, según se desarrolle la acumulación de calor en el material, éste puede verse calentado hasta el punto de inducirse cambios de fase, tanto concurrentes como secuenciales: fusión, vaporización y formación de plasma. De tal modo, según la severidad de la interacción, se posibilita un amplio rango de posibilidades prácticas, desde el simple calentamiento localizado hasta la formación de plumas de eyección de plasma (219-221, 227).

Por otra parte, el procesado atómico, estrictamente sin transferencia de calor, incluye tres mecanismos de interacción: fotoeléctrico, fotofísico y fotoquímico. El mecanismo fotoeléctrico supone la emisión de electrones desde la superficie del material irradiado en respuesta a la radiación incidente (con aplicación directa en la impresión láser y la fotolitografía). El mecanismo fotoquímico permite tanto la rotura como la formación de enlaces químicos (con aplicación en nano/micro-mecanizado o deposición química en fase vapor asistida por láser). (224, 225)

Por último, el mecanismo fotofísico engloba los procesos de fotoablación, ablación inducida por plasma y la fotoruptura. En el primer caso, la fotoablación se deriva de la rotura de los enlaces moleculares en superficie, derivando la consecuente descomposición material en un gradiente local de presión que promueve la eyección de

las capas afectadas, sin mayor efecto en las subyacentes. En el segundo caso, el fenómeno ablativo de eyección se asocia a la consolidación de un plasma ionizado, capaz de inducir la sublimación directa del sólido sin apenas formación de fundido/evaporado.

En último lugar, el mecanismo de fotoruptura supone la concurrencia de fenómenos de *plasma sparking* y *jet formation*, junto a las ondas de choque generadas. Estos fenómenos inducen localmente tensiones mecánicas suficientes como para fragmentar e incluso cortar el material procesado, además de endurecer por deformación la superficie (*granallado* láser o *shock hardening*). (220, 224, 225)

2.4.3. Aplicaciones industriales del procesado láser de materiales

De forma ilustrativa, en la Figura 17 se muestran distintas clasificaciones del procesado laser de materiales, bien según los cambios de fase o bien según los cambios físicos inducidos en los materiales. Según la densidad de potencia incidente y el tiempo de interacción o duración del pulso láser pueden correlacionarse (Figura 18) los distintos tipos de procesado de materiales, agrupándolos en tres bloques según la severidad del efecto térmico: calentamiento, fusión y vaporización (con formación de plasma). Son diversas las fuentes que complementan la correlación de parámetros de operación y variantes de procesado (109, 197, 227-229), incluyendo incluso detalladas correlaciones entre mecanismos de interacción y tipos de laser (224) a diagramas como el de la Figura 18.

El calentamiento sin fusión permite desde ciertas operaciones de conformado hasta transformaciones de fase, posibilitando desde el endurecimiento localizado hasta cambios ópticos o magnéticos. El calentamiento con fusión abre, por otra parte, la posibilidad de inducir cambios microestructurales y metalúrgicos, incluyendo o no la adición de aleantes al sistema material.

En este sentido la gama de operaciones resulta muy amplia, desde soldadura hasta la amorfización superficial, pasando por la aplicación de revestimientos (230) o el diseño de superficies mediante el refinamiento de grano o la modificación de la rugosidad superficial (231, 232), entre otras aplicaciones. Por último, el calentamiento con vaporización presenta una muy extendida aplicación en operaciones de mecanizado (corte y perforado), así como la litografía ola limpieza y marcaje de superficies, e

incluso el endurecimiento mediante choque (230) aprovechando las ondas de choque asociadas al fenómeno de ablación. (220, 227)

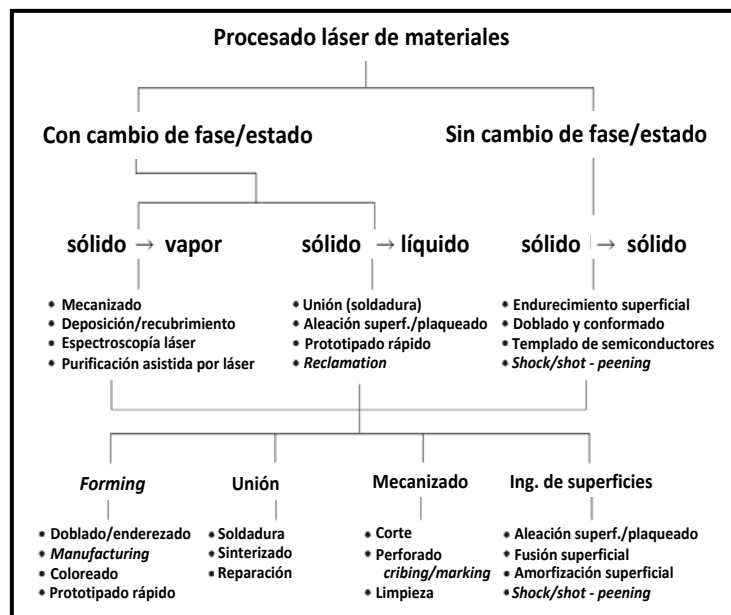


Figura 17. Clasificación del procesado láser de materiales en función de los cambios de fase y según la modificación física de los mismos. (219)

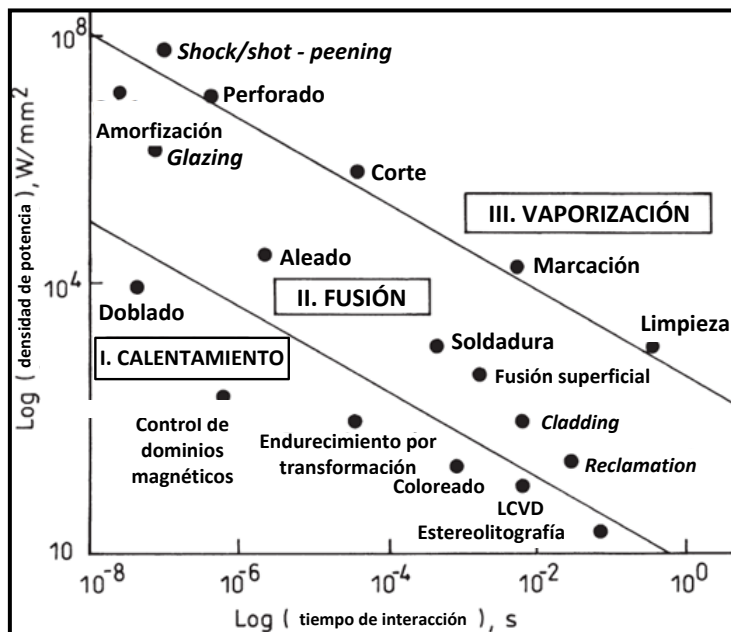


Figura 18. Correlación de las alternativas de procesado de materiales en función de la densidad de potencia y el tiempo de interacción (duración) del pulso láser. (219)

Los diversos dispositivos láser desarrollados ofrecen distintas combinaciones de prestaciones básicas, tales como la potencia promedio desarrollada, la eficiencia energética o el tiempo de interacción. En este sentido, según la aplicación requerida la elección de un determinado tipo de dispositivo o diseño resultará más o menos determinante. De tal modo, para aplicaciones con cambio de fase (corte, soldadura,

fusión, tratamientos térmicos, etc.), con altos requerimientos energéticos, se emplean necesariamente láseres del gas como el de CO₂ o de estado sólido como el Nd-YAG.

Por contra, para operaciones en las que se busca más la precisión (curado de polímeros, marcaje/inscripción de circuitos, recocido de semiconductores, etc.), la potencia promedio o la eficiencia no son cruciales, por lo que se pueden emplear otros tipos de láseres, como por ejemplo de excímero (KrF, ArF), de ión (Ar⁺, Kr⁺), de vapor metálico (Cd, Se, Cu, Au), de estado sólido (Nd-YAG, Nd-vidrio), de semiconductores (Arseniuro de Ga-Al, etc.) o incluso láseres de gas (CO₂, CO, etc.). (219)

Los sistemas láser son altamente flexibles y, por lo general, fácilmente integrables en un sistema de automatización complejo y, aunque no existen dispositivos de uso general o multitarea, sí se viene desarrollando ampliamente el uso simultáneo de distintos láseres para optimizar el procesado de materiales, particularmente de cara optimizar la capacidad de procesado y la calidad de los acabados finales obtenidos.

2.4.4. Ingeniería de superficies asistida por láser

La aplicación de la tecnología láser a la ingeniería de superficies ofrece grandes ventajas, íntimamente relacionadas con la localización del efecto térmico asociado. En este sentido existen distintas variantes de procesado laser de superficies, adaptadas a las particularidades del sistema material.

El fallo de los materiales derivado por la corrosión, la fatiga mecánica, la erosión y/o la abrasión es iniciado en la mayoría de casos en la propia superficie del material, básicamente por resultar más susceptible a la degradación ambiental y por la concentración local de las cargas externas aplicadas. La ingeniería de superficies se orienta pues a minimizar o eliminar las etapas iniciales de los mecanismos de deterioro superficial componiendo una modificación composicional y/o microestructural de la superficie de los materiales, sin afectar al sustrato subyacente. (219)

En este sentido la multitud de técnicas convencionales existentes (galvanizado, recubrimientos difusionales, carburización, nitridación, etc.) presentan múltiples limitaciones, directamente relacionadas con el consumo de materia, tiempo y energía, bajas precisiones y flexibilidades, o la complejidad de su automatización y de la programación de los tratamientos térmicos implícitos. Complementariamente, las limitaciones termodinámicas y cinéticas de una solubilidad restringida y una baja

difusividad en estado sólido lastran decisivamente a los procesos convencionales, cercanos al equilibrio.

En contraste, la ingeniería de superficies basada en haces electrónicos, iónicos o mediante láseres se halla libre en buena medida de estas limitaciones, ofreciendo notables ventajas y versatilidad de parámetros de proceso: elevada dosificación de la energía ($1\text{-}30\text{ J/cm}^2$), amplio rango de potencias ($10^4\text{-}10^7\text{ W/cm}^2$) con una precisión temporal y espacial, tanto en pulsos ($10^{-3}\text{-}10^{-12}$ segundos) como en modo continuo. En última instancia se logran velocidades de calentamiento/enfriamiento muy significativas ($10^4\text{-}10^{11}\text{ K/s}$), con gradientes térmicos muy acusados ($10^6\text{-}10^8\text{ K/m}$) y velocidades de resolidificación ultrarrápidas ($1\text{-}30\text{ m/s}$) (219, 226).

Esta diversidad o flexibilidad operativa permite un control de las condiciones de procesado tal que se posibilita microestructuras exóticas y composiciones fuera del alcance de las técnicas convencionales, incluyendo la formación de fases metaestables e incluso amorfas. Así mismo, se puede desarrollar un grado muy significativo de homogenización superficial de cara a maximizar el rendimiento en servicio de las piezas procesadas, incidiendo en el control de la densidad superficial de defectos (grietas y porosidades) así como de la rugosidad superficial. (196, 197, 208, 231-234, 228, 235)

De forma somera, en la Figura 19 se esquematiza la clasificación de las técnicas de procesado de superficies mediante láser, diferenciándolas en base al desarrollo o no de cambios en la propia composición superficial.

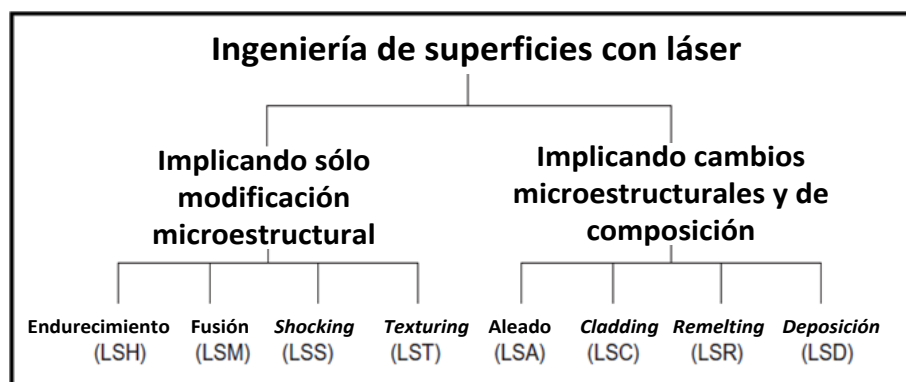


Figura 19. Estructuración de los tratamientos térmicos con fusión mediante ingeniería de superficies asistida por láser. (219)

En la Figura 20 se muestra una estructuración complementaria de las vías de procesado laser de superficies. La nomenclatura A hace referencia al estado inicial (substrato con o

sin precapa, A1 y A2 respectivamente), B relaciona el tipo de tratamiento láser en base a la adición de aditivos in situ (sin adición, con adición de polvos o con adición en forma de filamento, B1, B2 y B3 respectivamente), y C designa el estado final del sistema material: sustrato sin cambio de volumen o composición pero con tratamiento térmico o resolidificado (C1), sustrato con una capa (o más) desarrollada sobre éste, incluyendo resolidificación parcial con el resto del sustrato (C2 y C2+), sustrato resolidificado en profundidad con adiciones formadoras de disoluciones sólidas (C3), con adiciones en forma de *composite* (C4) o con adiciones de *composite* precipitadas *in situ* (C5).

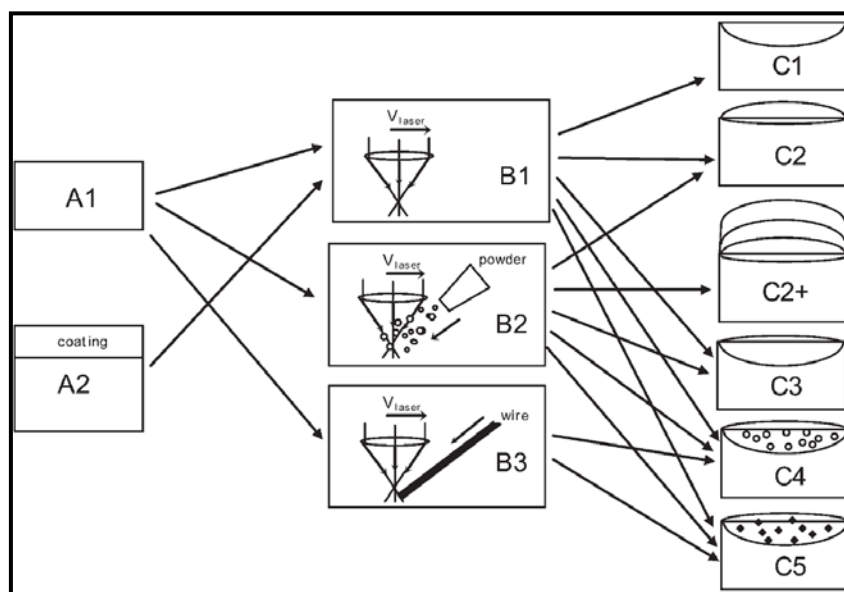


Figura 20. Estructuración de los tratamientos térmicos con fusión mediante ingeniería de superficies asistida por láser. (236)

Las mayores limitaciones existentes de cara a un uso más extendido de los láseres a nivel industrial se relacionan con la capacidad de procesado (escala de la superficie a tratar en relación al área del haz láser), así como con los altos costes de instalación, reparación, equipación auxiliar y capacitación del personal. Las ventajas inherentes relativas a la versatilidad y precisión han de complementarse ineludiblemente en el futuro con la capacidad de procesado, particularmente en sistemas reales, no solo por la mera escala, sino por la concurrencia de geometrías complejas y variables. (219, 228)

2.4.5. Condicionantes operativos del procesado laser: sistema Fe-Al

Un adecuado diseño de un sistema protector obtenido mediante procesado con laser, en cualquiera de sus múltiples variantes, requiere optimizar las condiciones operativas a fin de maximizar la eficiencia del procesado. En este sentido se han de considerar

simultáneamente tanto aspectos fisicoquímicos de la interacción laser-materia y sus mecanismos de absorción, como metalúrgicos y, en última instancia, termomecánicos. Así, un conveniente entendimiento del sistema material y del propio tratamiento térmico permite controlar el proceso de fusión/resolidificación, modulando las interacciones entre los distintos factores concurrentes.

Asociados a los anteriores aspectos se han de tener en cuenta diferentes parámetros, tales como los propios del láser (intensidad, longitud de onda, polarización y ángulo de incidencia, entre otros) o las propiedades del sistema material (composición, temperatura, rugosidad superficial, presencia de contaminantes u otras especies como capas de óxidos, etc.), abordados en este apartado. Posteriormente se abordará la clave de la presente investigación de Tesis, la influencia del desarrollo temporal y espacial del tratamiento térmico en el desarrollo de la resolidificación.

De forma inmediata, la radiación incidente presenta cambios clave en su interacción con la precapa de Al en función de su superficie. En este sentido, cambios en el afino microestructural de la precapa (su distribución granulométrica) alteran la reflectividad de la capa, con variaciones de hasta un 15%, según el ángulo de incidencia de la radiación (237, 238).

Otros parámetros de superficie como la rugosidad superficial, la densidad de poros en profundidad o la presencia de impurezas, directamente relacionados con la técnica de aplicación de la precapa, afectan igualmente a la relación entre la radiación reflejada y la absorbida (239). En cuanto a los poros, cabe señalar que el Al puro, desde los 200 nm de longitud de onda presenta una penetración entre 8 y 10 μm (226), por lo que la previsible acumulación de defectos en la subsuperficie de la interfase externa contribuye a las variaciones en la absorción observadas en relación a la rugosidad superficial, íntimamente ligadas al ángulo de incidencia de la radiación.

De forma ilustrativa, en la Figura 21 (239) se visualiza el efecto de la rugosidad superficial en relación al ángulo de incidencia, presentándose distintos procesos de dispersión y *scattering* en función de la rugosidad y el ángulo de incidencia. Resulta significativa la íntima relación entre el ángulo de incidencia y la rugosidad respecto de la homogeneidad de la absorción de la radiación, pudiendo presentarse áreas (zonas valle, ralladas en la Figura 21) que permanecen bien fuera de la interacción directa o bien sólo afectadas indirectamente. En último término, se desarrolla una heterogeneidad

en la distribución superficial de la radiación incidente, aspecto de interés clave para optimizar energéticamente el procesado láser.

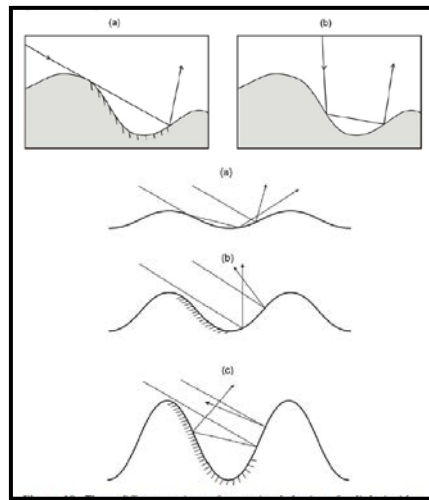


Figura 21. Representación de d y el ángulo de incidencia. (239) **ción a la rugosidad superficial**

Cuantitativamente puede relacionarse las variaciones en la absorción según el ángulo de incidencia y el grado de rugosidad superficial. Para ello ha de clarificarse el concepto de rugosidad superficial, en relación no solo a las variaciones en la altura de los picos, sino también según su distribución espacial. En este sentido la rugosidad superficial se asocia a dos funciones de distribución, una directamente relacionada con las desviaciones respecto a la altura promedio de los picos (distribución de probabilidad de alturas) y otra, la autocovarianza, relacionada con la distribución lateral de las alturas de los picos (239).

De forma visual, en la Figura 22 se muestra la diferencia entre dos superficies, ambas con el mismo promedio cuadrático en la desviación estándar de la distribución de alturas de los pico, σ , pero con una correlación de longitudes, τ , 10 veces menor.

Con esta acotación cabe comparar el efecto de la rugosidad superficial y el ángulo de incidencia, aplicado al Al puro. Para dicha comparación, Figuras 23 y 24 (239), se emplea como parámetro de rugosidad la relación σ/τ , de forma que mayores valores de dicha relación se asocian a superficies con una alta presencia de picos y valles (análoga a *b*) en la Figura 22).

Como puede apreciarse en las Figuras 23 y 24, el incremento de la absorbancia del Al (respecto a la superficie especular) en incidencia normal resulta ser aproximadamente el doble que para una radiación a 60° de ángulo de incidencia. Recíprocamente, las

superficies poco rugosas aumentan su absorbanza a altos ángulos de incidencia. Ambas tendencias se relacionan íntimamente tanto con la habilitación de los distintos mecanismos de *scattering* como con la minimización de las áreas valle no afectadas por la radiación incidente.

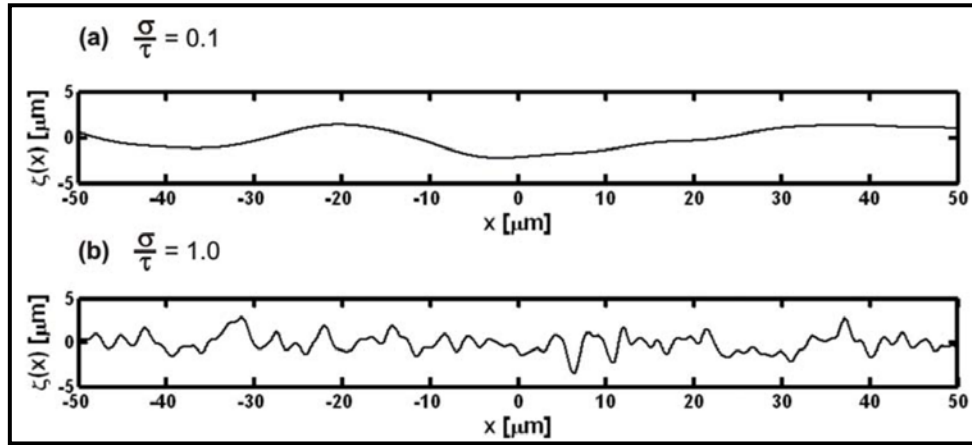


Figura 22. Comparativa entre dos distribuciones gaussianas de rugosidades promedio, ambas con la misma desviación estándar, $\sigma = 1 \mu\text{m}$, pero una con $\tau = 1 \mu\text{m}$ a), y otra con $\tau = 10 \mu\text{m}$ b). (239)

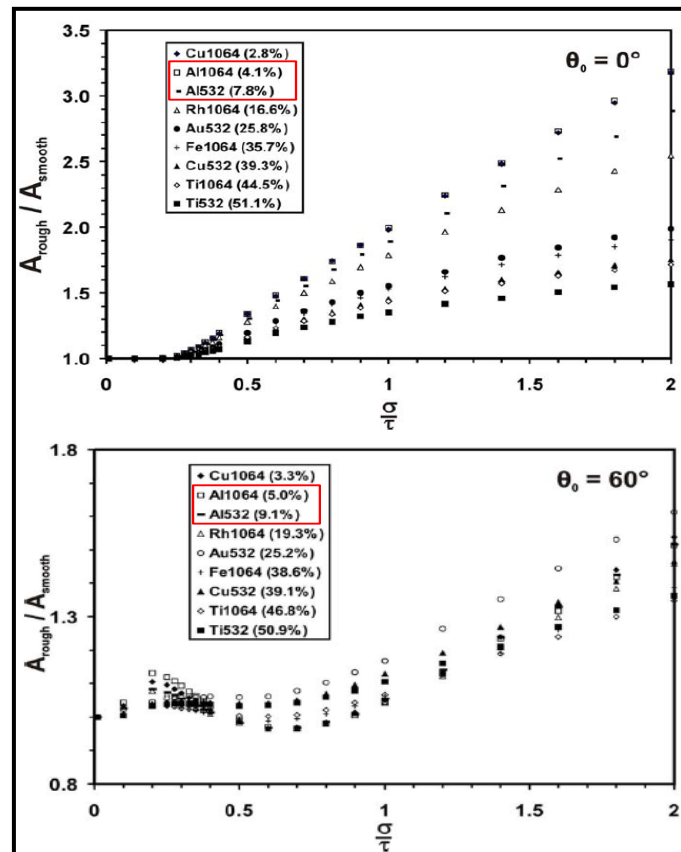


Figura 23. Comparativa a ángulo normal (0°) y a 60° de la relación de absorbancias y el parámetro rugosidad σ/τ . La relación de absorbancias se define entre la absorbancia de una superficie rugosa dada y la absorbancia de una superficie especular. Se incluye la comparativa con distintos elementos, a dos longitudes de onda (1064 y 532 nm), e indicándose entre paréntesis el % de absorbancia para una superficie especular. (239)

Queda patente, pues, la importancia de cómo se procesa una muestra (ángulo de incidencia) y del estado previo de un material (rugosidad superficial) en la optimización de un procesamiento láser, particularmente en la perspectiva del procesamiento de piezas con geometrías variables. Complementariamente, en la Figura 25 (240) se muestra la influencia de la propia temperatura del sistema material procesado en su reflectividad, presentando variaciones en su espectro de absorción según la longitud de onda.

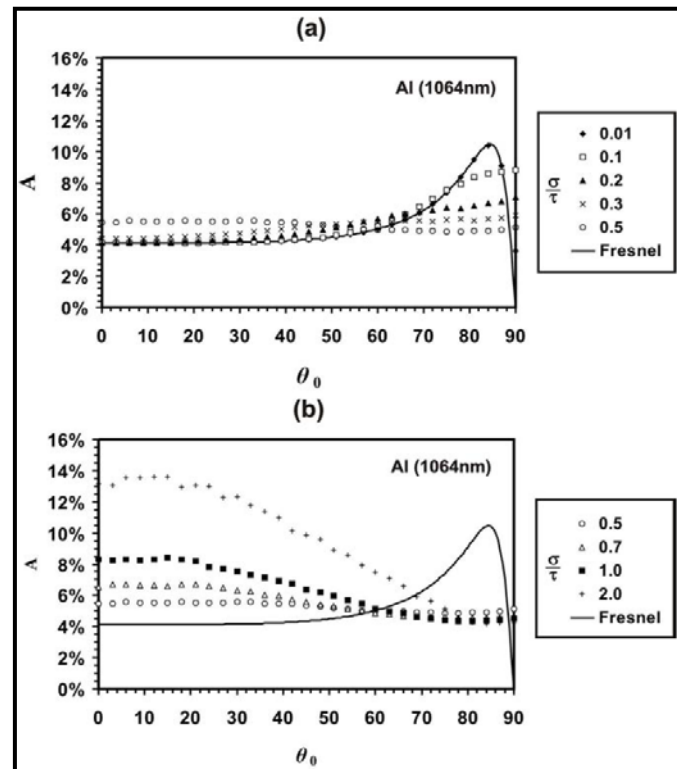


Figura 24. Relación de la absorbancia en % frente a ángulo de incidencia para el Al a una longitud de onda de 1064nm, parametrizando en relación a σ/τ . En a) se muestra en rango de bajas rugosidades, y en b) para altas rugosidades. Como referencia, línea continua, se incluye los valores correspondientes a una superficie tipo Fresnel. (239)

Como se aprecia en la Figura 25, salvo en el rango de longitudes de onda entre 700 y 900 nm, el aumento en la temperatura del aluminio supone un incremento en el % de absorción de radiación, presentando en el entorno de los 1000 nm (infrarrojo cercano, de interés directo en este desarrollo de Tesis) una variación significativa en términos relativos (del 5.5% al 7.5%, aproximadamente un tercio más).

Si bien la rugosidad y el ángulo de incidencia afectan a la absorbancia de forma significativa, la alta conductividad térmica del Al (a T ambiente: $2.37 \cdot 10^2$ J/s m K, frente a $8.02 \cdot 10^1$ del Fe puro (241)) garantiza una muy rápida homogenización de la temperatura, pudiendo alcanzarse así, con potencias adecuadas, la fusión del Al. La consiguiente distribución del fundido sobre la superficie se relaciona íntimamente con la

tensión superficial y viscosidad de la fase líquida, desarrollándose distintos grados de interacción física con el sustrato sólido subyacente. De tal modo, el grado de *mojado* del fundido determinará directamente la homogeneidad de la distribución superficial del fundido resolidificado, aspecto básico en términos de calidad de acabado del sistema material protector.

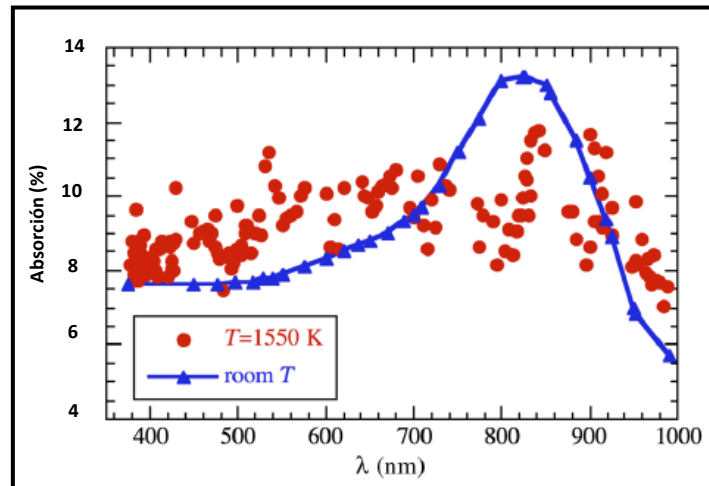


Figura 25. Datos experimentales de absorción frente a longitud de onda frente a radiación normal de Al a temperatura ambiente y a 1277° C. (240)

Las superficies reales de los materiales no solo presentan irregularidades morfológicas, sino también composicionales. Así, la presencia superficial de otros elementos y especies químicas, especialmente refractarios como los óxidos, altera de forma clave la interacción láser y la absorbancia (221, 238, 240). En este sentido, no sólo se ha de enfocar la optimización del procesado láser de superficies desde una perspectiva pre-ensayo: limpieza de la superficie de sustrato recubierto (p.e. óxidos u otros contaminantes asociados al mecanizado de la pieza a recubrir) o la elección de la técnica de aplicación de la precapa y sus características finales en cuanto a rugosidad.

Además, se ha de considerar el medio gaseoso o atmósfera en la que se desarrolla el tratamiento láser. La presencia de especies oxidantes durante la irradiación, tanto oxígeno molecular como humedad ambiental, afecta a la evolución de las características de absorción, facilitando la formación in situ de óxidos diversos. La modificación de las características de absorción resultante (particularmente en el infrarrojo cercano) deriva en cambios drásticos en el régimen de interacción láser-materia (Figura 18), desestabilizando el proceso de fusión y aleación con el sustrato, e incluso llegando a caer en regímenes ablativos, con la consecuente pérdida de material y de calidad del acabado del tratamiento térmico.

Por ello resulta necesario un cierto control de atmósfera durante el proceso, minimizando el contacto de posibles fuentes de oxígeno con el sistema material irradiado. Las alternativas operativas en este sentido varían, presentando ventajas e inconvenientes según aspectos prácticos como la capacidad de procesado, los costes indirectos en equipación, el consumo de gases inertes y, en definitiva, de la flexibilidad en la calidad final de la capa resultante. Convencionalmente, procesando piezas de ciertas dimensiones, la opción inmediata resulta equivalente a la usada en otros procesos de aplicación de recubrimientos o en soldadura, esto es, desplazar el oxígeno de las inmediaciones de la muestra manteniendo un flujo constante de gases inertes a modo de pantalla, *shielding gas*.

Los gases habitualmente empleados en el procesado de sistemas Al-Fe son el Ar y el He o mezclas de éstos. Alternativamente se ha aplicado incluso N₂ (232), opción más económica pero con implicaciones en la calidad del acabado de capa, directamente ligadas, p.e., al control del grado de previsible nitruración en profundidad de la capa resultante, no solo superficialmente. Los gases nobles resultan más caros, pero garantizan minimizar su interacción con el sustrato. De forma ilustrativa, los caudales aplicados se hallan en el rango 5-25 l/min (29, 198, 201, 232, 242-247).

Si bien el uso de un gas de apantallamiento permite procesar muestras de mayores dimensiones, los costes totales derivados (no solo por el consumo directo de gases) son significativos, más si se tiene en cuenta posibles irregularidad en la distribución del flujo gaseoso sobre la muestra, con el riesgo implícito de terminar habilitando la entrada de fuentes ambientales de oxígeno a la interfase irradiada. Este riesgo se hace más palpable si consideramos posibles cambios en el régimen de interacción laser-materia (Figura 18) en relación a la preexistencia de óxidos u otros contaminantes en la interfase externa de la capa irradiada.

Así, la entrada en un régimen ablativo implica la formación de una *pluma* de eyección de plasma, de altura variable y difícilmente previsible. Esta pluma, como flujo de alta velocidad, altera la circulación del gas de apantallamiento y puede facilitar la entrada directa del aire circundante en el entorno de la superficie irradiada. Así, al posibilitarse un mayor grado de oxidación de la interfase, se retroalimenta la propia irregularidad o inestabilidad en el régimen de interacción laser-materia, afectando muy negativamente a la calidad del acabado final.

Por tanto, para evitar los efectos descritos asociados a anomalías en el flujo del gas de apantallamiento, se plantea el uso de cámaras de vacío para el procesado láser. El uso de éstas permite la reducción del contenido superficial en oxígeno, derivado de gases ambientales adsorbidos (en toda la cámara, además de la muestra), lo que resulta de interés inmediato. Sin embargo, los tiempos muertos requeridos (según el grado de vacío aplicado) y los costes derivados de la equipación de vacío, particularmente a mayores escalas, resultan significativos.

Alternativamente, se puede aplicar un control de atmósfera consistente en combinar una cámara de vacío y la confinación de la atmósfera de gases inertes. Así, mediante ciclos de purga y llenado con inertes puede reducirse significativamente los niveles previos de gases oxidantes en el interior y, complementariamente de cara al tratamiento térmico, la cámara puede mantenerse con una ligera sobrepresión de gas inerte, de modo que se minimice aún más la presencia de fuentes de oxígeno en el interior de la cámara.

3. ESTADO DEL TEMA: Procesado láser de sistemas Fe-Al

En el procesado láser del sistema Fe-Al se ha de diferenciar el uso de estos aluminuros bien como sustrato o bien como recubrimiento. En este sentido, su aplicación como sustrato se relaciona directamente con la industria automotriz y aeronáutica, donde las uniones de piezas de distinta base (Fe y Al) resultan cruciales para optimizar el equilibrio entre prestaciones mecánicas y la carga estructural. Por ello, el uso de láseres para soldadura se halla ampliamente extendido en el tiempo, con múltiples estudios encaminados a profundizar la compresión metalúrgica de uniones disimilares. (215-217, 247-255).

Es, sin embargo, en su aplicación como recubrimiento y no como elemento estructural donde el procesado láser de los aluminuros de Fe presenta una perspectiva más atractiva. En este sentido, las alternativas de procesado incluyen tanto las apuntadas en la Figura 20, como otras como el uso de láseres en el post-procesado de piezas aluminizadas por inmersión en Al fundido (*dipping*). (29, 57, 94, 124, 180, 181, 182, 235)

En último término la diferencia clave se relaciona no ya a cómo se aporta material (Figura 26) sino qué se aporta. Así, la adición de elementos a alear con precisión al sustrato (*laser surface alloying*) se diferencia críticamente de la adición de

composiciones específicas, orientadas a consolidar un plaqueado superficial (*cladding*) (170, 197, 242, 256). Estos revestimientos parcialmente fundidos con el sustrato, en sus distintas variantes, mantienen la integridad estructural del sistema material resultante, aunque con limitaciones en cuanto a la calidad del acabado final, la homogeneidad a lo largo de la capa y, particularmente, la coherencia con el sustrato en su interfase, pues los revestimientos buscan precisamente limitar la interacción composicional con el sustrato (228).

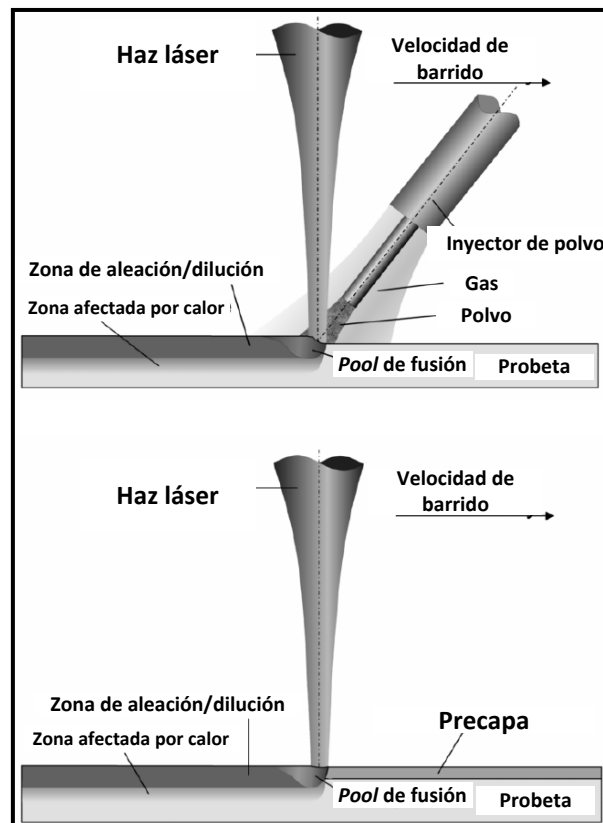


Figura 26. Esquemas de *laser surface alloying*, con aporte *in situ* al tratamiento térmico o como precapa.(230)

Los sistemas de plaqueado (o *cladding*) presentan variantes de interés, mejorando las contrapartidas intrínsecas de la técnica. En este sentido destaca el desarrollo desde la vía pulvimetalúrgica del *selective laser sintering* (SLS) hasta el *selective laser melting* (SLM, con fusión completa), disminuyendo notablemente la permanencia de defectos varios (especialmente porosidades) a lo largo de cada capa depositada. Sin embargo, esta vía sigue presentando limitaciones, con defectos en la interfase entre sucesivas deposiciones, tanto superficialmente como en profundidad, como se aprecia en la Figura 27. (196, 197, 231, 257, 258)

Resulta especialmente de interés el desarrollo del *laser additive manufacturing* o *laser*

cladding tridimensional, orientado a la construcción de sistemas de capas con composiciones variables, pudiendo así establecer un gradiente composicional a lo largo de la capa. Este aspecto resulta de sumo interés de cara a establecer una suavización del gradiente de propiedades termomecánicas entre sustrato y el recubrimiento, así como para maximizar la resistencia a la corrosión de las secciones más superficiales del recubrimiento, incluso mediante la adición de terceros elementos. La Figura 28 ilustra esta aproximación en el desarrollo de recubrimientos.

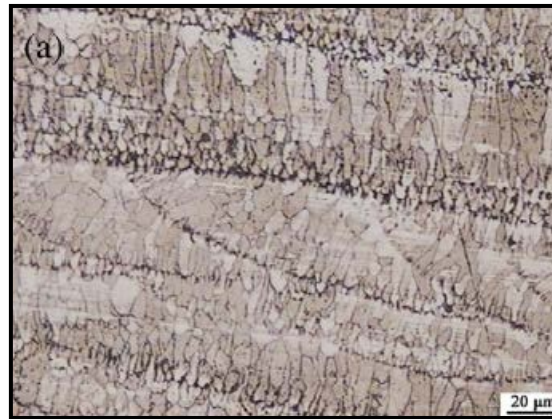


Figura 27. Corte lateral con revelado microestructural de un revestimiento Al-Fe obtenido por SLM. (197)

Sin embargo, el *cladding*, aún basado en aportes específicos de relaciones másicas Fe-Al, adolece en relación al *alloying* (de Al sobre un sustrato base Fe) de flexibilidad metalúrgica. En este sentido, el diseño composicional y microestructural de la capa resultante se halla acotado por el aporte material. Por contra, el *alloying* con el sustrato posibilita modular el tratamiento térmico para mesurar el grado de interacción con el sustrato, tanto composicional como microestructuralmente.

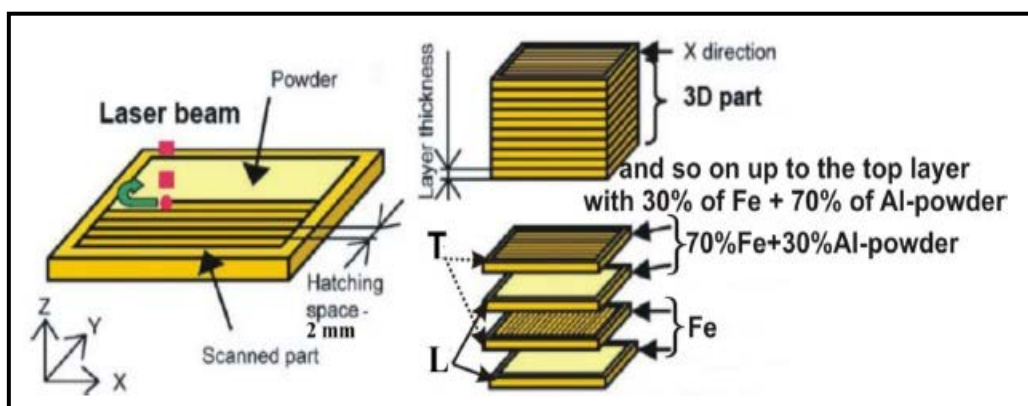


Figura 28. Esquema de construcción de un recubrimiento Al-Fe mediante 3D *laser cladding*. (170)

Por ello, el *cladding*, si bien ofrece un mejor rendimiento en términos de capacidad de procesado y reparación, presenta mayor susceptibilidad a generar heterogeneidades,

concretándose en defectos tales como porosidades y, muy particularmente, desarrollos de grietas en la interfase con el sustrato. (228, 256)

Por tanto, en el sistema de interés Fe-Al sobre un sustrato base Fe, las adiciones de Fe-Al orientadas a establecer una revestimiento de composición fija resultan una aproximación relativamente ineficiente en términos de ingeniería de superficies. Buscando una optimización de las propiedades fisicoquímicas y termomecánicas del sistema material resultante (recubrimiento+sustrato), en relación a su funcionalidad como recubrimiento protector, resulta más efectivo usar el sustrato de acero como fuente de Fe para hacer evolucionar la capa proyectada de intermetálicos Fe-Al.

Esta aproximación, vía *alloying* de aluminizados sobre base Fe, permite focalizar el tratamiento térmico con láser como medio para desarrollar el sistema protector, permitiendo un ajuste más fino en el diseño del sistema material, particularmente en cuanto a la coherencia final del recubrimiento resultante con el sustrato. De forma complementaria, el procesado mediante *laser surface alloying* resulta más adecuado para la incorporación de determinados coaleantes (Cr, p.e.) al diseño de superficies, particularmente de cara a la mejora de la resistencia a la corrosión con aluminuros (168, 169, 200, 230, 234, 243, 244, 259, 260).

En esta línea el proceso de *laser surface alloying* se basa en el desarrollo de distintos grados de mezcla entre sustrato y precapa a alear, directamente relacionados con la geometría del denominado *pool* de fusión. Dicha mezcla se debe tanto de la difusividad de los elementos presentes como, principalmente, del grado de turbulencia de las corrientes convectivas (efecto Marangoni (226, 261)) derivadas de los acusados gradientes térmicos generados. En este sentido, son varios los estudios de modelización y validación experimental del desarrollo de la mezcla en el *pool* de fusión en sistemas Al-Fe (59, 168, 169, 201, 222, 261, 262).

En ellos se identifican y ponderan distintos aspectos, tales como la extensión del fundido, los gradientes de propiedades en el seno del fundido (viscosidad, densidad, p.e.) o fenómenos de termocapilaridad en la interfase líquido-sólido. En último término el grado de mezcla tiene implicaciones tanto en la homogeneidad composicional (caso de coaleantes como el Cr (243, 259)) como en las características microestructurales del frente de resolidificación que avanza en pos del avance del propio *pool* de fusión (196, 208, 263, 264).

En relación a esto último, la reducción en el gradiente térmico entre el fundido y el sustrato resulta clave para minimizar los gradientes tensionales. Estos gradientes se concretan a raíz de las variaciones en las propiedades termomecánicas y fisicoquímicas (p.e. volumen de red, coeficiente de dilatación, conductividad térmica), no sólo en la matriz microestructural de granos de sólido resolidificado, sino particularmente respecto a la interfase con el sustrato afectado por el calor.

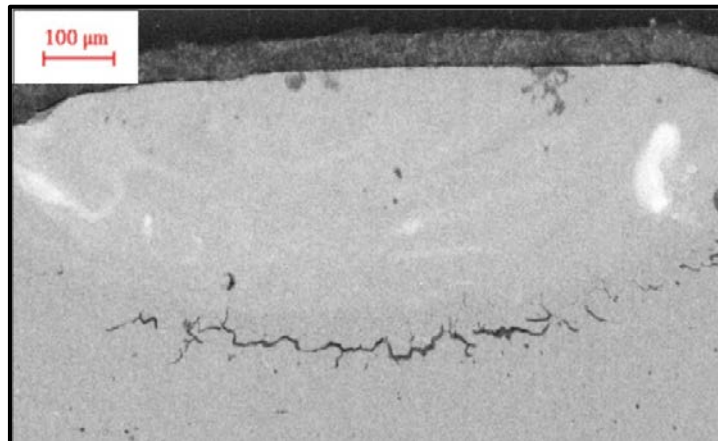


Figura 29. Afectación termomecánica en la interfase sustrato-recubrimiento durante un proceso de alioyado de Cr sobre Al con láser. (243)

En la Figura 29 se ilustra el efecto de un tratamiento térmico con láser en el sistema binario Al-Cr, evidenciándose el desarrollo de grietas en la interfase con el sustrato. Para minimizar los efectos negativos asociados se recomienda operar con precalentamientos de la muestra procesada del orden de los 200 °C (48, 196).

Pese a no hallarse abundante bibliografía relativa a la obtención de recubrimientos protectores Fe-Al sobre aceros por *laser surface alloying*, los estudios experimentales sí muestran aspectos de interés, tanto operativos (tipo de láser, rango de potencias, distancia focal, *spot*, espesores de precapa y del aleado resultante) como microestructurales. Así, además de desarrollar una capa coherente de recubrimiento con el sustrato, también se identifican cambios graduales en la microestructura y especiación de la capa resolidificada, con diversos intermetálicos. (124, 145, 198, 201, 208, 230, 232)

En dichos estudios se aprecia una falta de consonancia entre la evaluación de la homogeneidad del sistema material como conjunto protector, y el detalle de las propiedades microestructurales y de especiación de la capa aleada. En este sentido, los enfoques sobre el proceso de aleación superficial con láser del sistema Al-Fe (con

sustratos base Fe) resultan insuficientes, ofreciendo así una oportunidad o *nicho* de investigación, como se concreta en el apartado siguiente.

4. NOVEDAD DE LA INVESTIGACIÓN DE TESIS

Los aspectos operativos descritos en los apartados precedentes permiten establecer una base sólida sobre la que plantear mejoras en el proceso de aleado con láser del sistema material de interés. Sin embargo, es preciso antes enfocar la etapa de resolidificación y sus implicaciones directas en cuanto a las propiedades finales, termomecánicas y de resistencia a la corrosión. Sólo mejorando estas propiedades puede lograrse una mejora de la vida útil del sistema material como recubrimiento protector.

El control del proceso de resolidificación permite abordar simultáneamente dos aspectos, claves en lo que puede entenderse como rendimiento material del sistema protector. Mediante una óptima resolidificación puede homogeneizarse el sistema material tanto a nivel metalúrgico como microestructural, posibilitando que las heterogeneidades físicas (defectos diversos, grietas y límites de grano) y químicas (segregaciones y precipitados) se distribuyan de forma uniforme tanto por toda la superficie como en profundidad.

Gracias a esta distribución se logra una mayor homogeneización composicional del sistema, con implicaciones directas tanto en la precipitación y afino de los aleantes más resistentes a la corrosión (caso de Cr en el sistema Fe-Al), como en la suavización de los gradientes de tensiones termomecánicas a lo largo del sistema (antes y después de la eventual puesta en servicio).

La consecución de ambos aspectos requiere abordar cómo se resuelve espacialmente el tratamiento térmico. De tal forma, según cómo se cubra superficialmente la muestra con el láser se podrá influir en el gradiente térmico en profundidad, definiendo así la pauta de crecimiento cristalino y de precipitación de fases. Dicha pauta determina en última instancia la microestructura resultante, variando las propiedades termomecánicas globales del sistema protector según la distribución tridimensional de los tamaños de grano, así como según su orientación relativa.

En este sentido, los desarrollos columnares, con límites de grano en paralelo, ofrecen una adecuada distribución de los esfuerzos termomecánicos a lo largo de la capa. Así mismo, el control del grado de afino y dispersión de las fases secundarias ricas en

coaleantes, contribuye de igual modo a suavizar la distribución de tensiones termomecánicas por toda la capa, particularmente al desarrollarse la formación de sus respectivos óxidos.

Una adecuada resolución espacial del tratamiento láser implica necesariamente controlar la dosificación temporal de la energía por la superficie de la muestra procesada. Convencionalmente se aplica un haz láser con un perfil circular o puntual, barriendo secuencialmente la superficie, siguiendo un patrón escalonado o de bandas. Bajo esta secuencia de barrido, se desarrolla una pauta de afectación térmica (Zonas Afectadas por el Calor, Z.A.C.) entre las áreas siendo fundidas y las previamente tratadas, ya resolidificadas.

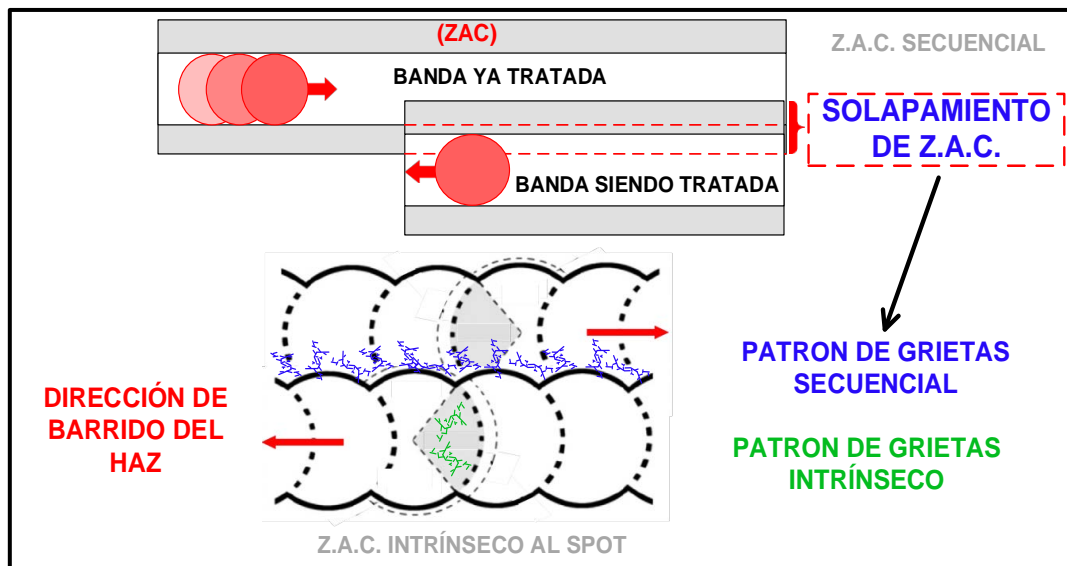


Figura 30. Esquema en alzado del solapamiento de Zonas Afectadas por el Calor (Z.A.C.) durante el barrido láser puntual siguiendo una secuencia de bandas.

Dicha pauta de solapamiento induce un característico agrietamiento, manifestado tanto en el sentido del barrido, dentro de una misma banda o serie de puntos (patrón secuencial), como en el sentido de avance de la secuencia de bandas (patrón intrínseco al *spot* o punto). En las Figuras 30 y 31 se ilustra este fenómeno, incluyéndose micrografías en las que se evidencia el efecto de la afectación térmica.

El modo de barrido secuencial, denominado en lo sucesivo barrido de haz, lleva implícitas unas características morfológicas particulares. Además del agrietamiento asociado a las áreas afectadas por el calor, el desarrollo microestructural superficial presenta una marcada variación en la orientación granular entre el centro de las bandas y sus extremos, generándose una simetría específica, análoga a la evidenciada en las

micrografías de la Figura 31. La concurrencia de los patrones de agrietamiento y los cambios en la orientación y afino microestructurales deviene en último término en una elevada susceptibilidad al deterioro, entendido como la concurrencia de fenómenos termomecánicos y de corrosión.

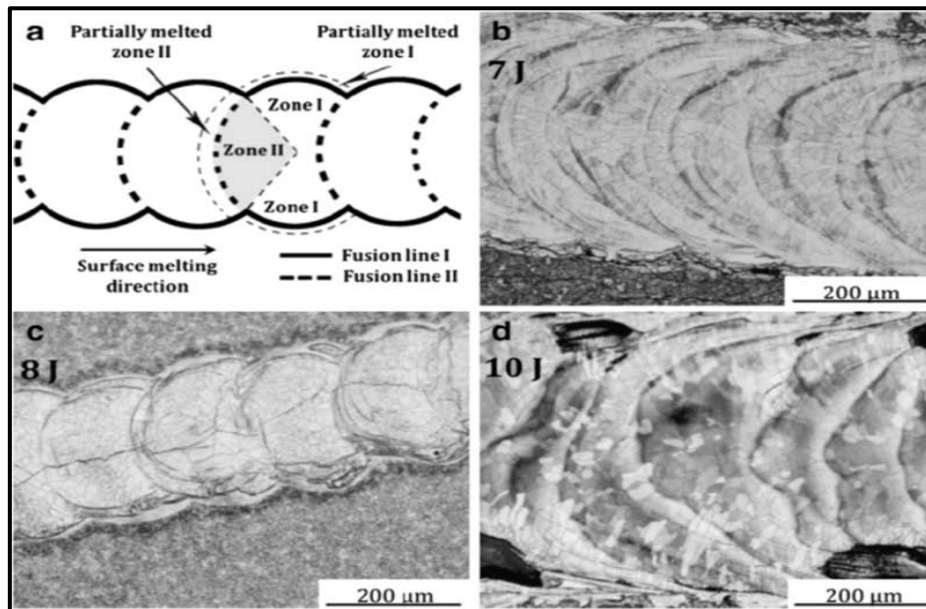


Figura 31. Esquematación del avance de la fusión/resolidificación en una única banda de barrido con láser puntual en modo pulsante (a), identificando los dos tipos de zonas afectadas por el calor. Se incluyen micrografías superficiales de las superficies resultantes a tres energías de pulso (b-d: 7, 8 y 10 J respectivamente). Las micrografías superficiales han sido tomadas tras revelar la microestructura, resaltando aún más los patrones de agrietamiento asociados. (124)

El diseño de los procesos convencionales de *alloying* mediante laser se centra en modular los parámetros operativos del láser. Así, por ejemplo, en modo pulsante pueden modificarse aspectos como la frecuencia de repetición, la intensidad energética (potencia) del pulso, o la velocidad del barrido. Complementariamente, puede abordarse el grado de solapamiento entre las bandas de barrido, induciendo distintos grados de afectación por calor. Este enfoque práctico si bien permite modular la distribución y severidad de los defectos (grietas y porosidades) y heterogeneidades (incluyendo los gradientes microestructurales a nivel superficiales y en profundidad), adolece intrínsecamente de un control profundo del proceso de resolidificación, limitándose a mitigar los efectos colaterales del barrido secuencial.

La presente investigación de Tesis plantea una redefinición del propio proceso de aleado con láser. El enfoque clave consiste en sostener una elevada simetría en el perfil térmico desarrollado sobre la muestra, a fin de que el proceso de fusión/resolidificación devenga en una minimización de las heterogeneidades en la capa resultante. En este sentido, el

cambio respecto al convencional barrido de haz, consiste en estabilizar un *pool* de fusión lineal desplazando perpendicularmente la muestra respecto al barrido lineal.

En la Figura 32 se muestra una comparativa entre el procesado secuencial (barrido de haz) y el barrido lineal, en el que el barrido del haz laser se limita en mantener una línea de fundido estática en relación a la muestra.

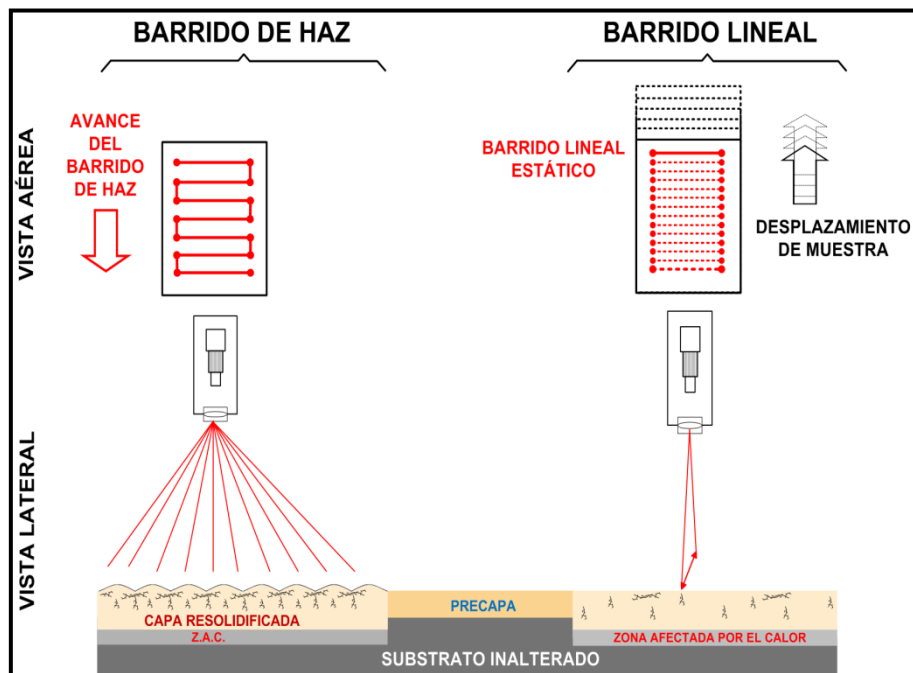


Figura 32. Comparación entre el convencional barrido de haz y el barrido lineal, mostrándose una vista superior o aérea y la vista de sección lateral, en profundidad.

Mediante el barrido lineal se posibilita una homogeneización del tratamiento térmico tanto espacial como temporalmente, minimizando notablemente los efectos colaterales, tanto por agrietamientos en Z.A.C. como por gradientes microestructurales superficiales y en profundidad. Estos últimos son intrínsecos a todo tratamiento térmico con fusión, pero el interés de la variante de procesado planteada estriba en que se flexibiliza el control del proceso de fusión/resolidificación al introducir el desplazamiento de la muestra en relación al haz lineal.

De tal modo, con el desplazamiento de la muestra se facilita la modulación del gradiente térmico entre el *pool* de fusión y el sustrato subyacente afectado por el calor. Gracias a esto se puede incidir de forma satisfactoria en la etapa de nucleación y crecimiento temprano de la capa en resolidificación, ya aleada con el sustrato. De forma ilustrativa, en la Figura 33 se muestran las posibilidades de recrecimiento en relación a la velocidad de desplazamiento de la muestra, equivalente a la velocidad del frente de fusión y el de

resolidificación.

Más allá de los cambios morfológicos en el patrón de resolidificación y crecimiento granular a distintas velocidades en relación a la mezcla de aleantes, la Figura 33 viene a evidenciar dos aspectos.

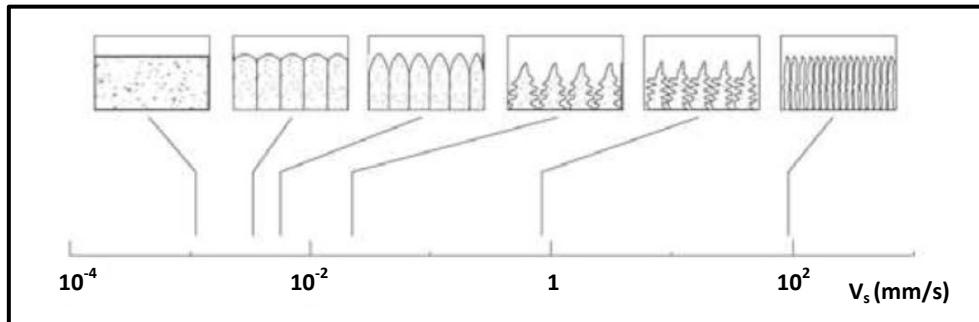


Figura 33. Correlación del patrón del recrecimiento granular en relación a la velocidad de avance del frente de solidificación (V_s) para el sistema binario Al-Cu.(16)

Por un lado el efecto de la competencia entre el crecimiento de grano a expensas del fundido remanente y la interdifusión a través de los límites de grano. En un extremo, a muy bajas velocidades de avance de los frentes fusión/resolidificación ($1 \mu\text{m/s}$), se posibilita el desarrollo monocristalino, mientras que en el otro se consolida una matriz dendrítica, derivada de una alta densidad de puntos de nucleación en la interfase con el sustrato sólido.

Por otro lado, evidencia el efecto de la simetría del crecimiento granular, con granos paralelos en toda su extensión al asumir un perfil térmico plano-paralelo con la interfase del sustrato. Si bien la Figura 33 ayuda a visualizar el proceso de resolidificación, resulta irreal. Esto es inmediato pues todo tratamiento de fusión sigue una pauta dimensional y temporal, no pudiendo incidir sobre toda la muestra a la vez. De tal forma, resulta ineludible el desarrollo de un patrón de direccionalidad en el recrecimiento granular, íntimamente ligado al gradiente térmico asociado al avance del *pool* de fusión.

La clave de la mejora última de las propiedades del sistema protector reside así en aumentar en lo posible la simetría del patrón de recrecimiento granular, propiciado por el modo de barrido lineal respecto al barrido de haz puntual. Las Figuras 34, 35 y 36 ayudan a visualizar el efecto de la direccionalidad granular, mostrando micrografías de cortes laterales reales y una esquematización del proceso de resolidificación comparativo entre el barrido de haz y el lineal.

La Figura 35 corresponde a un barrido de haz, siguiendo una superposición del 50% entre bandas, de izquierda a derecha. Como se evidencia en ambas micrografías, cada *track* o banda de pasada del láser induce un marcado patrón de grietas. Éstas son visibles tanto en el *bulk* de las áreas resolidificadas, como en los límites entre las bandas, o en la subyacente zona afectada por el calor. Dicho patrón de grietas secuencial se distingue con facilidad de los límites de grano resultantes, mostrando desarrollos aserrados de ángulos agudos, con múltiples cambios en la dirección de avance de las grietas.

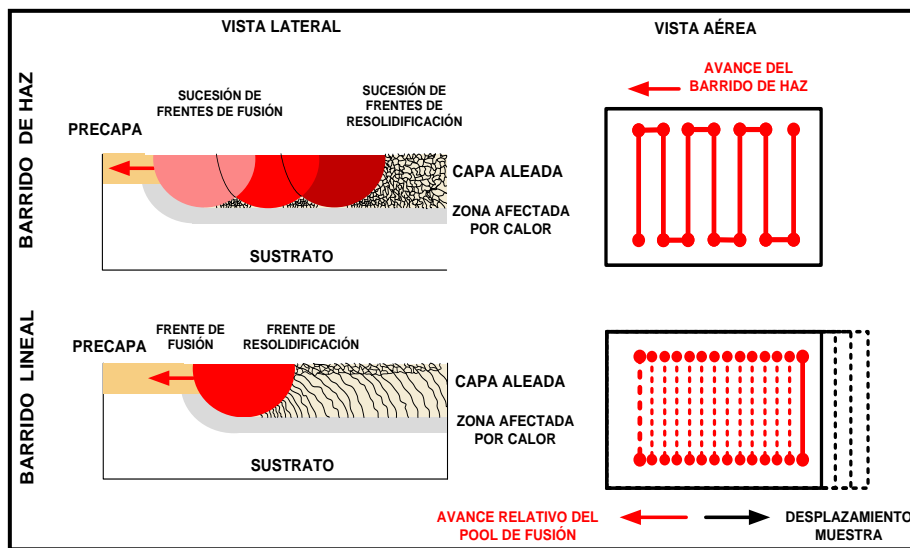


Figura 34. Comparación de los patrones de recrecimiento en base a un barrido de haz y al barrido lineal.

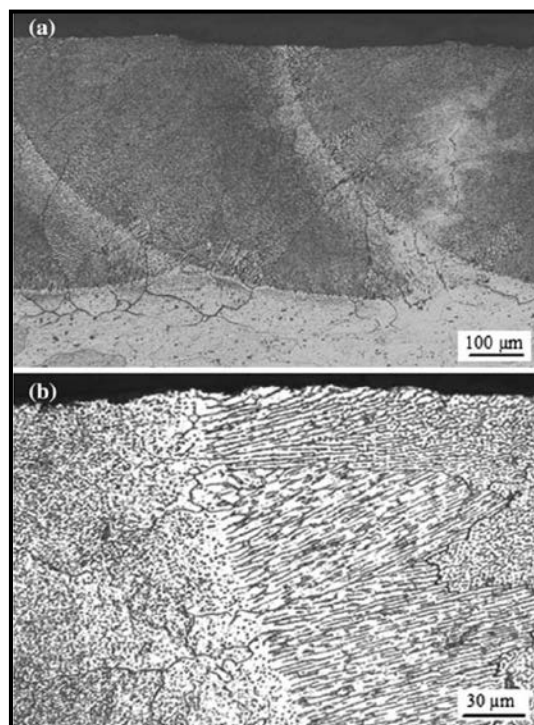


Figura 35. Corte lateral del barrido de haz de una precapa de Al sobre acero. (232)

Además de los desarrollos de defectos como las grietas, resulta evidente en la ampliación el cambio en la direccionalidad de los granos en las interfases entre pasadas o *tracks* del láser, pasando a un patrón equiaxial al alejarse lo suficiente el fundido por resolidificar de la interfase en profundidad de cada pasada. De forma similar, en la Figura 36 se muestra el cambio en la orientación de las recristalizaciones, siguiendo el gradiente máximo de temperatura entre el fundido y la interfase sólida.

La Figura 36 permite una comparación aproximativa en la direccionalidad granular derivada de una única banda de fusión (nótese en *a*) la simetría respecto a la vertical) y un barrido lineal, con todos los granos recristalizados desde la interfase inferior siguiendo el sentido de avance del fundido. Aun considerando que corresponde a un procesado laser con adición *in situ* de Al, sin precapa, resulta interesante constatar además el suave cambio en el tamaño y orientación granular en las inmediaciones de la interfase externa.

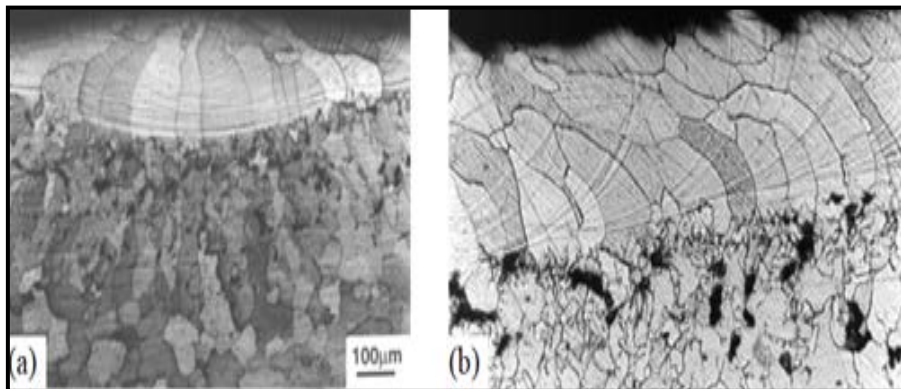


Figura 36. Cortes laterales comparativos de un barrido de haz(a) y lineal (b) sobre un acero con adición *in situ* de Al en forma de polvo. (201)

La aplicación del barrido lineal planteado genera un frente continuo de fusión/resolidificación que conceptualmente resulta asimilable al *floating zone* aplicado tradicionalmente en procesos de purificación y obtención de monocristales empleando fuentes térmicas convencionales. Sin embargo, es con la incorporación de sistemas láser en el campo cerámico cuando se ha desarrollado notablemente la técnica, pasando del *laser floating zone* (LFZ) (263, 265) al *laser zone melting* (LZM), a razón de cambios clave en el modo particular del uso del haz láser (*laser beam scanning*). Con esta última variante se ha logrado establecer un mayor control efectivo de la direccionalidad de la matriz resolidificada resultante, aspecto clave en múltiples aspectos del rendimientos material de las piezas tratadas mediante LZM (283-291).



Con esta perspectiva, el interés último de la presente investigación de Tesis estriba en ahondar en el control de la calidad última de los recubrimientos protectores, focalizando en un sistema Fe-Al. Además de la mejora en las prestaciones termomecánicas, la profundización en el control del frente de fusión/resolidificación abre además la puerta a modular el grado de homogeneización composicional del sistema protector, pudiendo llegar incluso a abordar enriquecimientos en elementos de interés a distintas profundidades de la precapa. Esto último resulta de interés de cara a incidir en distintos fenómenos clave en el rendimiento de un sistema protector, tales como la interdifusión con el sustrato o la estabilización de los óxidos en formación durante el servicio de las piezas, claves en la mejora de la resistencia a la degradación.

5. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN DE TESIS

Los objetivos de la investigación de Tesis pueden condensarse someramente en los siguientes aspectos o puntos de interés:

Estudio comparativo del uso de distintos láseres en el tratamiento de recubrimientos Fe-Al ya consolidados y por consolidar, incluyendo los modos de operación del láser, pulsante o continuo. Identificación de condicionantes operativos críticos respecto al uso *in situ* de láseres sobre recubrimientos de uso industrial.

Ampliación del conocimiento del proceso de aleación superficial con láser en el sistema Fe-Al, incluyendo el cambio en la especiación de las fases resolidificadas a lo largo de la capa, así como la modulación de la direccionalidad microestructural en las fases resolidificadas.

Valoración de la modificación superficial con láser de recubrimientos protectores Fe-Al, considerando la rugosidad superficial como parámetro de calidad del acabado superficial, sirviendo de indicador del grado de desarrollo de grietas superficiales que sirvan de vía preferente de especies corrosivas hacia el sustrato.

Modificación del modo de barrido de haz láser a barrido lineal, tanto para minimizar efectos negativos en el acabado superficial como, muy especialmente, para incrementar el control sobre los cambios en la orientación granular del recubrimiento aleado durante su resolidificación.

Establecimiento de las bases de conocimiento del proceso de aleación con láser de sistemas Fe-Al de cara a rediseñar su composición en profundidad, particularmente al respecto de la distribución de elementos terciarios, sean coaleantes del sustrato o como adiciones específicas a la composición de la precapa a alear. Planteamiento de factores de interés para distribuir de forma selectiva elementos como el Cr o el N, de interés directo en la reducción de las pérdidas externas e internas del Al.





PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La presente investigación de Tesis doctoral tiene como foco central el empleo del procesado láser para aplicar un tratamiento térmico capaz de mejorar aspectos críticos de las características físico-químicas del sistema material a estudio, pudiendo así potenciar su aplicación como recubrimiento protector.

El planteamiento experimental se circunscribe a dos vías de estudio. La primera se centra en el procesado láser de muestras de acero con el sistema Al-Fe ya conformado, divididos en dos grupos de muestras según el método de obtención del recubrimiento. La segunda se aplica a un grupo de muestras con una precapa de aluminizado ya depositada, procediendo a su modificación con el fin de desarrollar la formación de aluminuros de Fe.

Los dos primeros grupos experimentales, partiendo de aluminuros de Fe ya conformados, ofrecen un punto de análisis significativo al tratarse de muestras representativas de recubrimientos ya instalados en planta. En ese caso el procesado láser tiene como objeto central mejorar las características físicas de la capa de recubrimiento, poniendo el foco en su homogenización superficial. Dicha homogenización se concretaría en la reducción de la densidad de defectos más externos, tales como grietas o porosidades, así como de irregularidades de capa, derivadas de posibles fallas en la fabricación de piezas recubiertas a escala industrial.

La segunda vía de estudio, enfocada en la fabricación directa del recubrimiento de intermetálicos Fe-Al, plantea el uso del láser para abordar de forma simultánea dos aspectos de interés. Por un lado, análogamente a la vía de estudio precedente, consolidar una superficie lo menos heterogénea posible, reduciendo la susceptibilidad al deterioro de la capa protectora. Por otro lado, establecer las bases para modular el proceso de aleación entre el sustrato base Fe y la precapa de Al.

Dicho proceso de aleación se relaciona íntimamente con diversos aspectos de sumo interés de cara a maximizar la vida operativa del sistema protector. De forma inmediata, permite abordar el control de la orientación microestructural durante el proceso de resolidificación, con implicaciones cruciales en el comportamiento de la capa resultante frente a la degradación (entendida de forma amplia, como se detalla en los apartados 2.2.2 y 2.2.3).

Complementariamente, la profundización en el control del proceso de aleación y resolidificación permitiría establecer un gradiente en la composición de los intermetálicos Fe-Al. De tal forma se podría suavizar las diferencias entre recubrimiento y sustrato respecto a determinadas propiedades termomecánicas de interés (p.e. coeficiente de dilatación y conductividad térmica). Así mismo, la presencia de otros elementos del acero, caso del Cr o el N, abre la vía a incidir en el control de su distribución a lo largo del sistema protector resultante, pudiendo contribuir a reducir las pérdidas materiales, externas e internas, durante el servicio (ver apartado **2.3.2**).

6.1. SISTEMA EXPERIMENTAL

A continuación se desglosan las características fundamentales del sistema experimental empleado relacionando los sistemas de muestras, la equipación láser y sus parámetros de interés, así como el control de atmósfera y el dimensional. Posteriormente se concretan las condiciones experimentales aplicadas en los distintos ensayos y, finalmente, se desglosan los medios analíticos empleados para evaluar los resultados experimentales.

Cabe reseñar de antemano que el desarrollo experimental detallado en este bloque se halla en cierta medida condicionado por la disponibilidad en el tiempo de los medios materiales empleados. Así, resultan particularmente reseñables las diferencias en el tamaño de los grupos de muestras disponibles. Esto, unido a la dispar disponibilidad temporal de la equipación empleada (particularmente láseres), ha condicionado el diseño de experimentos hasta el punto de, por ejemplo, aplicarse varios tratamientos a una misma muestra, complicando consecuentemente su posterior caracterización. Con todo, se ha logrado armar un enfoque experimental global que ha permitido cubrir los objetivos planteados para la investigación de Tesis.

6.1.1. Sistema muestral

En el apartado **2.3.1** se avanzó la definición del sistema material a estudio, partiendo de sustratos base Fe, acero grado P92 (composición elemental en Tabla 2). Con esta base, como se avanzó previamente, los sistemas materiales empleados se dividen en dos tipos. Por una lado muestras de acero P92 con recubrimientos de aluminuros de Fe ya consolidados y, por otro lado, muestras con tan sólo una capa de aluminizado, esto es, sin intermetálicos Fe-Al.

El primer grupo, con aluminuros de Fe como recubrimiento, se subdivide a su vez en dos, según el método de aplicación de la precapa de Al: bien por deposición química en fase vapor en un reactor de lecho fluidizado (CVD-FBR en inglés), o bien mediante una suspensión de partículas de Al, *slurries*. Compartiendo ambos casos una etapa final de curado térmico en horno para consolidar el recubrimiento difusional de aluminuros de Fe. El segundo grupo, sin capa de intermetálicos Fe-Al, fue fabricado mediante deposición en fase vapor (PVD, por sus siglas en inglés), con la variante *magnetron sputtering*. En la Figura 37 se muestran fotografías de muestras representativas de los grupos de muestras considerados, incluyendo una probeta de acero desbastada, otra con la precapa de aluminizado ya aplicada y la última con el recubrimiento difusional vía *slurry* ya curado térmicamente.

Los sustratos de acero usados para desarrollar los recubrimientos fueron dimensionados en forma de prisma rectangular, partiendo de una pieza tubular, hasta unas cotas finales de 20x10x3 mm. Previa a la deposición de Al las muestras fueron desbastadas con discos de papel abrasivo de carburo de Si, llegando hasta afino P1200 (tamaño de grano 15 μm). Previa a su la aplicación de los distintos recubrimientos, las muestras fueron limpiadas de restos de preparación en un baño de ultrasonidos durante 5 minutos, empleando isopropanol como medio líquido.



Figura 37. Fotografías de muestras representativas, respectivamente, de sustrato desnudo, solo aluminizado y de recubrimiento de *slurry* ya curado

La fabricación de dos de los tres grupos de muestras fue encargada a proveedores (AIN: Asociación de la Industria Navarra) y colaboradores externos (INTA: Instituto Nacional de Técnicas Aeroespaciales), mientras que el tercer grupo de muestras fue puesto a disposición de la investigación de Tesis por parte del Grupo de Investigación de Ingeniería de Superficies y Materiales Nanoestructurados (GISMN) de la Universidad Complutense de Madrid.

Este último grupo de muestras corresponde a capas de Al depositadas por deposición química en fase vapor en un reactor de lecho fluidizado, procediendo a continuación a un tratamiento térmico en horno para consolidar el recubrimiento difusional Fe-Al. Pueden encontrarse detalles del proceso de fabricación en literatura específica del Grupo de Investigación (184-191).

En el caso de las muestras solo aluminizadas, el equipo empleado por el suministrador (AIN: Asociación de la Industria Navarra) consistió en una cámara de PVD por *magnetron sputtering* de la casa comercial Sulzer-Metaplas-Ionon, modelo MZR 323. El proceso de aluminizado por arco catódico se desarrolló en una cámara con atmósfera de Ar (1×10^{-2} mbar) con una diferencia de potencial de 80 V en corriente continua, y una potencia de 4000 W durante la deposición de Al. De cara a alcanzar espesores de interés en la capa de aluminizado, el proceso de deposición se extendió a 15 horas en cada *batch* o lote de muestras recubiertas. La Figura 38 muestra una fotografía del equipo de PVD empleado en la deposición de la precapa de Al.



Figura 38. Equipo de PVD por *magnetron sputtering*, Sulzer-Metaplas-Ionon, modelo MZR 323.

El otro grupo de muestras obtenido externamente corresponde a los recubrimientos obtenidos mediante un aluminizado vía *slurry*, con el sistema de intermetálicos Fe-Al plenamente consolidados mediante tratamiento térmico. Si bien no se dispuso de datos de detalle respecto al proceso seguido por el colaborador externo (INTA: Instituto Nacional de Técnicas Aeroespaciales) en su fabricación (p.e. composición del *slurry* o rampas térmicas seguidas en el curado térmico del recubrimiento difusional), existen patentes generales (7, 266-271) así como referencias bibliográficas específicas (106, 110, 111, 272-274) que ofrecen una buena aproximación.

En apartados posteriores, relativos a la caracterización de muestras, se incluyen análisis de muestras de referencia que ayudan a establecer las características básicas de los blancos experimentales, sirviendo de base para correlacionar los resultados de los tratamientos láser.

6.1.2. Equipación láser

Durante el desarrollo de la investigación de Tesis la disponibilidad temporal de la equipación laser varió, solapándose con los cambios en el tamaño de los distintos grupos de muestras. En este sentido, cabe adelantar que las distintas localizaciones de cada equipo laser condicionó igualmente la accesibilidad a otros medios técnicos de interés, como los expuestos en subapartados posteriores (control de atmósfera y dimensional).

Los sistemas materiales a estudio están constituidos superficialmente bien por aluminizados o bien por capas ricas en Al. De tal forma, la elección de los tipos de láser a usados, además de depender obviamente de su disponibilidad física, se asocia a la eficiencia de la interacción del haz de una longitud de onda dada con la materia, resultando clave el porcentaje de absorción (o su complementaria, la reflectancia). En este sentido no se logró encontrar datos de absorción para sistemas Fe-Al, aunque sí para el caso de Al puro en incidencia normal (Figura 39). En base a la correlación entre la reflectancia y la longitud de onda (y a los equipos materialmente disponibles), se determinó el uso de láseres que generen haces con longitudes de onda en el infrarrojo cercano (diodo a 980 nm y YAG a 1064 nm), pese a sus bajos valores de absorción.

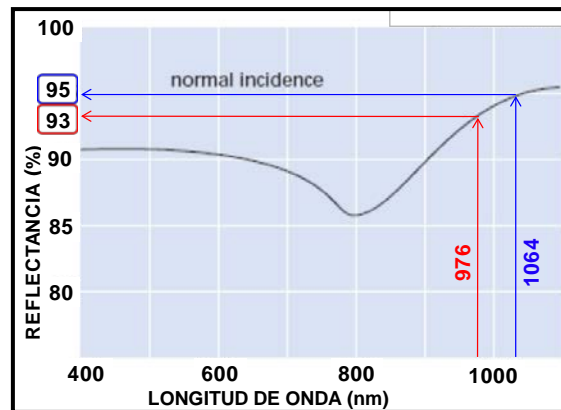


Figura 39. Correlación entre reflectancia y longitud de onda para Al puro en incidencia normal. Composición de (240).

Esta aproximación resulta adecuada para los grupos de muestras basados en *sputtering* de Al (sin postprocesado térmico alguno previo al láser), teniendo en cuenta que la penetración en Al puro a esas longitudes de onda se sitúa aproximadamente entorno a los 10 nm (226). Respecto a los sistemas con contenidos variables de Fe (grupos de muestras obtenidos mediante CVD-FBR y *slurries*, con tratamientos térmicos en horno) si bien no puede ofrecer una estimación sobre la absorción de la mezcla, sí cabe apuntar que la absorbancia en el infrarrojo cercano de los aceros de baja aleación se sitúa aproximadamente en el rango 30-80% (275).

Estos valores varían significativamente según el método de fabricación y conformado de las piezas analizadas, fundamentalmente debido a la incorporación en superficie de diversos contaminantes (p.e. óxidos), con notables valores de absorción en el infrarrojo cercano (entre el 70 y el 80% en el caso de los óxidos de Fe (275)). Considerando lo anterior los sistemas de muestras con una capa consolidada de Fe-Al presentarán valores de absorción superiores a lo del aluminio puro e inferiores a los de los aceros.

Dicho lo anterior, los láseres empleados en primer lugar(en colaboración con el grupo de investigación de Microóptica y Óptica GRIN de la Universidad de Santiago de Compostela) corresponden a láseres de estado sólido bombeados por diodos. Por un lado se usó un láser de cristal de ortovanadato de Y (YVO_4) dopado con Nd de la casa comercial Rofin (modelo PowerLine E30, de 30 W de potencia), y por otro lado uno tipo YAG, de cristal de granate de Al e Y ($Y_3Al_5O_{18}$) dopado con Nd, de la misma casa comercial (modelo PowerLine E20, de 20 W de potencia).

Posteriormente se tuvo a disposición, por cortesía de la casa comercial ROFIN, tanto un láser de diodo (marca DILAS, modelo COMPACT 300) de 300 W de potencia, como

un láser tipo YAG de 100 W de potencia (RS-MARKER 100D), como el mostrado en la Figura 40. En el apartado 6.2 se detallan varios aspectos y parámetros operativos de interés asociados a los láseres. Para la evaluación *in situ* de la potencia desarrollada se contó con un potenciómetro piezoeléctrico de la casa comercial OPHIR, modelo Nova II.



Figura 40. Equipo láser tipo YAG, RS-MARKER 100D ROFIN-SINAIR.

6.1.3. Control de atmósfera y dimensional

De cara a cubrir la necesidad experimental de controlar la atmósfera circundante durante el procesado con láser, a fin de acotar la interacción de especies oxidantes ambientales, se planteó el uso de cámaras de vacío. Inicialmente se tuvo acceso a cámaras y equipación de alto vacío para el procesado de los primeros grupos de muestras. Posteriormente, se replanteó la estrategia de trabajo, incluido operación con atmósfera controlada, recurriendo finalmente a una cámara de vacío como la mostrada en la Figura 41. Esta nueva cámara ofreció interesantes ventajas clave. Así, por ejemplo, resultó mucho más versátil al disponer de una ventana óptica más amplia. De tal forma pudo tanto procesarse más muestras sin romper el control de atmósfera, como aplicar el método de barrido de haz en línea, sin cambiar el ángulo de incidencia.

En esta nueva cámara se procedió a aplicar sucesivamente hasta 4 ciclos de purga/llenado con Ar para inertizar el medio gaseoso durante los ensayos. De tal modo, mediante una bomba de extracción (distinta a la de alto vacío), se vacía el volumen de la cámara aplicando una depresión total de 1 bar en la etapa de purga, e introduciendo Ar hasta una sobrepresión de 0.7 bares (1.7 bares absolutos; válvula de seguridad tarada a 2

bares absolutos) en la etapa de llenado. De tal modo se logró desplazar y retirar las fuentes oxidantes gaseosas, oxígeno y humedad ambientales, presentes tanto en el volumen libre de la cámara, como adsorbidos al conjunto de superficies internas de la misma.



Figura 41. Cámara de control de atmósfera empleada para inertizar el medio gaseoso de ensayo.

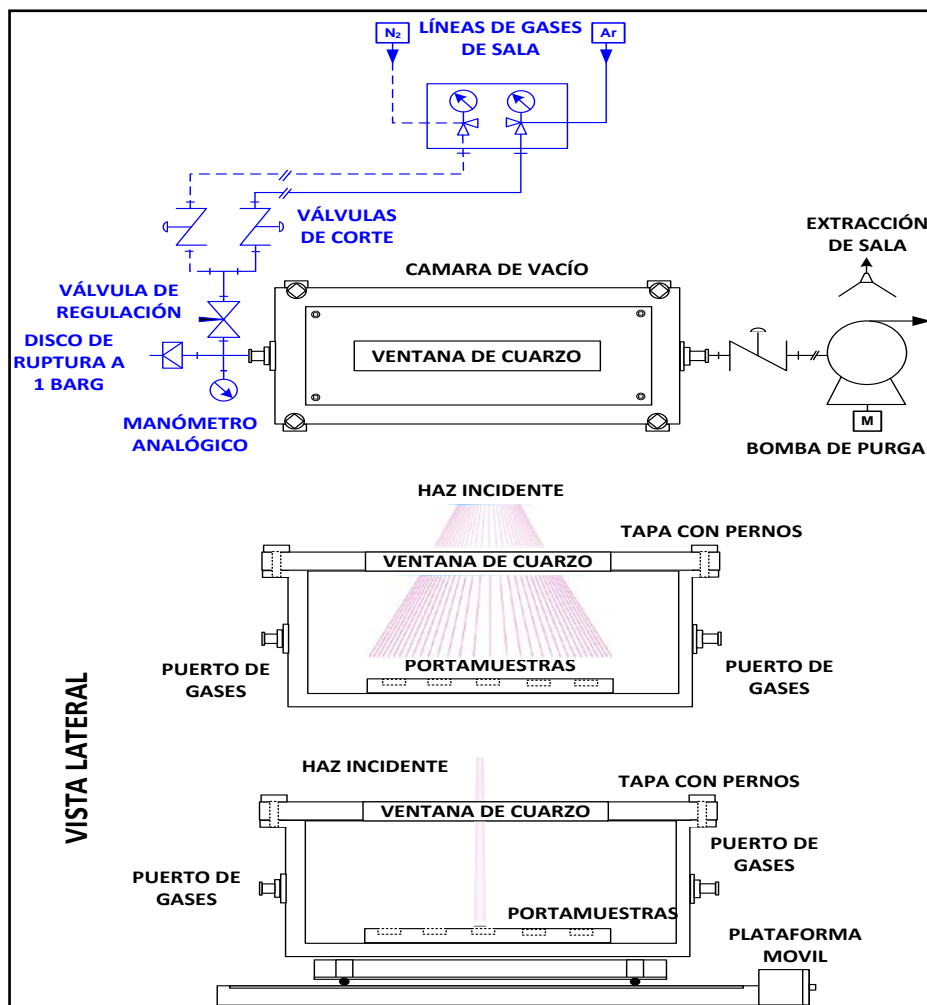


Figura 42. Esquema del sistema de control de atmósfera por inertizado, aplicado en parte de los ensayos, incluyendo la variante con control dimensional.

En la Figura 42 se muestra un esquema de la instalación experimental usada para cubrir tanto el control de atmósfera como el dimensional. Cabe realizar los siguientes comentarios al respecto del mismo. En primer lugar, respecto al control de atmósfera, se incluye en el esquema, en color azul, la sección de gases añadida para la realización de la inertización de la cámara. Conceptualmente el resto del esquema resulta análogo en el conjunto de ensayos en los que se aplicó control de atmósfera (bien alto vacío o inertización). En segundo lugar, la tapa de la cámara de vacío, mostrada también en la Figura 41, incorpora a su diseño una ventana de cristal de cuarzo. De tal forma la radiación saliente del emisor láser pasa sin interactuar con la ventana, dado que a la longitud de onda usada (infrarrojo cercano, entre 800 y 1064 nm) el cuarzo resulta transparente.

En tercer lugar se incluye en el diseño un portamuestras metálico fijado al cuerpo de la cámara de vacío. Gracias a este elemento, se permite la fijación mecánica de las probetas a ensayar, incorporando para ello muescas en las que enclavar las probetas y presillas de Al atornilladas para completar la inmovilización de las probetas. Gracias a este sistema se logró prescindir por completo del uso de adhesivos de base orgánica, los cuales acarrearían importantes riesgos durante la aplicación del tratamiento térmico.

En este sentido, la transmisión de calor por conducción hasta el adhesivo orgánico podría inducir la degradación del polímero, favoreciendo la contaminación de la atmósfera gaseosa dentro de la cámara. Ello afectaría tanto a la interacción superficial del láser con las muestras como, muy especialmente, a la interacción en la cara interna de la ventana de cuarzo de las emanaciones ricas en carbono con el haz láser. Esto último afecta críticamente tanto a la homogeneidad espacial del haz láser como a la transparencia de la ventana, pudiendo poner en riesgo la propia integridad de este elemento indispensable.

Además de lo anterior, en la parte inferior de la Figura 42 se muestran dos vistas laterales de la cámara de vacío. Ambas vistas se diferencian por la incorporación de una plataforma de control dimensional, manipulada por ordenador. Mediante esta herramienta se puede abordar el cambio en las condiciones de procesado planteadas para este desarrollo de Tesis (Figura 32). En este sentido, se posibilita la combinación del control bidimensional mediante galvanómetros del haz láser junto al uso de la plataforma móvil. Ello permite alcanzar el conjunto de probetas instaladas en el

portamuestras incidiendo con ángulos de marcado variables (en relación a la perpendicular a la superficie de la probeta), lo que habilita minimizar las implicaciones derivadas de la interacción del haz láser con posible eyecciones de materia desde la superficie irradiada; como, por ejemplo, al entrar en un régimen ablativo (Figura 18).

6.2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

A continuación en este apartado se detallan las condiciones experimentales aplicadas a cada grupo de muestras, incluyendo datos operativos de interés de los sistemas láser usados. En el apartado centrado en la discusión de resultados se correlacionarán los parámetros operativos escogidos para cada serie experimental con los aplicados a los grupos de muestras precedentes. De tal forma se podrá establecer de forma clara una visión de conjunto del proceso de evaluación analítica seguido en el desarrollo de la investigación de Tesis.

Los parámetros experimentales señalados en esta sección determinan las características del tratamiento térmico inducido con el láser, relacionado en último término con la dosificación de la energía incidente sobre las muestras. Dicha modulación energética depende tanto de aspectos técnicos de la propia fuente láser, como del flujo de calor al resto del sistema material. En relación a este último aspecto, uno de los parámetros experimentales de mayor interés corresponde a la velocidad de desplazamiento relativo o avance (V_A) de la muestra respecto al haz láser, controlado mediante la plataforma de control dimensional señalada en el apartado precedente la velocidad del modo de barrido lineal (ver Figura 32).

Los mencionados aspectos técnicos de la fuente láser incluyen la potencia efectiva de los tratamientos láser, su modo de operación (continuo o con pulsos a una determinada frecuencia), el diámetro sobre la muestra del haz puntual (*spot* en inglés) focalizado a una distancia dada del emisor, o la velocidad a la que dicho *spot* barre (V_B) la muestra cubriendo una trayectoria lineal (en un eje arbitrario x). En el caso de los ensayos modo de barrido de haz (Figura 32), en los que se prescindir de la velocidad de avance (V_A) para cubrir la superficie, el sistema de espejos galvanométricos del láser desplaza (en un eje y) las trayectorias lineales de los barridos (en eje x), debiendo aplicar un porcentaje de solapamiento entre pasadas sucesivas.

Antes de desglosar en detalle las condiciones experimentales aplicadas cabe ilustrar el

sistema experimental considerado en el desarrollo de la investigación de Tesis. Así, en la Figura 43 se indican los aspectos centrales del desarrollo experimental: equipación laser (de estado sólido tipo YAG o de diodo), tipo de muestra según su proceso de obtención (CVD, *slurry* o *sputtering*), modo de barrido (relacionado con el control dimensional) o el control de atmósfera.

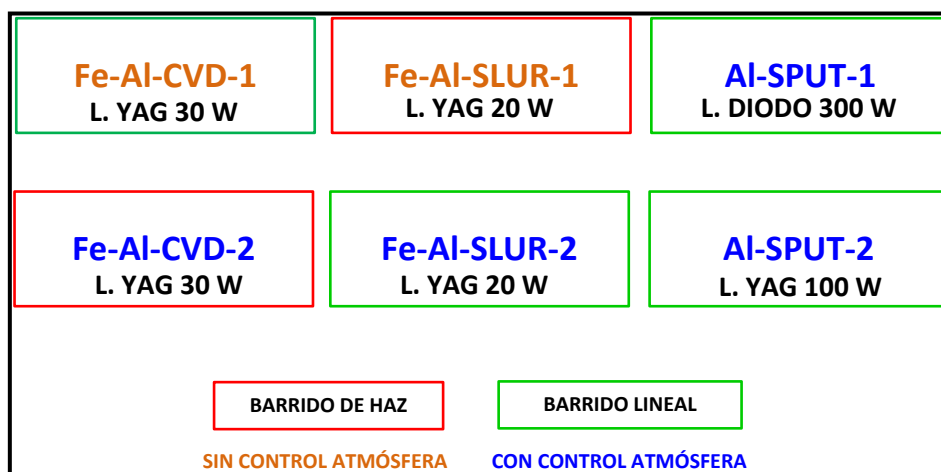


Figura 43. Esquema del desarrollo experimental seguido en la Tesis.

A continuación, en la Tabla 3 se muestran varios aspectos técnicos de la equipación láser usada, con impacto en su utilidad para el aleado con láser.

Tabla 3. Parámetros técnicos de interés de los láseres empleados.

Parámetro/láser	YAG 20-30 W	YAG 100 W	DIODO 300 W
Factor de calidad (M^2)	1.2	8	56.7
Diámetro de <i>spot</i> (μm)	34	220	1800

Las condiciones experimentales desglosadas a continuación corresponden a los ensayos de mayor valor experimental, omitiéndose incluir los datos correspondientes a muestras que no contribuyen de forma significativa a cubrir los objetivos de la investigación de tesis. Ello explica que en las tablas subsiguientes se mantenga la codificación original de las muestras, además de simplificar el propio manejo de los resultados en la elaboración de la memoria de Tesis.

En el grupo de omisiones referido se incluyen tanto los ensayos preliminares de cada grupo de muestras, como aquellos ensayos considerados defectuosos al darse desviaciones imprevistas respecto a las condiciones de diseño. Estas desviaciones se concretan en distintos aspectos prácticos del procesado, p.e.: descoordinación entre las órdenes de parada al sistema láser y el sistema de control dimensional, generación de

eyecciones y emisiones gaseosas que alteran la eficiencia del procesado e incluso interaccionan con componentes críticos del montaje (caso de la ventana de cuarzo en sistema de control de atmósfera). Si bien estrictamente no se incluyen en el cuerpo de esta investigación de Tesis las caracterizaciones correspondientes a los ensayos omitidos, los aspectos prácticos señalados antes sí son evaluados en la discusión de resultados pues en buena medida afectan al proceso de aleado.

6.2.1. Fe-Al-CVD-1/2

Tabla 4. Parámetros experimentales del grupo de muestras Fe-Al-CVD-1.

Código de tratamiento	Potencia (W)	Frecuencia (kHz)	Superposición (%)	Velocidad de barrido (mm/s)	Velocidad avance (mm/h)
CVD-1-15	30	0	N.A.*	500	360
CVD-1-16				500	180
CVD-1-17				500	36
CVD-1-18				750	36
CVD-1-19				1000	36

*: No Aplica. Modo de barrido lineal, no barrido de haz.

Tabla 5. Parámetros experimentales del grupo de muestras Fe-Al-CVD-2.

Código de tratamiento	Potencia (W)	Frecuencia (kHz)	Superposición (%)	Velocidad de barrido (mm/s)	Velocidad avance (mm/h)
CVD-2-1	26.25	0	0*	500	0
CVD-2-2	30			500	
CVD-2-7	22.5			500	
CVD-2-8	26.25			1000	

*: Distancia fija (50 μ m) entre líneas de pasada.

6.2.2. Fe-Al-SLUR 1/2

Tabla 6. Parámetros experimentales del grupo de muestras Fe-Al-SLUR-1.

Código de muestra	Potencia (W)	Frecuencia (kHz)	Superposición (%)	Velocidad de barrido (mm/s)	Velocidad avance (mm/h)	
SLUR-1-6	20	0	99	1200	0	
SLUR-1-7				1000		
SLUR-1-8				800		
SLUR-1-9				600		
SLUR-1-10				400		
SLUR-1-11				200		
SLUR-1-12		200	99	1200		99
SLUR-1-13						95
SLUR-1-14						90
SLUR-1-15						85
SLUR-1-16	80					
SLUR-1-17		75				

Tabla 7. Parámetros experimentales del grupo de muestras Fe-Al-SLUR-2.

Código de tratamiento	Potencia (W)	Frecuencia (kHz)	Superposición (%)	Velocidad de barrido (mm/s)	Velocidad avance (mm/h)
SLUR-2-1	20	200	N.A.*	400	36
SLUR-2-2				250	36
SLUR-2-3				100	36
SLUR-2-4				1200	36
SLUR-2-5				1200	18
SLUR-2-6				1200	54
SLUR-2-7				1200	360
SLUR-2-8		0		2000	36
SLUR-2-9				2000	3,6
SLUR-2-10		200		100	3,6
SLUR-2-11				100	1,8
SLUR-2-12				50	3,6
SLUR-2-13		0		100	3,6
SLUR-2-14				50	3,6
SLUR-2-15				100	1,8

*: No Aplica. Modo de barrido lineal, no barrido de haz.

6.2.3. Al-SPUT 1/2

Tabla 8. Parámetros experimentales del grupo de muestras Al-SPUT-1.

Código de tratamiento	Potencia (W)	Frecuencia (kHz)	Superposición (%)	Velocidad de barrido (mm/s)	Velocidad avance (mm/h)
SPUT-1-1A	88,5	0	N.A.*	400	400
SPUT-1-1B	268,1				400
SPUT-1-6A	227,9				300
SPUT-1-6B	227,9				400
SPUT-1-4A	227,9				600
SPUT-1-4B	227,9				500

*: No Aplica. Modo de barrido lineal, no barrido de haz.

Tabla 9. Parámetros experimentales del grupo de muestras Al-SPUT-2.

Código de tratamiento	Potencia (W)	Frecuencia (kHz)	Superposición (%)	Velocidad de barrido (mm/s)	Velocidad avance (mm/h)
SPUT-2-10	88	0	N.A.*	1000	50
SPUT-2-11				1000	100
SPUT-2-12				500	100
SPUT-2-13				500	200
SPUT-2-14				500	300
SPUT-2-15				750	300
SPUT-2-16				400	300
SPUT-2-17				300	300
SPUT-2-18				300	200
SPUT-2-19				600	200
SPUT-2-20				350	300
SPUT-2-21				375	300
SPUT-2-23				95	400

*: No Aplica. Modo de barrido lineal, no barrido de haz.

6.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

El objeto inmediato de la investigación de Tesis se focaliza en la mejora de un sistema material que actúa como recubrimiento protector frente a un medio agresivo. En este sentido, mediante la aplicación de un tratamiento térmico con láser se busca modular el efecto del aporte de calor al sistema material, alterando aspectos morfológicos, texturales y composicionales, claves en su rendimiento en servicio.

Por ello, para evaluar cambios a nivel físico se empleó microscopía electrónica de barrido (SEM), con y sin cañón de electrones de emisión de campo (*Field Emission Gun*, FEG-SEM). A fin de ayudar en la evaluar cambios en los desarrollos de las fases del recubrimiento se incluyó una etapa de revelado microestructural en el último grupo de muestras. Complementariamente se dispuso de microscopía confocal para realizar evaluaciones topográficas de la superficie de las muestras. Por otra parte, para evaluar cambios en la composición química a nivel cualitativo, se usó la difracción de rayos X en la identificación de cambios en las fases cristalinas; mientras que como técnica semicuantitativa se usaron detectores EDX-EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*), acoplados a los microscopios electrónicos de barrido.

6.3.1. Microscopía óptica y confocal

A fin de realizar una primera evaluación visual superficial de los tratamientos aplicados se usó en buena parte de los grupos de muestras un microscopio óptico Nikon MM-400-L. Respecto a la microscopía confocal se usó un microscopio SensofarPlu 2300, mostrado en la Figura 44, para la caracterización superficial de materiales sin contacto alguno con las muestras.

Este equipo ofrece una funcionalidad dual, adaptado para combinar la interferometría con la técnica confocal, usada preferentemente siendo ésta de mayor resolución lateral. Con este equipo de obtuvieron tanto mapas topográficos de las muestras como datos superficiales tales como la rugosidad promedio, R_a , o la distancia *pico-valle*, P-V, entre el punto más interior y el más superficial. El parámetro de rugosidad R_a se define como el promedio aritmético de las desviaciones de las alturas locales respecto a la línea central, establecida entre los valores extremos (distancia *pico-valle*, P-V).



Figura 44. Microscopio confocal SensofarPlu 2300 empleado en la evaluación topográfica de las muestras.

6.3.2. Difracción de rayos X, DRX

La difracción de rayos X es una técnica de determinación estructural, composicional y de identificación de fases cristalinas. En esta investigación de Tesis fue usada principalmente como herramienta de identificación, permitiendo evaluar cambios asociados al tratamiento láser. Para ello, se empleó un difractómetro PANalytical PRO-MRD, mostrado en la Figura 45. Con éste equipo se posibilita en último término la resolución cristalina de las muestras mediante la obtención de distancias interplanares y ángulos de difracción, permitiendo cotejar los resultados con la base de datos de sustancias ofrecida por el *software* de reconocimiento, asociado al equipo.



Figura 45. Difractómetro de rayos-X PANalytical PRO-MRD habilitado para la identificación de fases cristalinas

Este equipo usa la línea K_{α} ($K_{\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$, $K_{\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$) del Cu. Las medidas de difracción fueron realizadas principalmente tanto con incidencia de ángulo rasante (intervalo de medida entre 5° y 95° con un paso de 2°), como en incidencia normal (intervalo de medida entre 0° y 90° con un paso de 2°).

Complementariamente, se amplió puntualmente la caracterización a ángulos de incidencia no estrictamente rasante (de $0,5^{\circ}$ a 25°), pudiendo así modular la penetración de la radiación a fin de minimizar la componente del sustrato en la señal de respuesta. Para ello, la penetración del haz de rayos X se estimó mediante el *software* de identificación asociado al equipo, empleando el denominado coeficiente máximo de absorción (MAC por sus siglas en inglés).

Esta estimación pondera varios aspectos, entre otros, el grado de empaquetamiento (asimilable a la porosidad superficial de la muestra analizada) y la densidad promedio de la capa. En este sentido, a través de la caracterización de los cortes laterales de las muestras (además de con los análisis semicuantitativos por EDS), se pudo en última instancia rediseñar el ángulo de incidencia convenientemente, ampliando la caracterización a las fracciones remanentes del corte de las muestras.

Cabe reseñar por último que la difracción de rayos X se halla limitada a fases que presenten cierto grado de cristalinidad, no sirviendo para sistemas materiales predominantemente amorfos. La presente investigación, enfocada a la metalurgia láser, permite abordar sin mayores complejidades la definición cualitativa de las especies químicas, sean fases cristalinas bien desarrolladas in situ o bien preexistentes. Sin embargo, en el caso de afrontar evaluaciones de, por ejemplo, productos de corrosión tras ensayos bajo atmósferas de Proceso, se habría de diseñar el procedimiento experimental para maximizar la utilidad de esta técnica. En este sentido, se habrían de disponer rampas de enfriamiento suficientemente lentas como para posibilitar un cierto grado de cristalinidad en los productos de corrosión, reduciendo su consolidación como fases amorfas.

6.3.3. Microscopía electrónica de barrido, SEM-FSEM

Para desarrollar la caracterización morfológica de las muestras, tanto a nivel superficial como lateralmente, en profundidad, se usaron dos microscopios electrónicos de barrido, ambos de la marca JEOL (modelo JSM 6400 y JSM 6335F). Ambos microscopios

cuentan con detectores para electrones retrodispersados (además de secundarios), contribuyendo a discernir la distribución de elementos según su número atómico. Igualmente, estos quipos permiten la determinación elemental semicuantitativa gracias a acoplar espectrómetros de dispersión de energía de rayos X (EDX-EDS, en inglés), presentando éstos rangos de precisión del orden del 1-1,5 % en peso.

La incorporación del cañón de electrones de emisión de campo en el microscopio mostrado en la Figura 46, permite combinar la obtención de micrografías de alta profundidad de campo con imágenes de detalle a altos aumentos preservando una alta resolución; además de permitir análisis elementales mediante EDS con mayor de definición espacial. En este sentido, para mejorar la resolución topográfica del microscopio se dispuso una capa nanométrica de oro, particularmente en el estudio de los cortes laterales de las muestras.



Figura 46. Microscopio electrónico con cañón de electrones de emisión de campo, FEG-SEM en inglés, modelo JEOL JSM 6335F.

Es preciso señalar que los voltajes de aceleración aplicados fueron entre 15 y 20 keV, variando según el microscopio usado y, especialmente, según el objeto de la caracterización. En este sentido, las imágenes obtenidas por electrones retrodispersados, resultando éstos de una interacción más profunda en la muestra, son obtenidas con mayores voltajes para mejorar su resolución. Por contra, con electrones secundarios, más superficiales que los retrodispersados, resulta suficiente aplicar voltajes del orden de 15 keV, pues de tal modo se limita la pérdida de resolución topográfica. Por otra parte, en los análisis mediante EDS se ha de aplicar un voltaje de aceleración superior, aumentando el volumen de interacción a costa de una resolución topográfica menor.

6.3.4. Revelado microestructural

Con la idea de favorecer la identificación de cambios en la estructura microcristalina, resultantes del proceso de aleación con láser, se incorporó una etapa de revelado microestructural de las muestras en profundidad, en su corte lateral. El revelado, consistente en la inmersión de las muestras en una mezcla acuosa de ácidos, se desarrolló en dos etapas, con dos grados de severidad en el ataque en relación al tiempo de exposición o inmersión de las muestras en el líquido de revelado.

La composición de la mezcla de ataque se adaptó tanto a la composición del sistema material de interés, base Al, como al objeto del estudio: la evaluación del tamaño de grano y forma (en relación al control direccional de la resolidificación). En este sentido en las normas preceptivas (276-278) puede encontrarse información detallada de los procedimientos y alternativas de revelado en función de qué aspectos o elementos de interés se quiera evaluar preferentemente (granos, segregados, diversos defectos, etc.). En este sentido se consideró la solución tipo Keller como la más adecuada, siendo además la más usada en la bibliografía relativa a intermetálicos Fe-Al en la que se incluye el revelado (105, 216, 218). En la Tabla 10 se recogen los datos de composición y de tiempo de exposición a la solución de revelado.

Tabla 10. Detalles de la composición en % volumétrico, base acuosa, de la solución de revelado.

Reactivo	HF	HCl	HNO ₃	Tiempo de exposición (s)
Revelado R1	1	1.5	2.5	20
Revelado R2				10

Para aplicar el revelado se siguió el proceso habitual usado para el análisis de cortes laterales de muestras. Tras la realización de la caracterización por DRX, seguida de microscopía de la superficie de las muestras, se procedió al corte de las muestras mediante un disco de corte con diamante adherido en su filo (Labcut 150-#60-20090). Los cortes laterales se realizaron preferentemente en paralelo al avance del portamuestras en los tratamientos con movimiento relativo de las muestras (barrido lineal en la Figura 32) o, equivalentemente, en perpendicular al sentido del barrido del láser en los tratamientos sin avance del portamuestras (barrido de haz en la Figura 32).

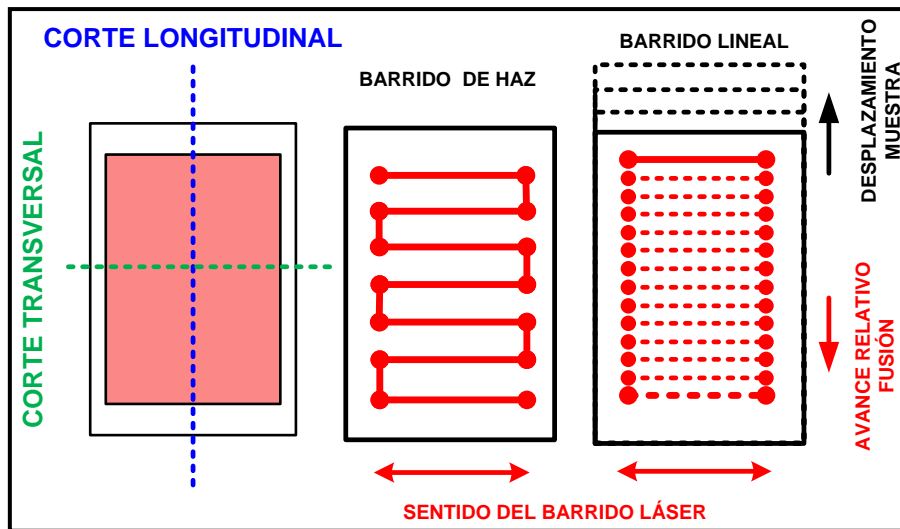


Figura 47. Esquemización de las alternativas de corte lateral.

Para ayudar a visualizar lo anterior, en la Figura 47 se muestran las direcciones de corte practicables de interés, en relación al movimiento relativo de los dos parámetros principales estudiados (velocidad de barrido y velocidad de avance del eje portamuestras). En los últimos grupos de muestras procesados, siendo los que mejores resultados ofrecieron (visualmente), se profundizó en el estudio de las secciones laterales, practicando ambos cortes. Tras éstos se procedió al desbaste con papel de carburo de Si de granulometría decreciente, hasta P4000 (tamaño de grano 5 μm), seguido del pulido con suspensión acuosa de diamante a 3, 1 y 0,25 μm . Finalmente se aplicó el revelado microestructural detallado en la Tabla 10, siendo preparado *ex profeso* en cada revelado.





RESULTADOS Y DISCUSIÓN



7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado de forma global se procederá a realizar una evaluación pormenorizada de los resultados experimentales alcanzados, relacionándolos entre sí en la perspectiva de los dos ejes centrales establecidos como objetivos del trabajo de investigación de Tesis: modificación superficial de los recubrimientos y modulación del proceso de resolidificación de cara al control de la orientación microestructural de la capa aleada.

En esta discusión de resultados se incluyen datos y figuras de los tratamientos láser de mayor interés, sirviendo de apoyo en la exposición y evaluación de los mismos. Previo al desglose por subapartados de la discusión de los resultados experimentales de cada grupo de muestras, se incluye a continuación un apartado inicial sobre la caracterización de las muestras de referencia. La evaluación de las características de los blancos experimentales servirá de base analítica de la discusión de los tratamientos térmicos con láser.

7.1. Muestras de referencia

A continuación se mostrarán las caracterizaciones más relevantes de los grupos de muestras de referencia, siguiendo el mismo orden de exposición que el de los grupos de muestras procesados y, posteriormente, se evaluarán los resultados correlacionándolos entre sí.

Así, en primer lugar en la Figura 48 se muestra un corte lateral de una muestra de referencia del grupo de muestras Al-Fe-CVD, incluyendo un análisis lineal por EDS de los elementos presentes, valorados en composición atómica. En las Figuras 49 y 50 se incorporan micrografías de detalle tanto superficiales como de cortes laterales, incluyendo un mapa elemental en dos dimensiones. Igualmente se muestra la correspondiente caracterización por DRX, Figura 51.

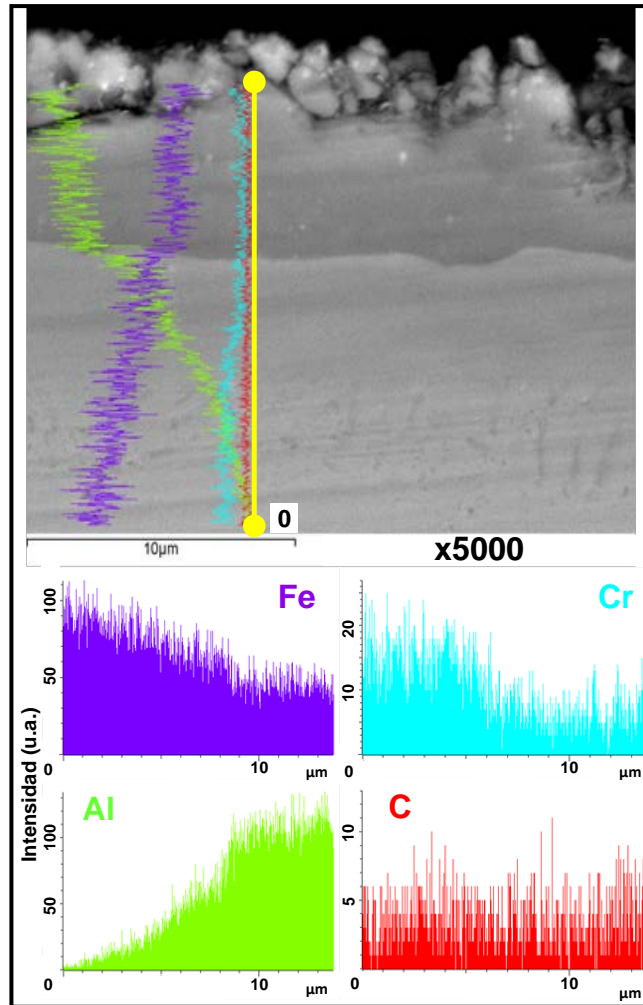


Figura 48. Micrografía por SEM de un corte lateral de muestra de referencia del grupo de muestras Fe-Al-CVD, incluyendo análisis elemental en línea.

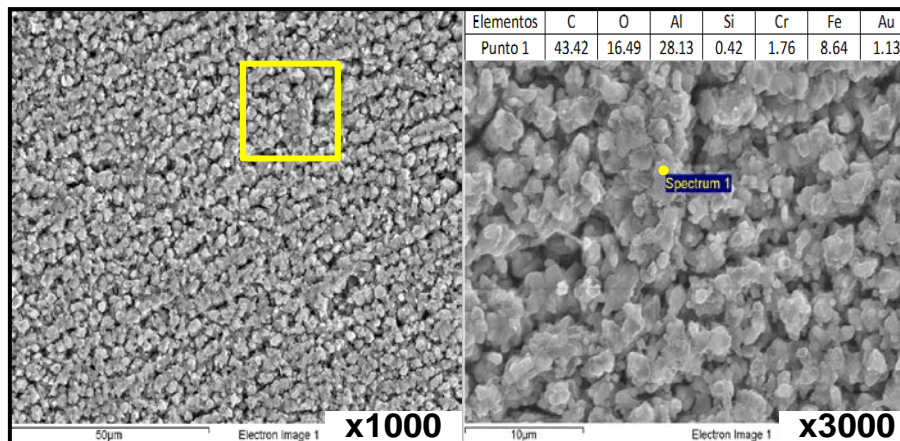


Figura 49. Composición de micrografías superficiales por SEM de una muestra representativa del grupo de muestras Fe-Al-CVD, incluyendo detalle de ampliación y análisis EDS.

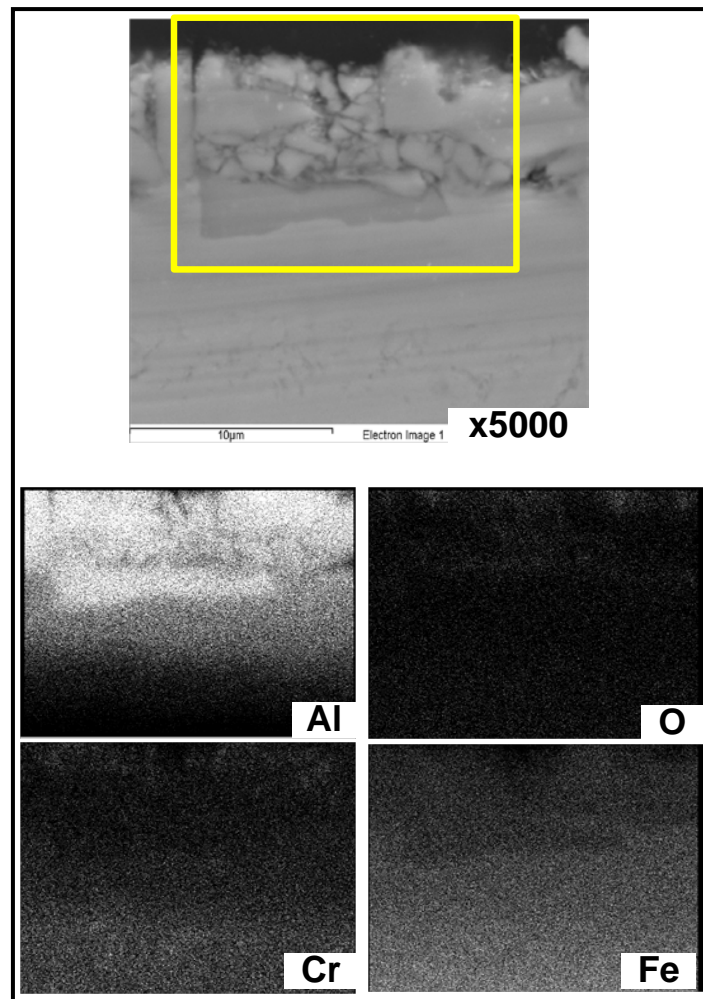


Figura 50. Micrografía SEM de un corte lateral de muestra representativa del grupo de muestras Fe-Al-CVD, incluyendo mapa de distribución de elementos.

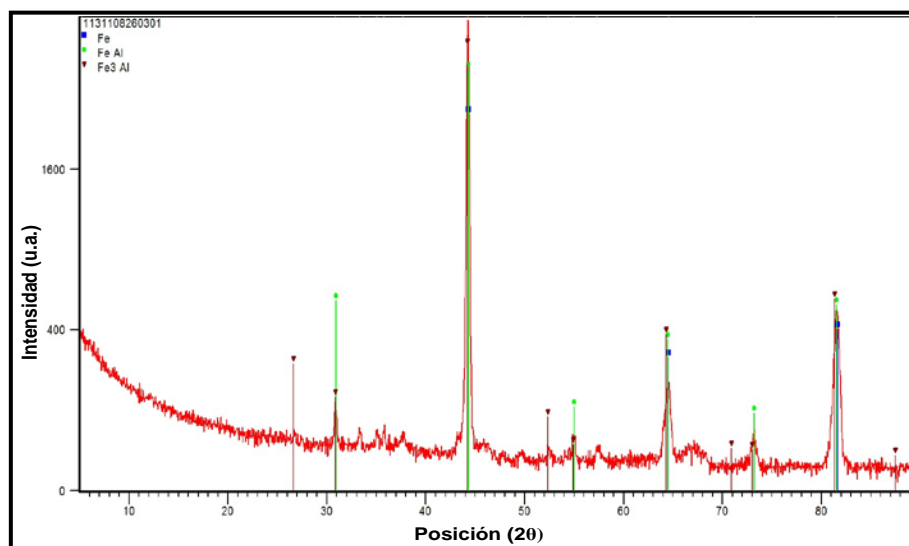


Figura 51. Caracterización por DRX en incidencia normal de la muestra de referencia Fe-Al-CVD.

Respecto al grupo de muestras Fe-Al-SLUR, en la Figura 52 se muestra la caracterización de un corte lateral, incluyendo análisis en línea y puntuales. Complementariamente, en las Figuras 53 y 54 se muestra una micrografía superficial de detalle y un corte lateral complementario al anterior, así como la correspondiente caracterización por DRX (Figura 55) y una medida topográfica de la superficie (Figura 56).

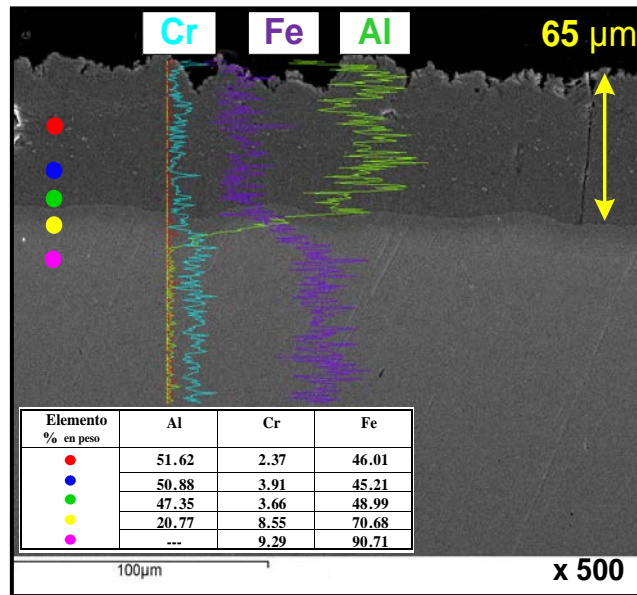


Figura 52. Micrografía por SEM de un corte lateral de muestra de referencia del grupo de muestras Fe-Al-SLUR, incluyendo análisis elemental en línea y serie de análisis puntuales por EDS.

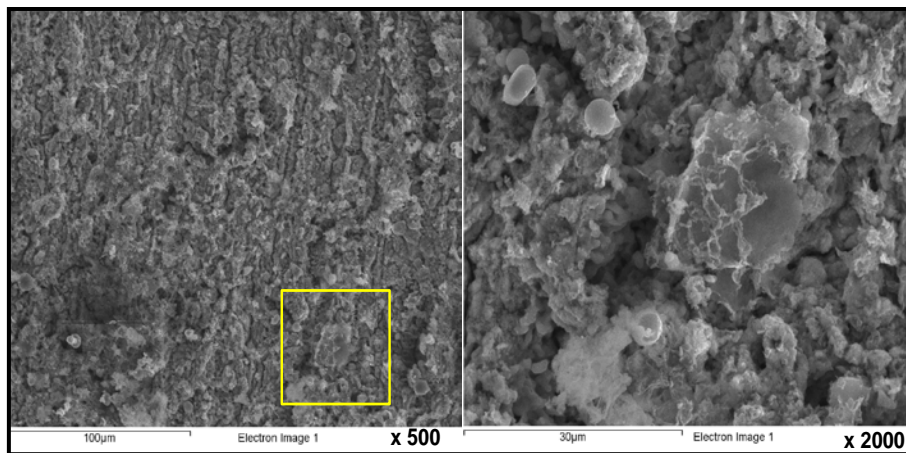


Figura 53. Composición de micrografías superficiales por SEM de una muestra representativa del grupo de muestras Fe-Al-SLUR, incluyendo detalle de ampliación.

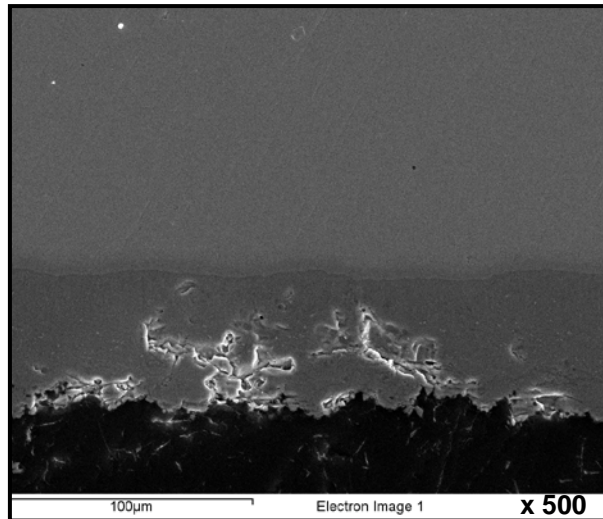


Figura 54. Micrografía SEM de un corte lateral de muestra representativa del grupo de muestras Fe-Al-SLUR.

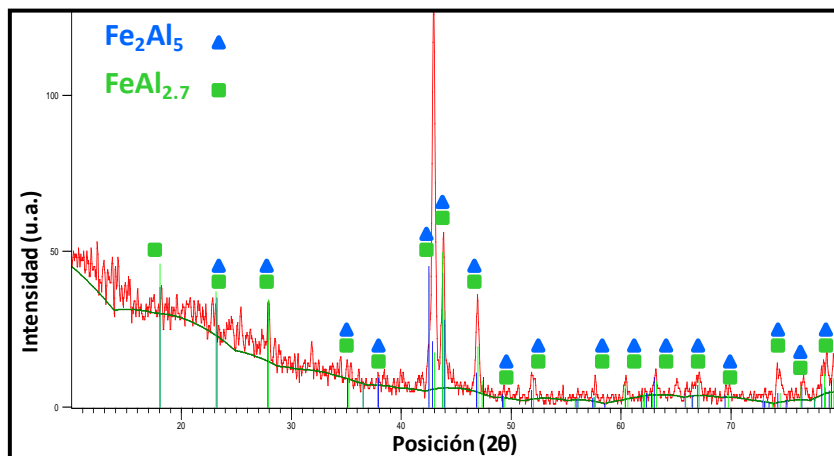


Figura 55. Caracterización por DRX en incidencia rasante de muestra de referencia Fe-Al-SLUR.

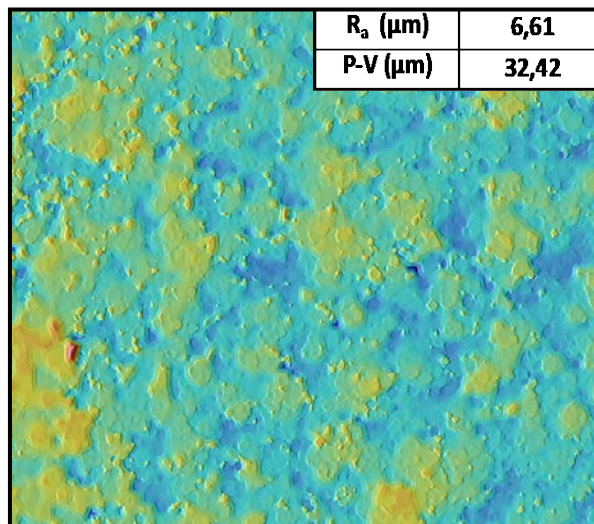


Figura 56. Imagen topográfica en tres dimensiones obtenida con microscopía confocal, correspondiente a una muestra de referencia del grupo de muestras Al-Fe-SLUR, , incluyendo parámetros de rugosidad.

Por último, respecto al grupo de muestras Al-SPUT, en la Figura 57 puede verse la caracterización de un corte lateral, incluyendo análisis en línea y detalle de ampliación. En las Figuras 58 y 59 se ofrecen detalles de superficie y de otros cortes laterales, apreciándose rasgos complementarios de la precapa de aluminizado. Igualmente se incluye la caracterización por DRX de la capa (Figura 60) y una medida topográfica de la superficie (Figura 61).

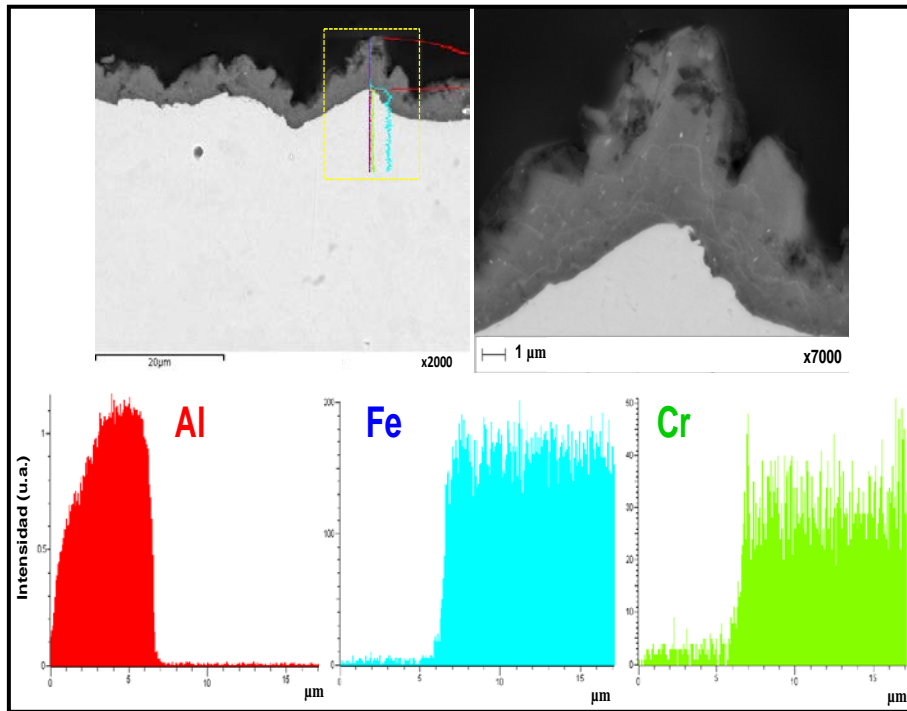


Figura 57. Micrografías por SEM con electrones retrodispersados de un corte lateral de muestra de referencia del grupo de muestras Al-SLUR, incluyendo análisis elemental en línea y ampliación.

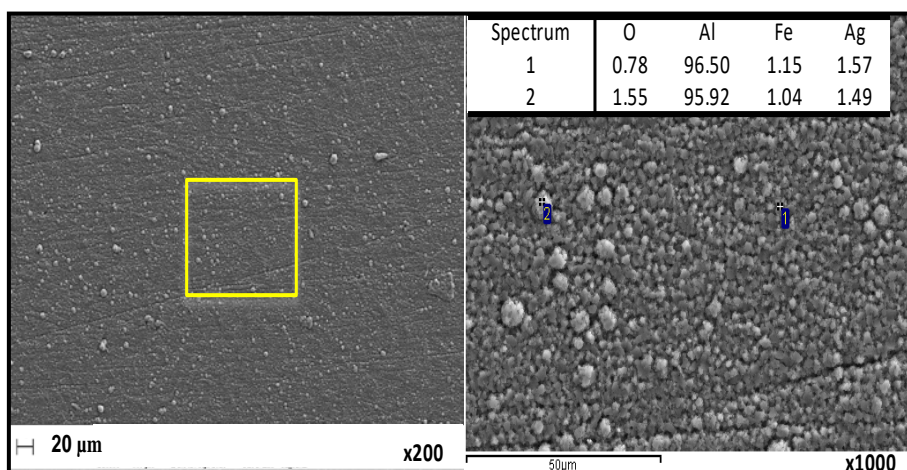


Figura 58. Composición de micrografías superficiales por SEM de una muestra representativa del grupo de muestras Fe-Al-SPUT, incluyendo detalle de ampliación y análisis puntuales por EDS.

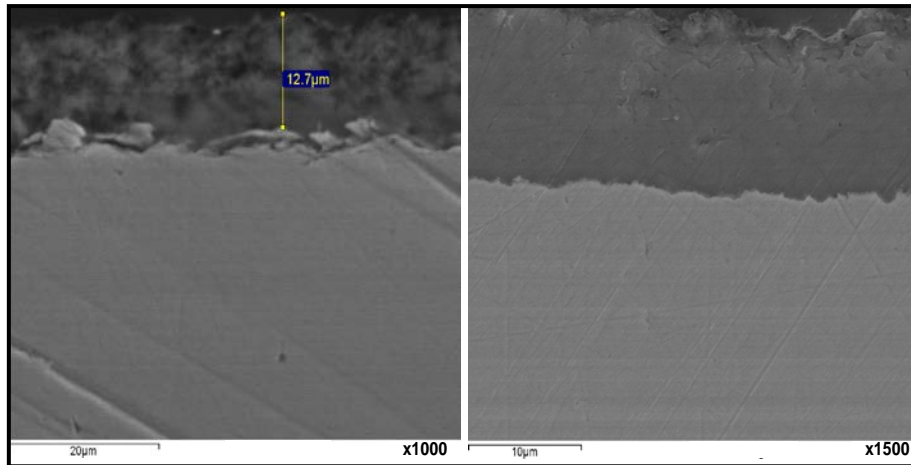


Figura 59. Micrografías por SEM de cortes laterales de muestra de referencia del grupo muestral Al-SLUR, incluyendo acotación de espesor de capa.

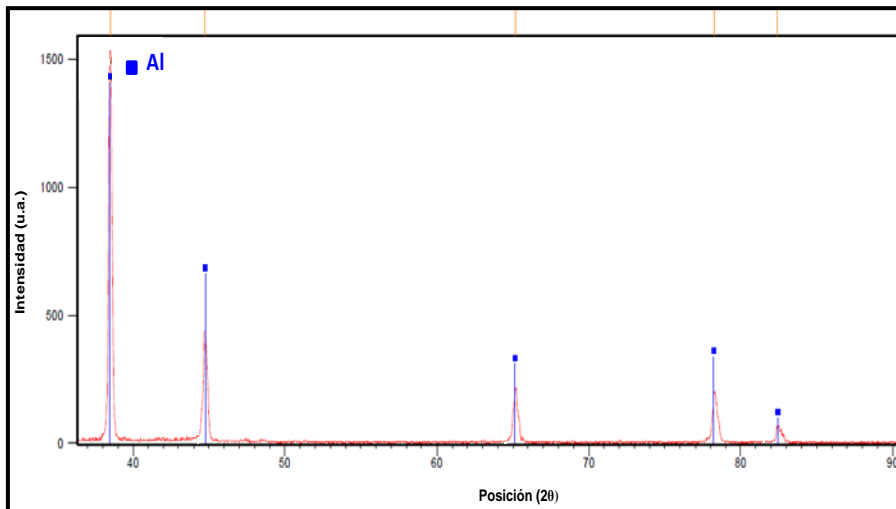


Figura 60. Caracterización por DRX en incidencia rasante de muestra de referencia Al-SPUT.

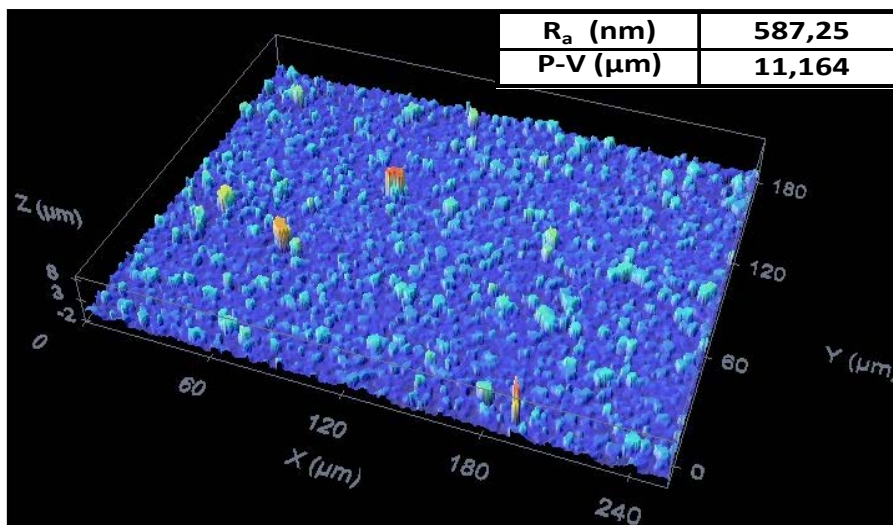


Figura 61. Imagen topográfica en tres dimensiones obtenida con microscopía confocal, correspondiente a una muestra de referencia del grupo muestral Al-Fe-SPUT, incluyendo parámetros de rugosidad.

A la vista de las caracterizaciones anteriores, cabe realizar varias consideraciones, primero sobre la superficie de las muestras, dada la importancia de ésta en la interacción láser-materia (apartado 2.4.5); posteriormente sobre sus cortes laterales (homogeneidad física y química) y la propia caracterización por difracción de rayos X (DRX).

A nivel superficial, los tres grupos de muestras considerados presentan una superficie continua, sin apreciarse irregularidades críticas (como delaminaciones) ni orientaciones preferentes en el desarrollo textural. En los dos grupos de muestras con el recubrimiento Fe-Al ya consolidado (Fe-Al-CVD y Fe-Al-SLUR), la superficie muestra restos de formaciones esféricas o asimilables a glóbulos irregulares de contornos suaves, extensamente interconectados (Figuras 49 y 53). En el caso del grupo de muestras de aluminizado (Al-SPUT) resulta igualmente reconocible el rastro de partículas con similitudes esféricas, con diámetros inferiores a 5 μm y con valores típicos en torno al micrómetro (Figura 58).

La porosidad superficial identificada, particularmente en las muestras de referencia de Fe-Al-CVD y Fe-Al-SLUR, se corresponde, en la evaluación topográfica con microscopía confocal, con mayores valores (Figura 56) de rugosidad (R_a , además de P-V, *peak to valley*, apartado 6.3.1). En este sentido resulta significativa la diferencia relativa con respecto al grupo de muestras Al-SPUT (Figura 61), tal y como se refleja en la Tabla 11.

Tabla 11. Comparativa de parámetros de rugosidad superficial entre muestras de referencia de los grupos muestrales Fe-Al-SLUR y Al-SPUT.

Parámetro (μm)	Fe-Al-SLUR	AL-SPUT	Variación (%)
R_a	6,61	0,587	91,1
P-V	32,42	11,16	65,6

En relación a la caracterización de los cortes laterales, en todos los grupos de muestras se aprecian variaciones significativas en la homogeneidad de los recubrimientos (o precapas de Al, caso de Al-SPUT). Ésta se concreta de forma inmediata en la continuidad física de la capa en profundidad. En el caso de Fe-Al-CVD (Figura 48) aproximadamente un tercio del espesor, el tramo más externo, presenta un muy baja coherencia, identificándose formaciones irregulares con múltiples defectos (poros y grietas) interconectados. Si bien en el caso de Fe-Al-SLUR la capa resulta coherente en la práctica totalidad del espesor (Figura 52), tanto este grupo de muestras como el

obtenido mediante CVD presentan localmente concentraciones de macro defectos, con extensos desarrollos de grietas (Figura 50) que alcanzan incluso la interfase con el sustrato (Figura 54).

Análogamente, la caracterización de cortes laterales del grupo de muestras AL-SPUT evidencia de forma inmediata la presencia de múltiples porosidades en la mayor parte de las secciones evaluadas, tal y como se aprecia en la ampliación de la Figura 57 y, particularmente, en la micrografía izquierda de la Figura 59. Aun siendo identificados tramos donde la homogeneidad es mayor (Figura 59, micrografía derecha), resulta elocuente la distribución de los poros, pudiendo llegar a identificarse formaciones redondeadas, asimilables a las mostradas superficialmente (Figura 58).

Son particularmente importantes los cambios en los espesores de capa de los tres grupos de muestras, tanto entre sí como en una misma muestra. En este último sentido, en la Figura 57 (Al-SPUT) se han identificado cambios muy significativos en el espesor de capa, pasando de 4 a 8 μm . Aun siendo un caso puntual, puede ser directamente atribuible a la rugosidad inicial de la interfase del acero, sirviendo para reconocer una defectuosa preparación superficial de ese sustrato, sea por el desbaste realizado en origen o en el procedimiento de granallado previo aplicado por el proveedor.

Dicho esto, cabe reseñar que durante la caracterización de las muestras procesadas con láser se realizó una evaluación inicial de las secciones no tratadas, reconociéndose que la práctica totalidad de las muestras procesadas del grupo Al-SPUT presentaba interfases bastante regulares, análogas a las mostradas en la Figura 59.

Así mismo es preciso apuntar que el proveedor del grupo de muestras Al-SPUT sufrió contratiempos técnicos durante el proceso de fabricación, lo que podría haber afectado a la homogeneidad de los espesores depositados. Los cambios identificados en la porosidad de la capa (Figura 59) podrían estar relacionados. Hecha esta precisión, en la Tabla 12 se muestran los espesores determinados por los cortes laterales.

Tabla 12. Espesores aproximados de las muestras de referencia.

Grupo muestral	Fe-Al-CVD	Fe-Al-SLUR	Al-SPUT
Espesor (μm)	10-15	60-70	10-15

El espesor indicado se evalúa por el perfil de Al en profundidad, dado que los recubrimientos difusionales de Fe-Al-CVD y Fe-Al-SLUR han sido consolidados mediante sendos tratamientos térmicos en horno. En este sentido, aún no teniendo datos de los tratamientos térmicos (duración, cotas ni rampas térmicas), sí puede aseverarse que el aplicado a las muestras obtenidas por CVD resultó más prolongado que el aplicado a los *slurries*, a la vista de la suave transición en el perfil de Al (Figura 48). Ahondando en la composición química de las capas a estudio, en las Figuras 48, 52 y 57, se muestran los perfiles lineales por elementos, así como, ilustrativamente, una serie de análisis puntuales por EDS de la muestra de referencia de Fe-Al-CVD (Figura 52).

En cuanto a la caracterización cualitativa por DRX, las muestras del grupo Al-SPUT presenta una composición plenamente consistente con Al metálico (Figura 60). Respecto a los otros grupos de muestras, en el caso Fe-Al-SLUR la identificación en ángulo rasante (Figura 55) apunta a la presencia de dos posibles intermetálicos Fe-Al. La identificación realizada mediante el *software* de reconocimiento de espectros confirma la presencia, no excluyente necesariamente, de $\text{FeAl}_{2.7}$ y de Fe_2Al_5 ; siendo esta última especie reconocida en referencias bibliográficas específicas del proveedor de los recubrimientos (ver **6.1.1**).

En cuanto a la muestra Fe-Al-CVD (Figura 51), la identificación apunta a la presencia de dos intermetálicos, FeAl y $\text{Fe}_{2.7}\text{Al}$, además del propio Fe del sustrato. Sin embargo, no se logró asignar a ninguna especie de forma consistente varios picos menores. Tratándose de incidencia normal, con una alta penetración del orden de las 60 μm (estimada mediante el *software* de reconocimiento en base a la composición de la capa), podría ser plausible que dichos picos sin asignar estuvieran relacionados con fases menores asociadas a los microaleantes del sustrato.

En relación al procesado láser, las muestras sólo aluminizadas (Al-SPUT), además de presentar una mayor reflectancia respecto a las capas consolidadas enriquecidas en Fe (ver apartado **6.1.2**), presentan una rugosidad superficial muy inferior a los otros grupos de muestras (Tabla 11). Por ello, aun operando con un haz láser incidiendo con ángulos ligeramente desviados de la normal con la superficie (ver apartado **2.4.5**), se agudiza la baja eficiencia energética del procesado láser del grupo de muestras Al-SPUT, justificándose emplear una fuente de mayor potencia.

A la vista de los resultados de la caracterización de las muestras de referencia cabe subrayar un aspecto clave. El conjunto de heterogeneidades químicas y físicas, superficiales y en profundidad, ofrece un marco experimental de mayor interés en la perspectiva de los objetivos de la investigación de Tesis. El proceso de aleación consiste precisamente en la fusión y mezcla con el sustrato de una capa o recubrimiento, homogeneizando en sentido amplio el sistema material (recubrimiento+sustrato) a fin de maximizar su servicio operativo.

En este sentido, el hecho de contar con muestras a procesar que presenten heterogeneidades (composicionales, texturales y morfológicas) supone una oportunidad clave para poner a prueba el propio proceso de aleación. Por todo ello, el conjunto de muestras procesado, presentando irregularidades (y heterogeneidades de todo tipo) entre sí y dentro de cada propio grupo, ofrece un marco experimental más realista con la realidad industrial, enriqueciendo así el proceso analítico de la investigación desarrollada.

7.2. Fe-Al-CVD-1/2

En las Tablas 4 y 5 (apartado **6.2.1.**) se muestran los parámetros operativos correspondientes a este grupo de muestras, mientras que en la Figura 43 se muestran las condiciones experimentales de este grupo de muestras en relación al resto. En este sentido se ha recordar que estas muestras fueron procesadas tanto en modo de barrido de haz lineal y sin control de atmósfera (Fe-Al-CVD-1) como con barrido de haz y con control de atmósfera (Fe-Al-CVD-2).

Precisado lo anterior, a continuación se expondrán los resultados más relevantes de los respectivos subgrupos muestrales (Fe-Al-CVD-1 y Fe-Al-CVD-2), procediendo luego a correlacionar los cambios experimentales entre ambos subgrupos con las respectivas evaluaciones de sus caracterizaciones. Cabe adelantar que en este grupo de muestras no se aplicó ni microscopía confocal ni caracterización por DRX, dado el carácter preliminar de la experimentación.

De forma introductoria, en la Figura 62 se muestra una composición de imágenes superficiales tomadas por microscopio óptico, a bajos aumentos. A la izquierda de esta figura puede apreciarse el aspecto resultante de una de las muestras procesadas, correspondientes al subgrupo Fe-Al-CVD-1. Cabe señalar de entrada que el agujero

situado en la parte superior se practicó al propio sustrato desnudo (antes de su desbaste), siendo empleado para colgar la muestra en el seno del lecho fluidizado donde se desarrolló la deposición en fase vapor (CVD-FBR). Así mismo, la escasa disponibilidad de muestras forzó a aplicar múltiples tratamientos a una misma probeta, dejando áreas intermedias sin tratar, tal y como se aprecia en las micrografías ópticas, correspondientes al subgrupo Fe-Al-CVD-2.

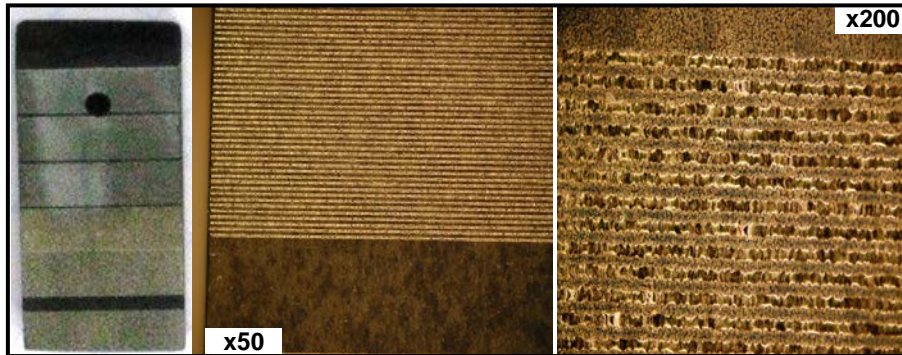


Figura 62. Composición de micrografías ópticas a bajos aumentos del grupo muestral Fe-Al-CVD.

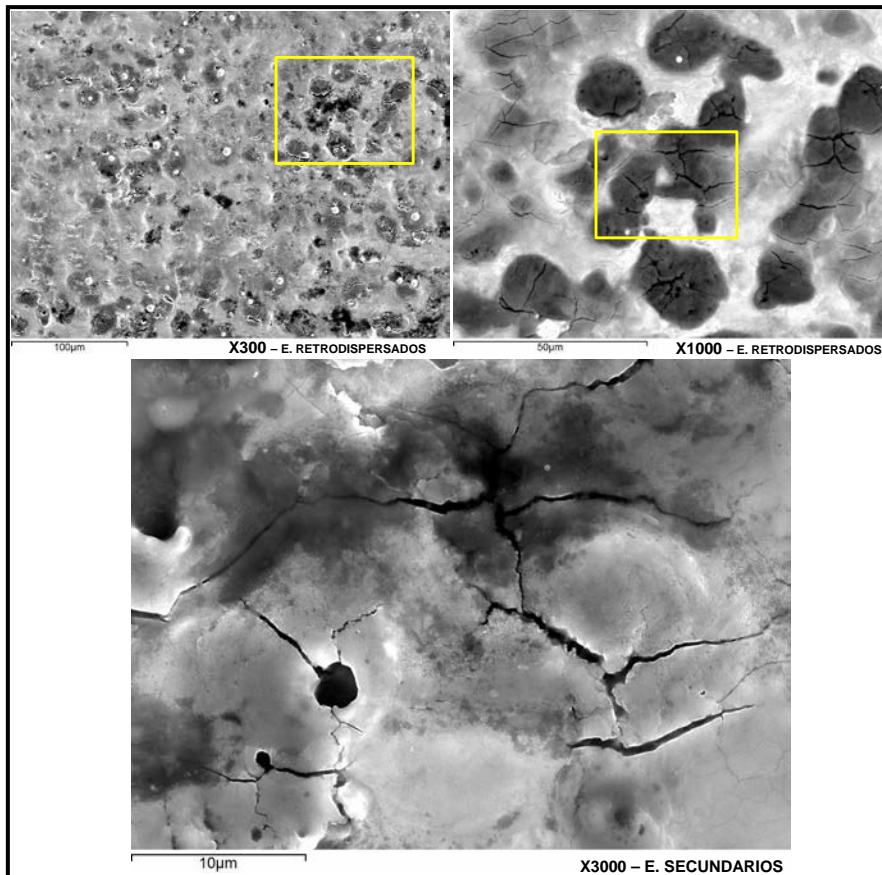


Figura 63. Composición de micrografías superficiales por SEM, con sucesivos detalles de ampliación, incluyendo detección de electrones secundarios y retrodispersados. Fe-Al-CVD-1-17.

Ahondando en la caracterización superficial, en la Figura 63 se puede apreciar a

distintos aumentos la textura resultante del tratamiento Fe-Al-CVD-1-17, siendo representativa de la superficie de todo el subgrupo de muestras, con la salvedad de Fe-Al-CVD-1-15, mostrado en la Figura 64.

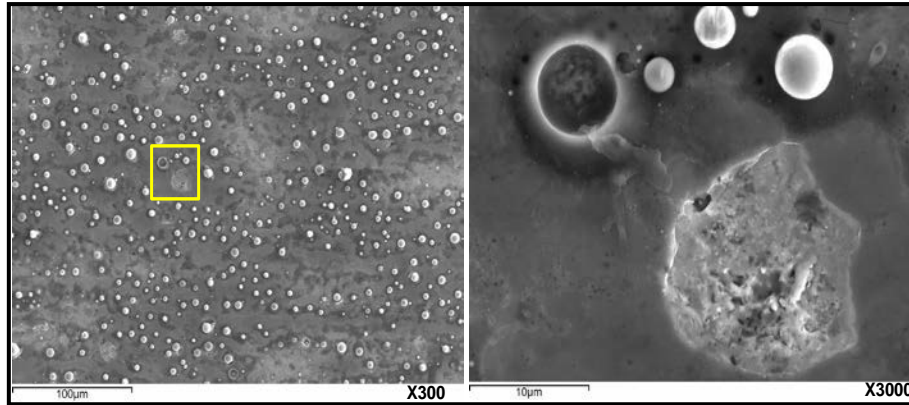


Figura 64. Composición de micrografías superficiales por SEM con electrones secundarios, correspondiente al tratamiento Fe-Al-CVD-1-15.

Respecto al subgrupo de muestras Fe-Al-CVD-2 en la Figura 66 se muestra otra composición de micrografías superficiales obtenidas por SEM, correspondiendo al tratamiento Fe-Al-CVD-2-1. Dicho tratamiento resulta representativo del subgrupo de muestras, pudiendo hallarse en la Figura 65 (Fe-Al-CVD-2-8) información complementaria de interés, como un análisis elemental en línea.

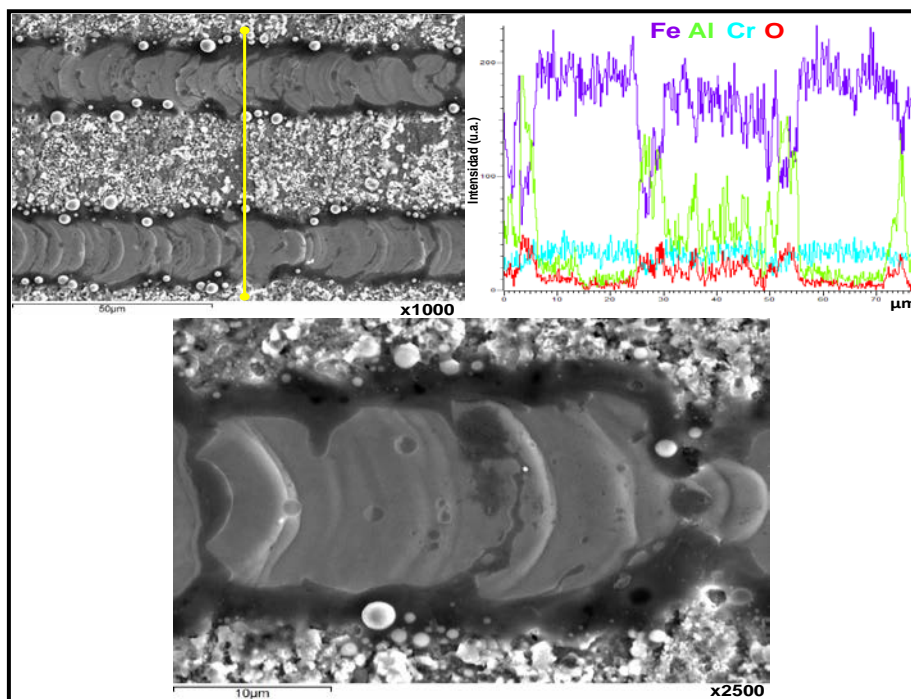


Figura 65. Composición de micrografías superficiales por SEM del tratamiento Fe-Al-CVD-2-8, incluyendo detalle de ampliación y análisis elemental en línea por EDS.

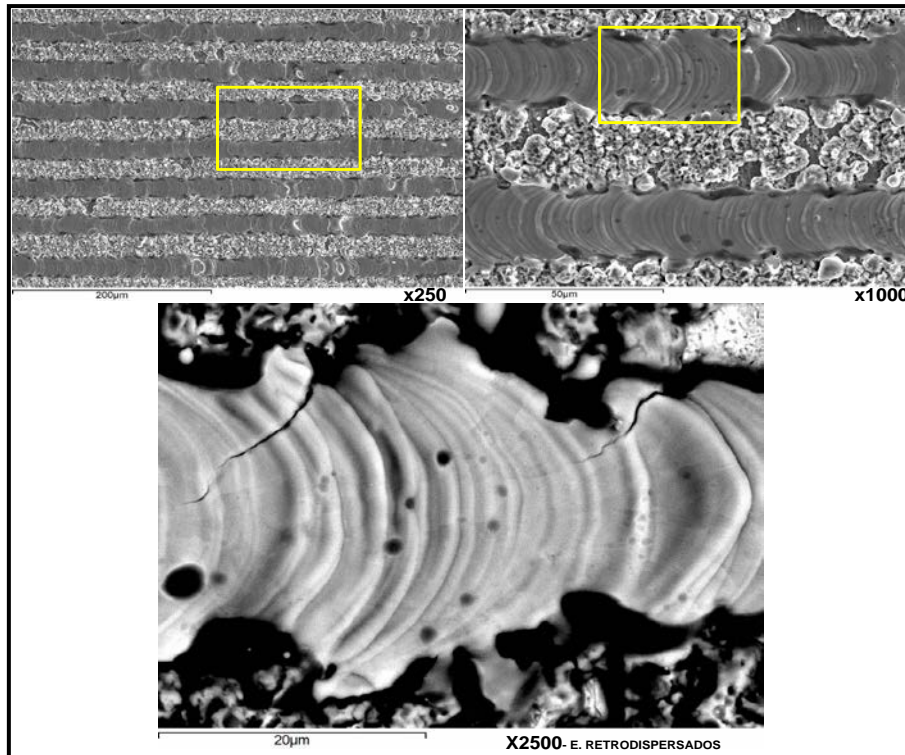


Figura 66. Composición de micrografías superficiales por SEM, con sucesivos detalles de ampliación, Fe-Al-CVD-2-1.

En cuanto a los cortes laterales, en las Figuras 67 (Fe-Al-CVD-1-17 y Fe-Al-CVD-1-19) y 68 (Fe-Al-CVD-2-1 y Fe-Al-CVD-2-8) se muestran las correspondientes micrografías por SEM. En la primera se resalta en una elipse amarilla una concentración de defectos paralela a la interfase con el sustrato. En la segunda, las elipses amarillas denotan las áreas de afectación intensa por calor, sin llegar a la fusión. Las elipses azules señalan la localización en la interfase externa de finos desarrollos laminares, correspondientes a las áreas de incidencia directa del haz laser, tal y como se deduce de la correspondiente micrografía superficial (Figura 66).

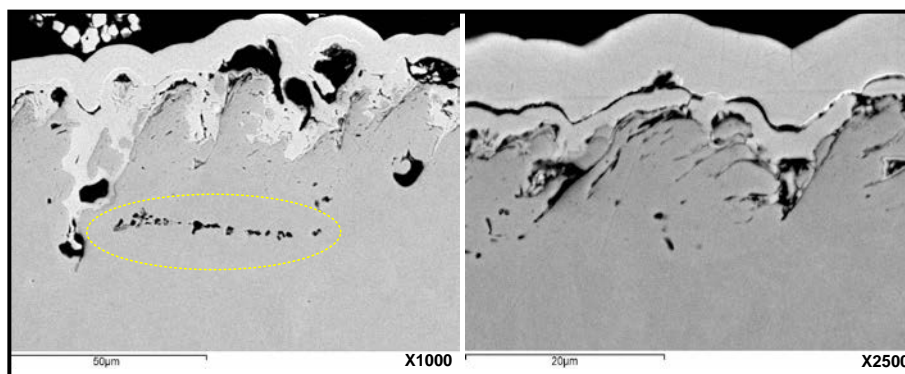


Figura 67. Composición de micrografías por SEM de cortes laterales en sentido longitudinal, correspondientes a los tratamientos Fe-Al-CVD-1-19 (izq.) y Fe-Al-CVD-1-17 (dcha.).

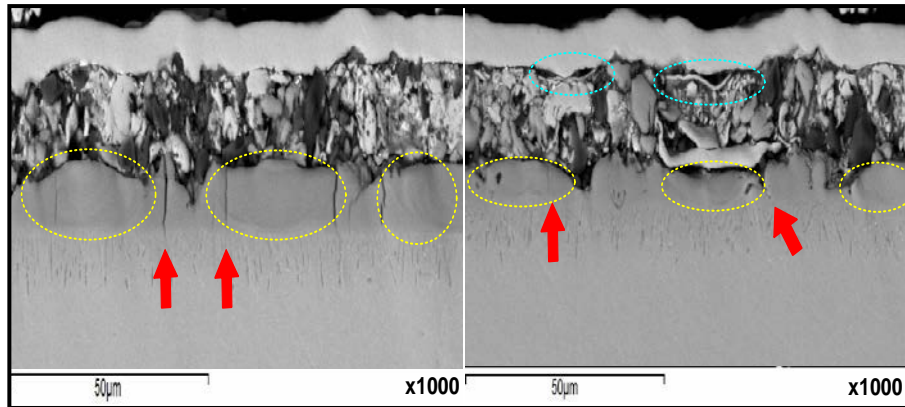


Figura 68. Composición de micrografías por SEM de cortes laterales en sentido longitudinal, correspondientes a los tratamientos Fe-Al-CVD-2-8 (izq.) y Fe-Al-CVD-2-1 (dcha.).

Tomando en consideración los resultados correspondientes al subgrupo Fe-Al-CVD-1, pueden hacerse varios comentarios. A nivel superficial, la intrínseca superposición de las pasadas de haz láser en modo de barrido lineal garantiza, como era de esperar, cubrir homogéneamente la superficie. Comparando las micrografías superficiales de Fe-Al-CVD-1-15 (Figura 64) y de Fe-Al-CVD-1-17 (Figura 63), ambas a la misma velocidad de barrido de haz (Tabla 4) pero reduciendo a la décima parte la velocidad de avance del portamuestras (Al-CVD-1-15 respecto a Fe-Al-CVD-1-17), se observa un cambio sustantivo en la textura resultante.

Como se aprecia, a menores velocidades de avance (36 mm/h) se genera una significativa densidad de defectos, tanto poros como muy particularmente grietas superficiales. En el otro extremo, a velocidades altas de avance (360 mm/h) se obtiene una superficie externa sin grietas superficiales identificables, pero sí con multitud de microgotas esferoidales. Éstas aparecen igualmente en los bordes de las áreas tratadas en modo de barrido de haz (Figura 65, Fe-Al-CVD-2-8), y su análisis elemental en línea, superpuesto a varias de éstas, revela un alto contenido en Al. Estas microgotas ricas en Al, si bien se distribuyen uniformemente sobre una superficie con una baja densidad de defectos, denotan ya una desviación en el proceso de aleado, basado en la premisa de desarrollar un alto grado de mezcla con el sustrato.

Antes de avanzar en la evaluación de resultados con los cortes laterales, cabe precisar un aspecto práctico del grupo de muestras Fe-Al-CVD. De cara a la preparación de sus cortes laterales, las muestras fueron recubiertas con Ni mediante electrodeposición, con la idea de reducir la interacción de la superficie con la resina de embutición (curada mediante calor y temperatura). Posteriormente se prescindió de esta etapa para la

preparación de muestras a caracterizar al empleando una resina de embutición de curado en frío (a temperatura ambiente), con el fin de minimizar la interacción entre la interfase externa y la resina de embutición.

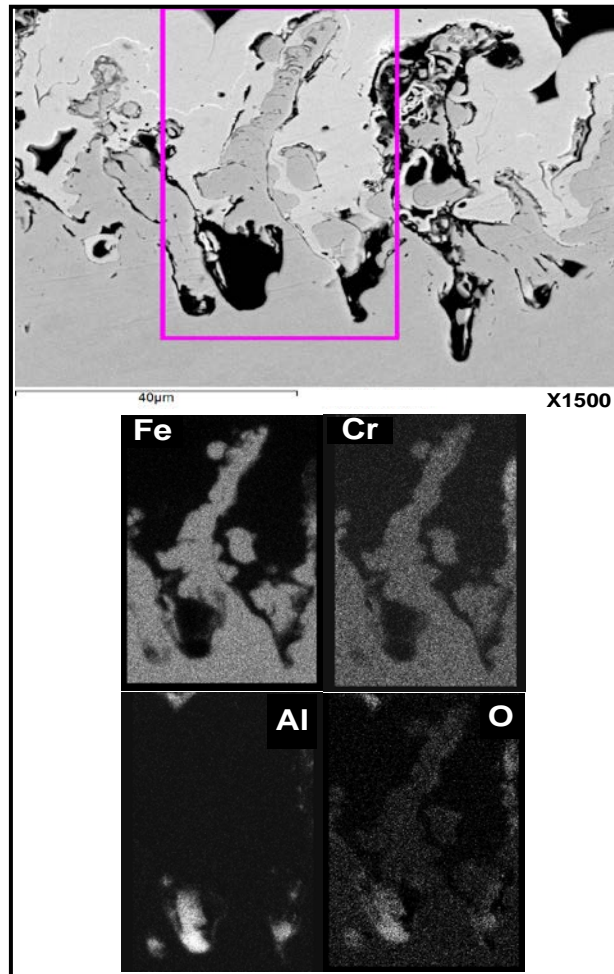


Figura 69. Micrografía por SEM, incluyendo mapa de distribución de elementos, de un corte lateral en sentido longitudinal correspondiente al tratamiento Fe-Al-CVD-1-15.

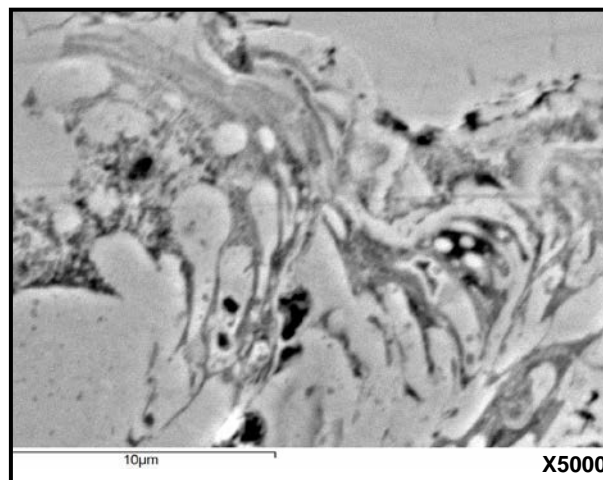


Figura 70. Micrografía de detalle por SEM de un corte lateral en sentido longitudinal correspondiente tratamiento Fe-Al-CVD-1-15.

Profundizando en la caracterización, los cortes laterales permiten ampliar el entendimiento del efecto de los tratamientos aplicados. Tanto la Figura 67, como especialmente las Figuras 69 y 70 evidencian con más detalle la severidad del tratamiento térmico inducido por láser. Las micrografías referidas muestran un intensa afectación en profundidad, alcanzando la interfase con el sustrato. De esta afectación se derivan acumulaciones de materia muy irregulares, con formas redondeadas (Figura 67) y evidencias de un intenso proceso de mezcla en fase líquida (Figura 70), resultando además en una alta densidad de poros, tanto en el rango de pocos μm (Figura 67) como hasta del orden de las decenas de μm (Figura 70).

Resulta particularmente revelador la distribución de elementos que se muestra en la Figura 69. Como se aprecia, el barrido lineal, aún a altas velocidades (Fe-Al-CVD-1-15), deviene en una sucesión de formas columnares (o asimilables) constituidas mayoritariamente por Fe y Cr (en forma de óxidos), elementos principales del sustrato de acero P92. Si bien los otros tratamientos de este subgrupo de muestras (Figura 67) modulan la severidad de la interacción (denotándose una menor afectación a altos valores de la velocidad de barrido), todos los tratamientos evidencian un fallo completo del proceso de aleado con láser, no sólo por la ausencia de Al en las capas resultantes.

La extrema severidad de los tratamientos aplicados fue constatada visualmente *in situ* durante la propia realización de la serie experimental, generándose una considerable *pluma* de eyección de plasma (de más de 2 cm), propia de un régimen de ablación severa. El cambio en el régimen de interacción (Figura 18), con un incremento crítico de la potencia efectiva absorbida en superficie, se puede asociar de forma inmediata con la presencia de oxígeno (molecular y en la humedad ambiental) en la atmósfera de trabajo.

De tal forma, al rápido calentamiento y fusión de la capa más superficial le sigue su inmediata oxidación, lo que invierte drásticamente el comportamiento del metal irradiado, tal y como se expuso con anterioridad (apartado **6.1.2**). La formación de óxidos (además de los preexistentes), con bajas reflectancias al infrarrojo cercano, acarrea un súbito calentamiento de la superficie que, además, se solapa con el derivado de la propia oxidación, muy exotérmica (particularmente en el caso del Al). De tal forma, aún muy localmente, se alcanzan no ya los respectivos puntos de fusión de los óxidos, sino temperaturas extremas que inducen la vaporización parcial y la formación de plasma.

Bajo dicho régimen de ablación severa se inducen gradientes térmicos y de presión extremos tanto en el sólido como en el medio gaseoso más inmediato. Además, la generación de un plasma intenso induce ondas de choque en el sólido que se propagan superficialmente y en profundidad. La severidad de este efecto mecánico se relaciona de forma directa con el grado de desarrollo del plasma (223, 279). Si bien dicho efecto mecánico, modulado, puede resultar de utilidad en procesos de endurecimiento superficial (*laser peening*), de forma incontrolada y en presencia de fases fundidas (o con comportamiento plástico) contribuye a que una intensa *pluma* de eyección agite y arrastre las fases líquidas generadas.

De tal modo, tanto los líquidos eyectados como la propia materia en estado plasma, al enfriarse y condensarse, caen de nuevo a la superficie de la muestra, solidificándose como esferas. De esa forma, el rastro de microgotas ricas en Al, identificado en distinto grado en las Figuras 63, 64 y 65, quedaría explicado parcialmente.

Teniendo presente los resultados globales del subgrupo Fe-Al-CVD-1, de cara al diseño experimental del Fe-Al-CVD-2 se planteó la necesidad de suavizar notablemente la afectación térmica. Ello se abordó de dos formas. En primer lugar, modificando la atmósfera de proceso para evitar la formación de óxidos que desestabilicen el proceso de aleado al propiciar a un régimen de ablación intensa. En este sentido se incorporó una cámara estanca a la equipación experimental y se generó una atmósfera de vacío moderado en su interior (del orden de $1.1-1.5 \cdot 10^{-3}$ mbar) previo a los tratamientos.

En segundo lugar, paralelamente, se modificaron los parámetros operativos, tanto la potencia neta incidente (rebajándola entre un 12.5 y un 25%) como el propio régimen de barrido. En este sentido se prescindió del barrido de haz lineal, aplicando alternativamente un barrido de haz puntual, en el cual se prefijó una separación fija de 50 micras entre los centros de pasadas del haz. Este planteamiento conjunto permitió evaluar el proceso de aleación con láser con mayores grados de estabilidad, minimizando interacciones térmicas, tanto entre líneas de barrido como por fuentes de oxidación que deriven en fallos catastróficos de la capa.

Los resultados a nivel superficial muestran, de entrada, el cambio del proceso de barrido del láser. Como se aprecia, los rastros bidireccionales de las pasadas del haz láser (de unos 20 μm de ancho) presentan una curvatura evidente en la textura resolidificada,

pudiendo identificarse con claridad el sentido de cada barrido de haz (en el detalle ampliado de la Figura 66, de derecha a izquierda). Así mismo, los detalles de ampliación (Figura 66) ponen de manifiesto igualmente el desarrollo de grietas superficiales que siguen el avance del barrido del haz, esto es, del gradiente termomecánico derivado del proceso de contracción durante la resolidificación del fundido.

Más allá de esto, resulta clarificadora la comparativa entre los dos tratamientos escogidos como representativos de este subgrupo de muestras, particularmente respecto a la evaluación sobre el origen de las microgotas ricas en Al, identificadas en los tratamientos del subgrupo de muestras precedente (Figuras 63, 64 y 65). Como puede apreciarse en la Figura 65 el tratamiento con mayores velocidades de barrido (1000 mm/s, Fe-Al-CVD-2-8) presenta en los bordes de sus pasadas o *tracks* de barrido las mismas microgotas que las existentes en la superficie de los tratamientos del grupo de muestras Fe-Al-CVD-1.

Por contra, el tratamiento a menor velocidad de barrido (500 mm/s, Fe-Al-CVD-2-1, pero con igual potencia neta que Fe-Al-CVD-2-8, ver Tabla 5) no presenta restos de microgotas (Figura 66). El hecho de que controlando la atmósfera de proceso no se indujera la formación de intensas plumas de eyección (corroborado empíricamente al visualizar *in situ* el proceso a través de la ventana de cuarzo), descartaría el origen de las microgotas por una ablación severa. En esta línea, resulta bastante esclarecedor además que las microgotas se dispongan sólo en los bordes de los *tracks* del láser, y no en las áreas intermedias.

Descartada la ablación severa, y aún sin evaluar transversalmente las muestras, las evidencias experimentales apuntan a que a menores velocidades de barrido se desarrolla una mayor interacción del fundido en profundidad, no dándose segregaciones superficiales enriquecidas en Al, como las microgotas señaladas. Quedaría pues identificada cualitativamente la influencia de uno de los parámetros experimentales en el proceso de aleado con láser, no estando de más recordar que se trata de un barrido de haz sin solapamiento.

Siguiendo con la caracterización de los cortes laterales representativos de este subgrupo de muestras, cabe destacar varios aspectos. En primer lugar, si bien en comparación con

los cortes transversales del subgrupo anterior (Figura 67) es evidente un cambio en positivo (no afectándose el sustrato en ningún caso), resulta notorio el cambio en la morfología de la capa en comparación con la correspondiente muestra de referencia (Figura 48). Como puede apreciarse, en ambos tratamientos de la Figura 68 se desarrolla una intensa fragmentación del tramo más exterior, quedando el segmento más profundo bastante menos afectado.

Como se aprecia en la micrografía derecha de la Figura 68 la parte más externa directamente irradiada genera una fina patina de fundido resolidificado, correspondiendo con el detalle de ampliación en la Figura 66 de la superficie del tratamiento Fe-Al-CVD-2-1.

En la línea de las diferencias en la afectación en profundidad, cabe ahondar al respecto del tramo de capa más interna del recubrimiento resultante. Como se destaca mediante elipses amarillas en la composición de micrografías de la Figura 68, la sección más profunda del recubrimiento denota cambios en relación a la muestra de referencia (Figura 48). Gracias a la separación de las pasadas o *tracks* de barrido de haz, el corte lateral en sentido longitudinal (perpendicular al barrido, ver Figura 47) evidencia que cada línea de barrido afecta térmicamente a todo el espesor de capa. Así, si bien no se induce la fusión completa en profundidad, sí que se promovería la difusión en estado sólido, pudiendo explicar los contornos redondeados resaltados, simétricos respecto al centro de la línea o *track* de barrido.

En ese preciso tramo interno del recubrimiento, menos afectado por el procesado láser, también se reconocen desarrollos de grietas, perpendiculares a la interfase con el sustrato. Estas grietas, indicadas con flechas rojas en la Figura 68, se concentran en los laterales de los *track* de barrido, evidenciando el desarrollo de significativos gradientes termomecánicos que derivan en la relajación de tensiones mediante la fractura. Cabe reseñar que el tratamiento a menor velocidad de barrido (micrografía derecha de la Figura 68), esto es, con mayor penetración del efecto térmico del láser, presenta menores desarrollos de grietas. Ello se entiende al relacionar que dicho tratamiento resulta en espesores de capa remanente, sin fundir, inferiores al 20% del espesor total, resultando más factible la suavización del gradiente térmico inducido al disiparse el calor al sustrato.

Como se comprueba, ambos tratamientos, representativos del subgrupo de muestras, generan una sección externa con una alta falta de coherencia. Como resulta notorio en la Figura 68, los tratamientos aplicados inducen una morfología sumamente irregular, consolidando una suerte de matriz de partículas desagregadas, de diámetros muy disimilares. En este último sentido, resulta reseñable que el tratamiento a menor velocidad de barrido (micrografía derecha en la Figura 68), al inducir un mayor aporte térmico en profundidad, favorece la formación de partículas de mayor tamaño, pudiendo ser consistente con un mayor grado de coalescencia de las partes fundidas.

El grado de fragmentación generado resulta muy significativo. Al tratarse de tratamientos en atmósfera controlada puede descartarse el efecto extremo asociado a un régimen de ablación severa no controlada, como el inducido en Fe-Al-CVD-1. Por ello ha de tomarse perspectiva del proceso para poder relacionar el drástico efecto generado por los tratamientos láser el subgrupo Fe-Al-CVD-2 en relación a su muestra de referencia. En este sentido cabe recordar que si bien el equipo láser empleado (6.1.2) permite operar tanto en modo continuo como pulsante (mediante un sistema *Q-switch*), el modo continuo desarrollado resulta *de facto* un modo pulsante con una muy alta velocidad de repetición o frecuencia de pulso.

Lo anterior se vería reforzado en vista del detalle superficial a altos aumentos de los tratamientos correspondientes a las Figuras 66 y 65. Como se aprecia, la superficie directamente irradiada presenta una sucesión de marcas curvilíneas, cuya concavidad sigue el sentido del avance del barrido. De tal forma, el tratamiento a menor velocidad de barrido (500 mm/s, Figura 66) presenta una mayor sucesión de marcas que el tratamiento a mayor velocidad de barrido (1000 mm/s, Figura 65), lo que resulta consistente con una mayor concentración de pulsos por unidad de longitud de barrido.

Siguiendo con este razonamiento, un régimen de operación del láser a alta frecuencia generaría una muy rápida sucesión de pulsos aun siendo de baja energía. En esa línea, el efecto sobre la superficie se asocia igualmente a la propia duración del pulso, pudiendo desarrollarse distintos grados de interacción superficial en relación al tiempo característico de relajación tras la incidencia.

Considerando que el equipo láser empleado opera en el rango de los nanosegundos en cuanto a duración o longitud del pulso, no se daría tiempo a la relajación completa antes

de la llegada del siguiente pulso del *tren* de pulsos. De tal modo se induce la acumulación energética en superficie, más aún considerando que las velocidades de barrido del haz resultan sumamente lentas en comparación, pudiendo asumir un posicionamiento de la superficie prácticamente estático respecto al tren de pulsos incidente. Este fenómeno se conoce en la literatura como "incubación" de energía (224, 225, 280), y se relaciona con la anchura o duración de los pulsos y su frecuencia de repetición, así como con las propiedades del material y la irradiancia aplicada, entre otros.

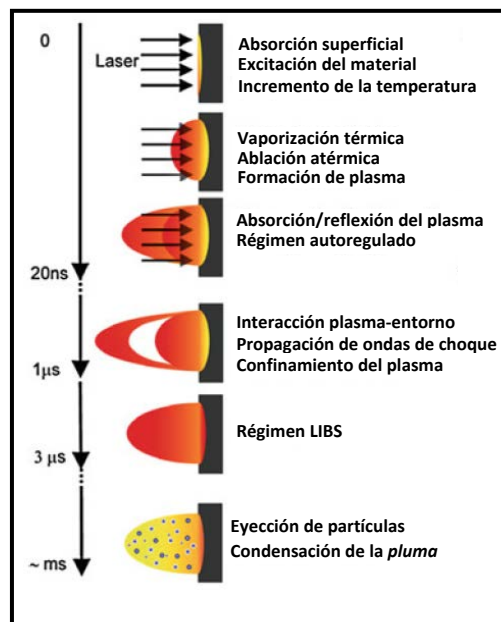


Figura 71. Escala temporal del proceso de absorción energética de un láser con pulsos de duración en el rango de los nanosegundos, incluyendo la relación de fenómenos asociados al proceso de ablación (280).

En la Figura 71 (280) se muestra la escala temporal del proceso de absorción energética de un láser con pulsos de duración en el rango de los nanosegundos, incluyendo la relación de fenómenos asociados al proceso de ablación y su gradación. En este contexto, los tratamientos aplicados, bien en modo pulsante o bien quasi-continuo, generan un efecto acumulativo crítico, toda vez que a la frecuencia aplicada (200 kHz o más, en quasi-continuo) cada 5 microsegundo (o menos) incide un nuevo pulso; no dando pie a la completa disipación energética a través del conjunto de mecanismos de relajación.

En ausencia de fuentes oxidantes que alteren la especiación (y en consecuencia supongan fluctuaciones en la absorción), si bien no se desarrolla un proceso de ablación

extrema, la generación de un plasma local, en un régimen de ablación suave o moderado, resulta suficiente para inducir una serie de efectos compresivos, que se solapan a los termomecánicos. Así, se posibilitaría la sucesiva fragmentación en profundidad de una capa ya de por sí frágil (dada la especiación de la muestra de referencia, Figura 55), explicando el aspecto en profundidad de las capas resultantes del subgrupo Fe-Al-CVD-2.

A la vista de la profundidad del efecto térmico inducido, alcanzando la interfase con el sustrato, no resultaría del todo impropio que el efecto termomecánico apuntado se propague lateralmente, afectando a las áreas sin tratar directamente, entre pasadas de haz. Si bien resultaría interesante ampliar la distancia entre barridos de haz, a fin de comprobar la extensión lateral del eventual fenómeno de fragmentación, resulta patente la necesidad de buscar una equipación láser que opere plenamente en modo continuo, pudiendo así descartar la influencia negativa de un modo pulsante a muy alta frecuencia en la homogeneidad de la capa.

Como epílogo a este subapartado, y en la perspectiva del planteamiento del siguiente, cabe recopilar los aspectos de mayor interés derivados de la interpretación de resultados.

La velocidad de barrido del haz guarda relación directa con la penetración del efecto térmico del tratamiento láser. De tal modo a menor velocidad se produce un mayor aporte de energía por unidad de superficie.

En modo de barrido de haz, sin movimiento de avance de la muestra, el grado de penetración del tratamiento térmico influye en la profundidad de la interacción de las capas más externas con las más internas.

Sin embargo, en modo de barrido de haz lineal y **sin control de atmósfera**, el efecto de la velocidad de barrido y el de la velocidad de avance del portamuestras no resulta claro en relación a la extensión y profundidad de la interacción entre la superficie y el interior de la capa.

La falta de control de atmósfera desestabiliza por completo el proceso de fusión y aleación, entrando en modo de ablación severa, con consecuencias catastróficas para la integridad de la capa.

El control de atmósfera, además de permite reducir el efecto ablativo, ha desvelado el importante efecto mecánico asociado al modo pulsante, propiciando la fragmentación de las capas más externas del recubrimiento. El modo de operación del láser, en modo pulsante a muy alta frecuencia para asimilarse al modo continuo, estaría detrás del fenómeno de fragmentación identificado también en los ensayos en modo continuo.

7.3. Fe-Al-SLUR-1/2

Si bien la técnica de recubrimiento mediante deposición en fase vapor con reactor de lecho fluidizado (CVD-FBR en sus siglas en inglés) resulta viable para la fabricación de recubrimientos protectores base Fe-Al, adolece de una seria limitación de cara a procesar piezas de dimensiones industriales. A fin de garantizar un régimen de fluidización estable es preciso respetar la relación dimensional entre la altura y el diámetro del reactor tubular, característico de dicha variante de CVD. Por ello, el rango de tamaños y la geometría de las piezas a recubrir resulta limitado, estando por tanto alejado del interés industrial.

Con esto presente, el segundo grupo de muestras tenido en consideración en el desarrollo de la investigación de Tesis corresponde a recubrimientos obtenidos por una variante de la vía pulvimetalúrgica (con suspensiones acuosas de polvos, *slurries*; ver apartado 2.3.3) que sí permite una amplia flexibilidad en su fabricación, tanto por la dimensión de las piezas y por la complejidad de su geometría, como, particularmente, por su versatilidad a la hora de ser reparadas.

En este último sentido, el interés del procesado con láser de este tipo de recubrimientos estriba en la perspectiva de poder llegar incluso a sustituir la etapa de curado térmico convencional en horno, permitiendo la consolidación del recubrimiento difusional tras la aplicación *in situ* del *slurry*. Esta variante de desarrollo resultaría de interés de cara a maximizar la flexibilidad de las operaciones de mantenimiento de instalaciones industriales, si bien escapa a los objetivos inmediatos de esta investigación.

La elección de este grupo de muestras, obtenido mediante *slurries* (Fe-Al-SLUR, en lo sucesivo), se debe no solo a lo apuntado antes, sino particularmente a que los espesores de capa resultaron ser bastante mayores que los obtenidos por CVD-FBR (entre 5 y 6 veces). Escapa al objeto de este desarrollo de investigación la evaluación de las vías de obtención y los espesores de aluminizado respectivos. Sin embargo, siendo mayores los

espesores de la capa ya consolidada Fe-Al, el grupo de muestras Fe-Al-SLUR ofrece un mayor margen de trabajo para el aleado con láser, en la perspectiva de los objetivos de la investigación de Tesis.

En esta línea, para el procesado de este nuevo grupo de muestras solo se tuvo a disposición un láser muy similar al empleado en el anterior grupo de muestras, aún de menor potencia nominal (20 W frente a 30 W). Este láser permite operar en modo pulsante y en modo continuo, pero siendo igualmente este último una aproximación mediante un modo pulsante a muy alta frecuencia, con las implicaciones ya apuntadas en el apartado precedente.

A fin de evaluar el procesado de estos recubrimientos, se dividió el grupo de muestras en dos subgrupos (ver Figura 43). El primero, Fe-Al-SLUR-1, sin control de atmósfera y en modo de barrido de haz, podría asimilarse a unas condiciones de trabajo industrial convencional. Por contra, el subgrupo Fe-Al-SLUR-2 se planteó como un contraste operativo del anterior, incluyendo control de atmósfera (en este caso, al igual que Fe-Al-CVD-1, en alto vacío; en el rango de $2.2\text{-}2.5 \cdot 10^{-3}$ mbar) y el alternativo modo de barrido de haz lineal.

Contando las muestras del grupo Fe-Al-SLUR con mayores espesores, se decidió tratar de clarificar el efecto del modo pulsante frente al continuo, en línea con lo avanzado en la discusión del grupo de muestras precedente. Complementariamente, se repitió el análisis de sensibilidad de los parámetros centrales, aplicado previamente al grupo de muestras Fe-Al-CVD. Como puede verse en la Tabla 6, los tratamientos representativos del subgrupo Fe-Al-SLUR-1 han sido escogidos en base a que los parámetros experimentales que los diferencian permiten establecer de forma más nítida su efecto en el procesado con láser de los recubrimientos.

Así, los tratamientos Fe-Al-SLUR-1-6 y Fe-Al-SLUR-1-11, siendo ambos en modo continuo y con una superposición de líneas al 99%, presentan una notable diferencia en el valor de la velocidad de barrido del haz (en un factor de 6). Además, los tratamientos Fe-Al-SLUR-1-12 y Fe-Al-SLUR-1-17 corresponden ambos a tratamientos en modo pulsante y con un alto valor de la velocidad de barrido, pero se diferencian en el grado de solapamiento (del 99 al 75%, respectivamente). De forma paralela, los tratamientos Fe-Al-SLUR-1-6 y Fe-Al-SLUR-1-12 resultan idénticos, salvo en el modo de operación

del láser, continuo y pulsante, respectivamente.

Por otro lado, respecto al subgrupo Fe-Al-SLUR-2, los tratamientos mostrados resultan ser los más representativos de todo el subgrupo, pese a ser éste tan amplio. Así, Fe-Al-SLUR-2-1 y Fe-Al-SLUR-2-3, ambos en modo pulsante y con una baja velocidad de avance del portamuestras (36 mm/s) se diferencian en la velocidad de barrido de haz (en un factor de 4, Tabla 7). Del resto de tratamientos del subgrupo (con la salvedad de Fe-Al-SLUR-2-12 y Fe-Al-SLUR-2-14 por su peculiaridad), se prescindió de incluir otros detalles de su caracterización puesto que no aportaban información complementaria de relevancia, más allá de una ligera gradación en los efectos reconocidos en las muestras representativas.

En parte de este grupo de muestras se amplió la caracterización de resultados, incluyéndose tanto microscopía confocal como identificación de especies con difracción de rayos X. A continuación se expondrán los resultados más relevantes de ambos subgrupos, posteriormente se evaluarán los resultados de los tratamientos de cada subgrupo y entre subgrupos.

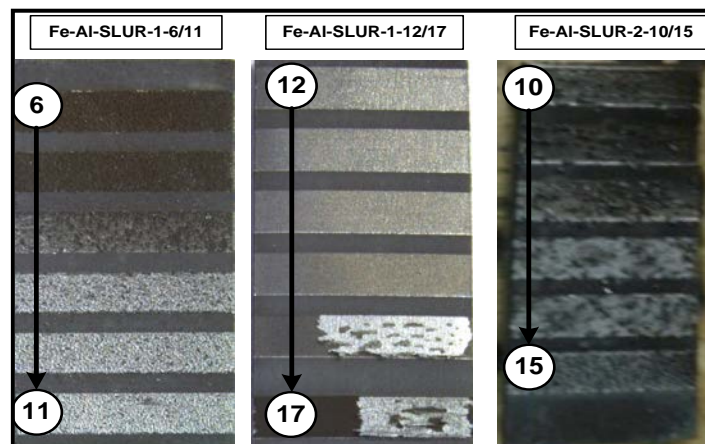


Figura 72. Composición de micrografías ópticas a bajos aumentos del grupo muestral Fe-Al-SLUR-1/2, incluyendo la distribución de los tratamientos con láser por las respectivas muestras.

En la Figura 72 se muestran fotografías a bajos aumentos de algunas de las muestras procesadas en este grupo de muestras, señalándose la distribución de los tratamientos láser. Así mismo, en las Figuras 73, 74, 75 y 76, se incluyen micrografías superficiales de los tratamientos más representativos del subgrupo Fe-Al-SLUR-1. Por otra parte, en las Figuras 77 y 78 se incluyen las correspondientes micrografías más representativas del subgrupo Fe-Al-SLUR-2.

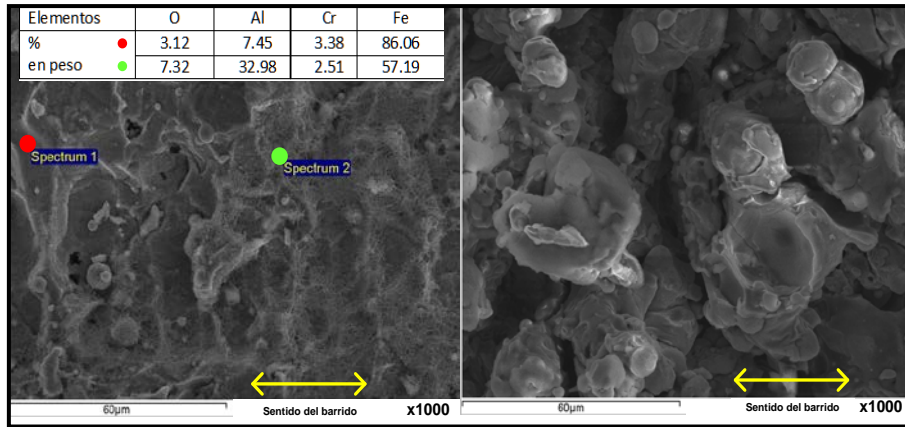


Figura 73. Composición de micrografías por SEM de la superficie de los tratamientos Fe-Al-SLUR-1-6 (izq.), incluido análisis por EDS, y Fe-Al-SLUR-1-11 (dcha.).

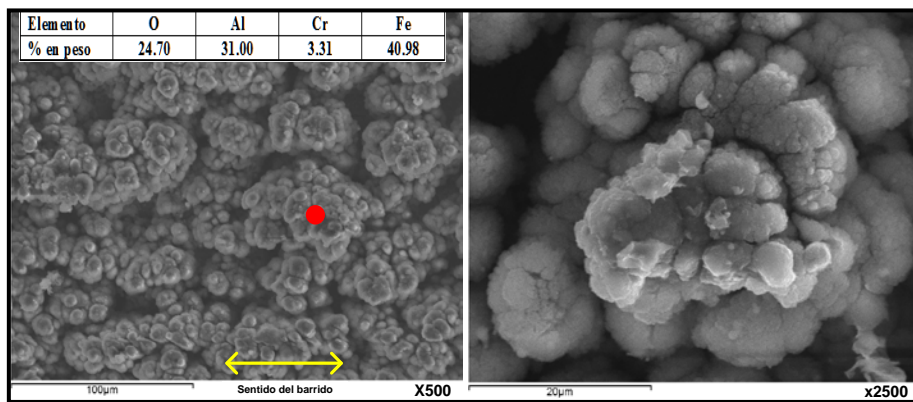


Figura 74. Micrografías por SEM de la superficie del tratamiento Fe-Al-SLUR-1-12, incluyendo detalle a altos aumentos y análisis por EDS (punto rojo).

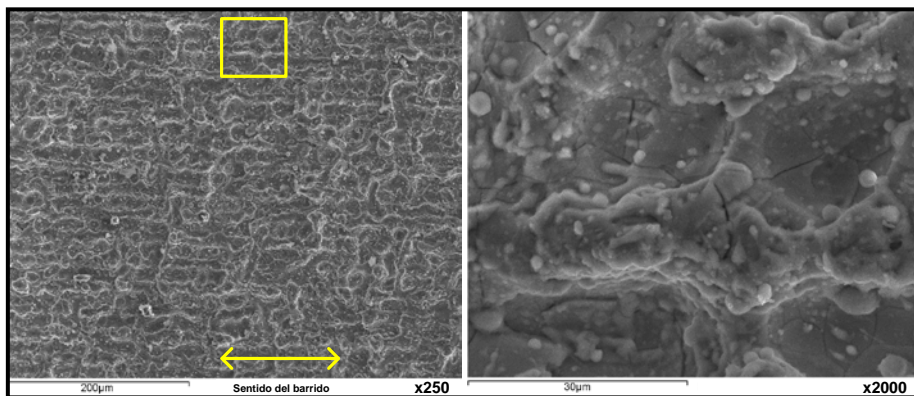


Figura 75. Micrografías por SEM de la superficie del tratamiento Fe-Al-SLUR-1-17, incluyendo detalle a altos aumentos.

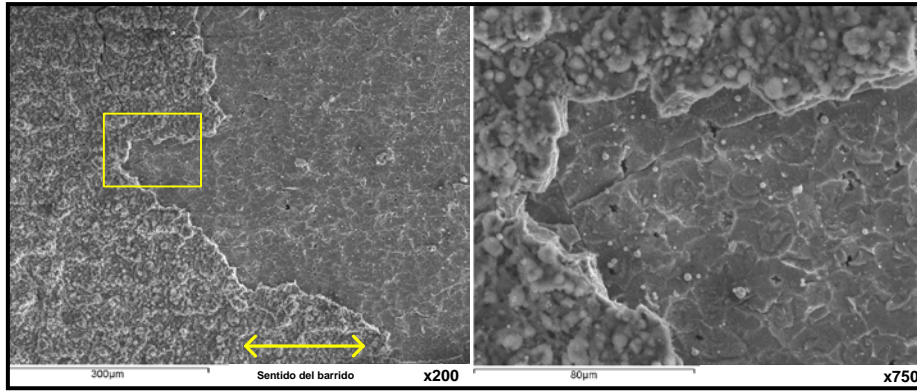


Figura 76. Micrografías por SEM de la superficie del tratamiento Fe-Al-SLUR-1-16, correspondiendo a la transición de las áreas delaminadas.

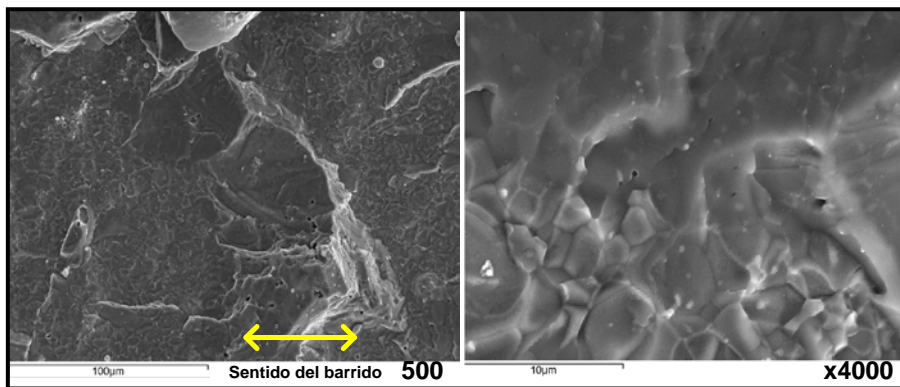


Figura 77. Micrografías por SEM de la superficie del tratamiento Fe-Al-SLUR-2-3, incluyendo detalle a altos aumentos.

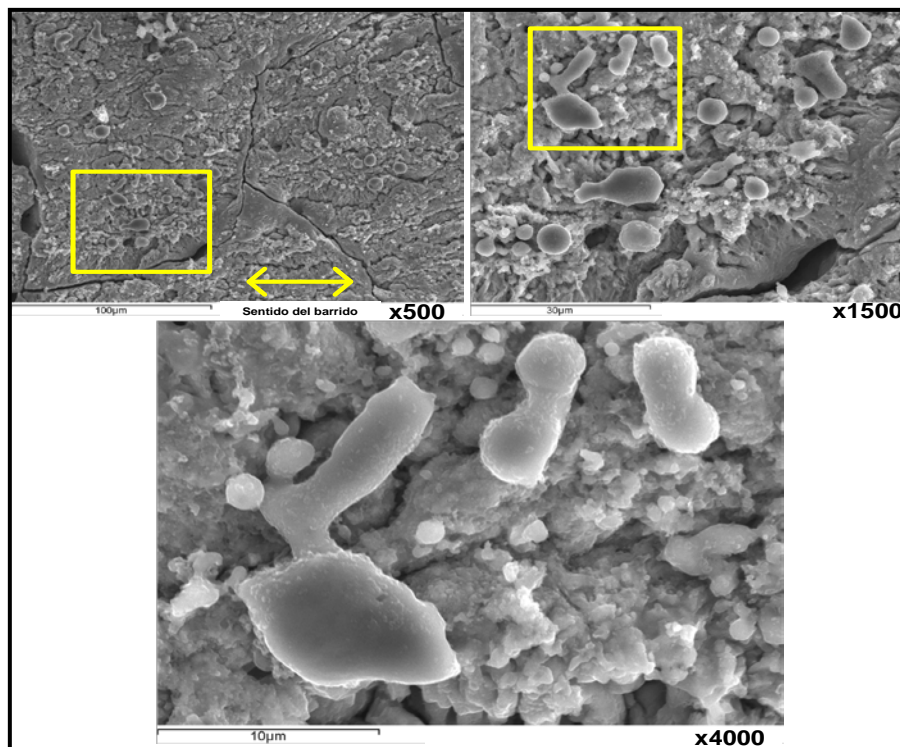


Figura 78. Composición de micrografías por SEM de la superficie del tratamiento Fe-Al-SLUR-2-1, incluyendo sucesivos detalles de ampliación.

Complementando la caracterización superficial, en la Figura 79 se incluye una selección de los mapas topográficos, obtenidos por microscopía confocal, más representativos del subgrupo Fe-Al-SLUR-1. En la Tabla 13 se precisa el conjunto de los resultados cuantitativos de la caracterización rugosimétrica, incluyéndose la variación porcentual respecto a la muestra de referencia (Figura 56).

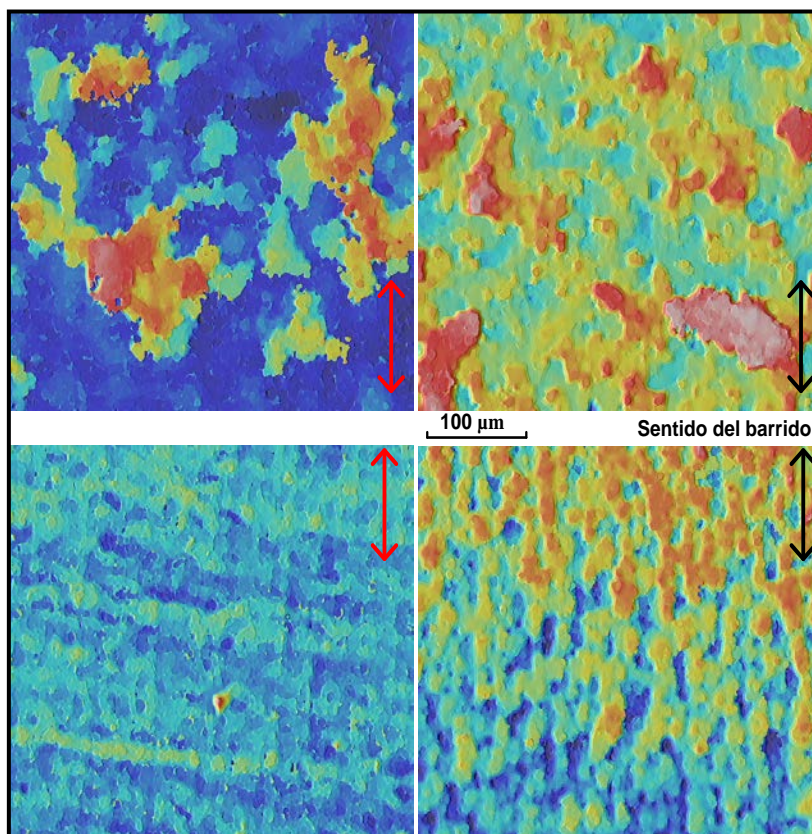


Figura 79. Composición de imágenes topográficas, correspondientes a Fe-AL-SLUR-1-6 (arriba izq.), Fe-Al-SLUR-1-11 (arriba dcha.), Fe-Al-SLUR-12 (abajo dcha.) y Fe-Al-SLUR-17 (abajo izq.).

Tabla 13. Desglose de parámetros de rugosidad correspondiente a los tratamientos del subgrupo Fe-Al-SLUR-1 respecto a su muestra de referencia.

Tratamiento	Ra (μm)		PV (μm)	
	6,61	variación %	32,42	variación %
Fe-Al-SLUR-1-6	33,62	409	210,42	549
Fe-Al-SLUR-1-7	45,44	587	345,27	965
Fe-Al-SLUR-1-8	33,62	409	210,42	549
Fe-Al-SLUR-1-9	19,19	190	173,32	435
Fe-Al-SLUR-1-10	24,42	269	212,71	556
Fe-Al-SLUR-1-11	23,96	262	246,01	659
Fe-Al-SLUR-1-12	12,61	90,8	105,71	226
Fe-Al-SLUR-1-13	6,3	-4,69	47,24	45,7
Fe-Al-SLUR-1-14	3,67	-44,5	42,32	30,5
Fe-Al-SLUR-1-15	3,7	-44,0	32,69	0,83
Fe-Al-SLUR-1-16	4,59	-30,6	48,3	49,0
Fe-Al-SLUR-1-17	4,61	-30,3	48,6	49,9

Respecto a la caracterización de los cortes laterales (en sentido longitudinal, Figura 47), en las Figuras 80, 81 y 82 se muestran las muestras más representativas del subgrupo Fe-Al-SLUR-1. Análogamente, en las Figuras 83, 84, 85 y 86, se muestran los correspondientes tratamientos más relevantes del otro subgrupo, Fe-Al-SLUR-2.

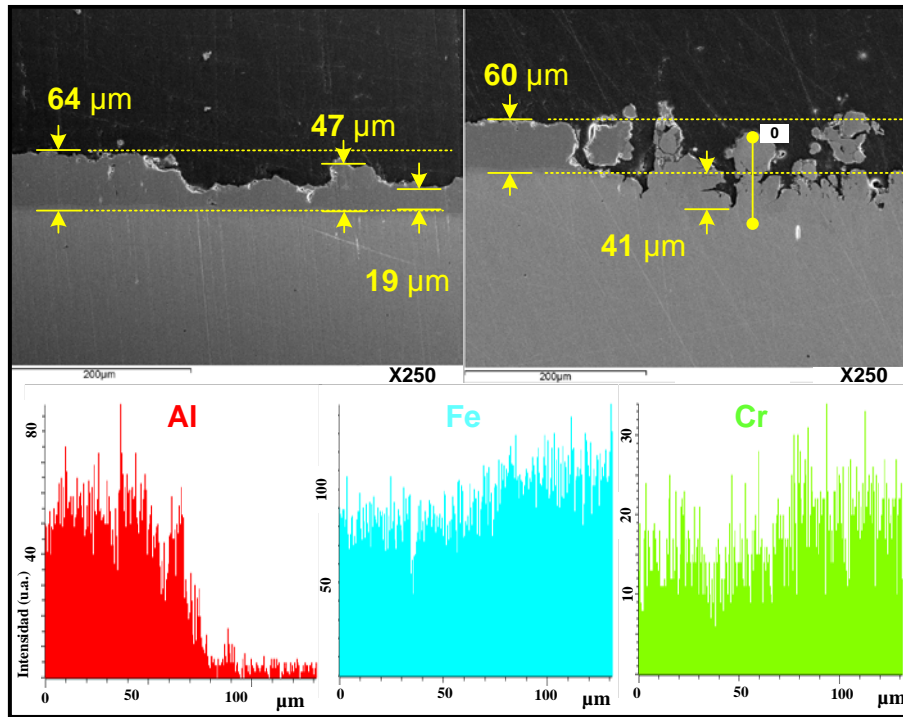


Figura 80. Composición de micrografías por SEM de cortes laterales en sentido longitudinal, correspondientes a los tratamientos Fe-Al-SLUR-1-6 (izq.) y Fe-Al-SLUR-1-11 (dcha.).

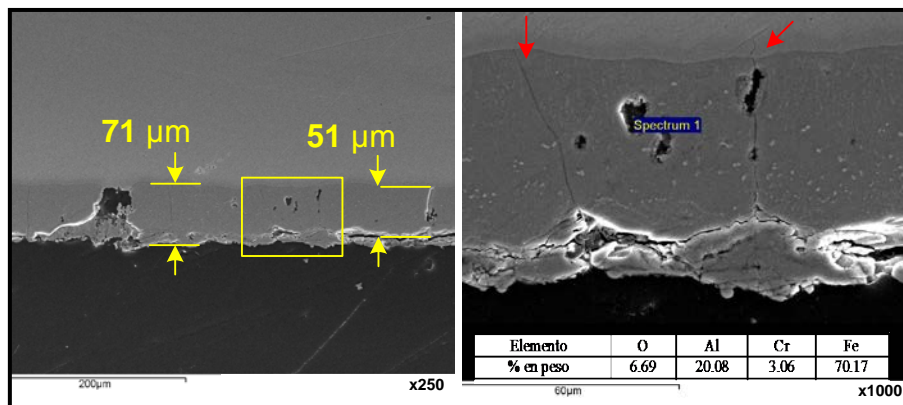


Figura 81. Composición de micrografías por SEM de cortes laterales en sentido longitudinal correspondientes al tratamiento Fe-Al-SLUR-1-17, incluyendo detalle de ampliación y análisis elemental por EDS.

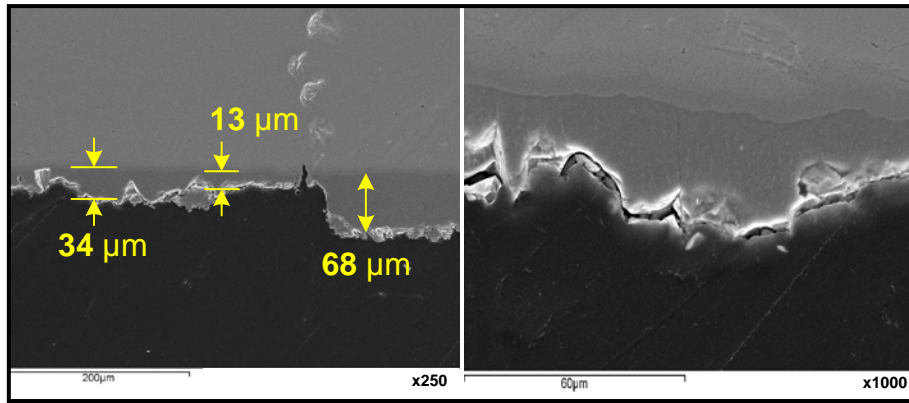


Figura 82. Composición de micrografías por SEM de cortes laterales en sentido longitudinal correspondientes al tratamiento Fe-Al-SLUR-1-12, incluyendo detalle de ampliación.

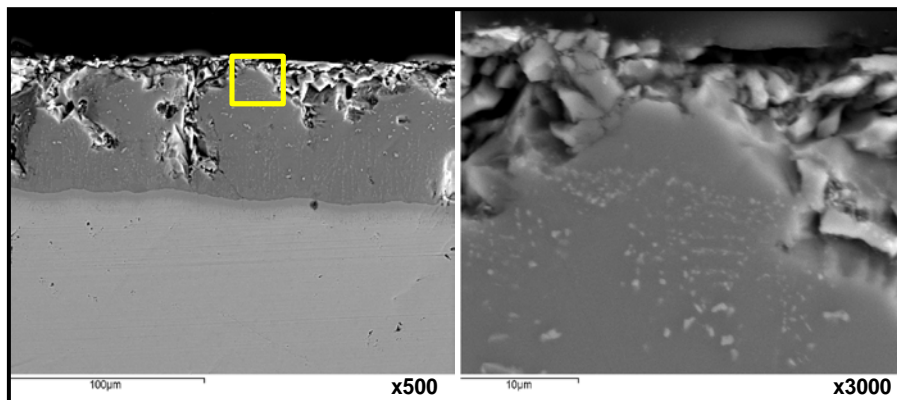


Figura 83. Composición de micrografías por SEM de cortes laterales en sentido longitudinal, correspondientes al tratamiento Fe-Al-SLUR-2-1.

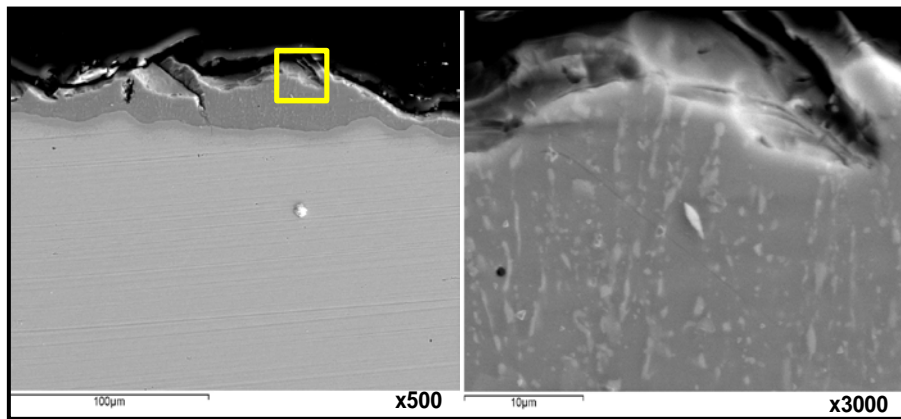


Figura 84. Composición de micrografías por SEM de cortes laterales en sentido longitudinal, correspondientes al tratamiento Fe-Al-SLUR-2-3.

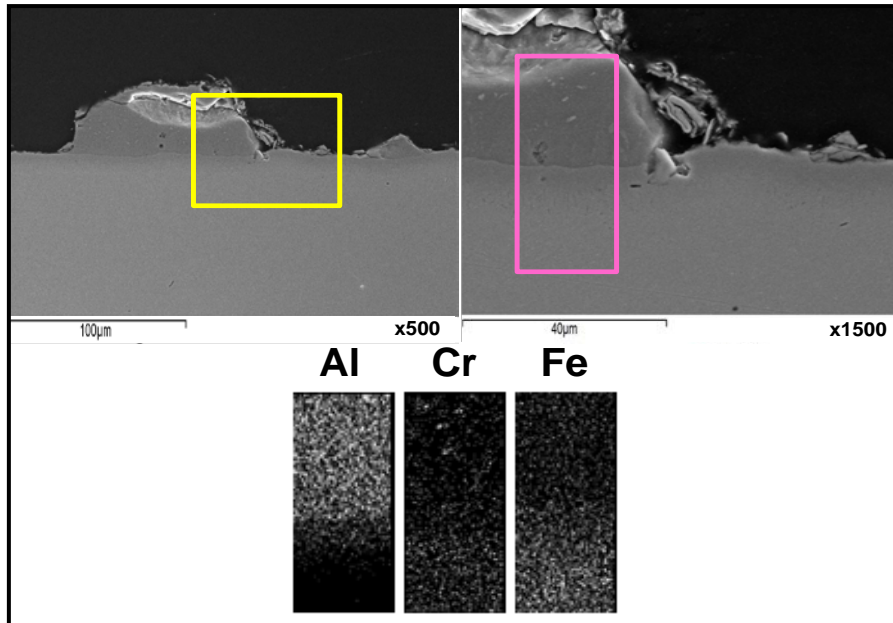


Figura 85. Composición de micrografías por SEM de cortes laterales en sentido longitudinal correspondientes al tratamiento Fe-Al-SLUR-2-12, incluyendo detalle de ampliación y mapa de distribución elemental por EDS.

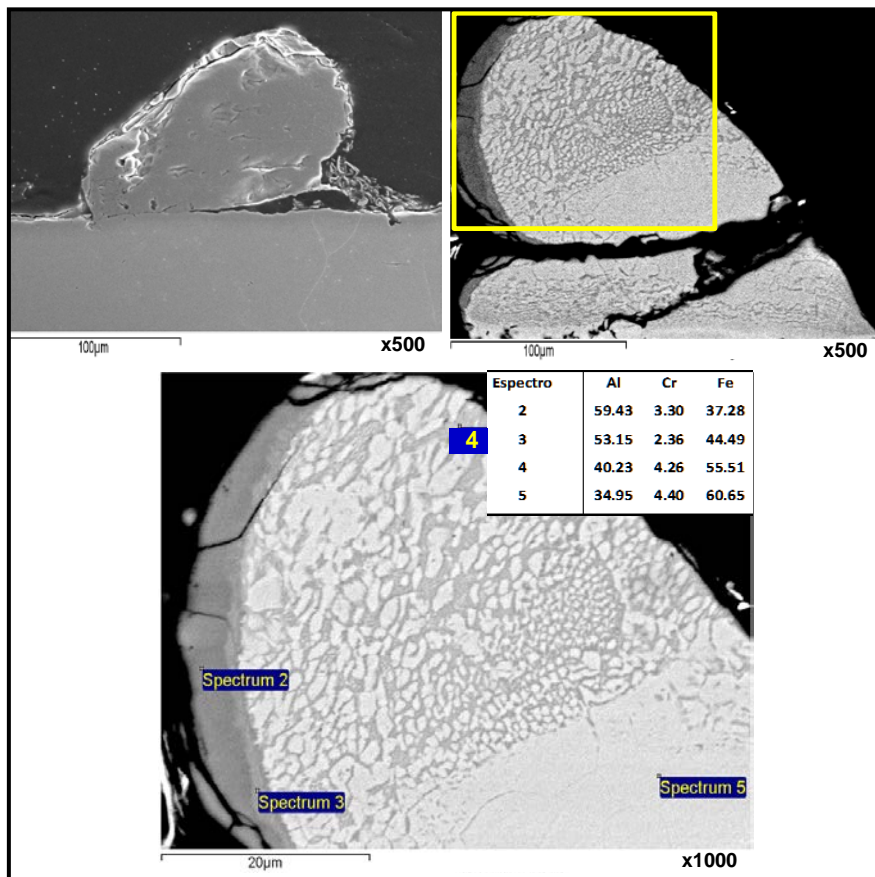


Figura 86. Composición de micrografías por SEM de cortes laterales en sentido longitudinal correspondientes al tratamiento Fe-Al-SLUR-2-14, incluyendo detalles de ampliación con electrones retrodispersados y varios análisis elementales por EDS.

En último término, respecto a la caracterización por difracción de rayos X, en las Figuras 87 y 88 se incluyen las dos caracterizaciones más representativas, una en

incidencia rasante y otra en incidencia normal.

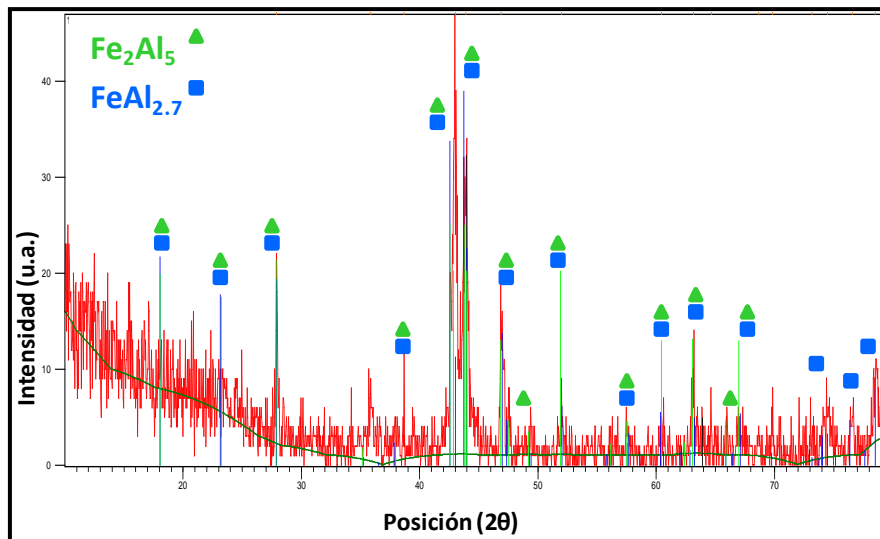


Figura 87. Caracterización por DRX en incidencia rasante del tratamiento Fe-Al-SLUR-1-6.

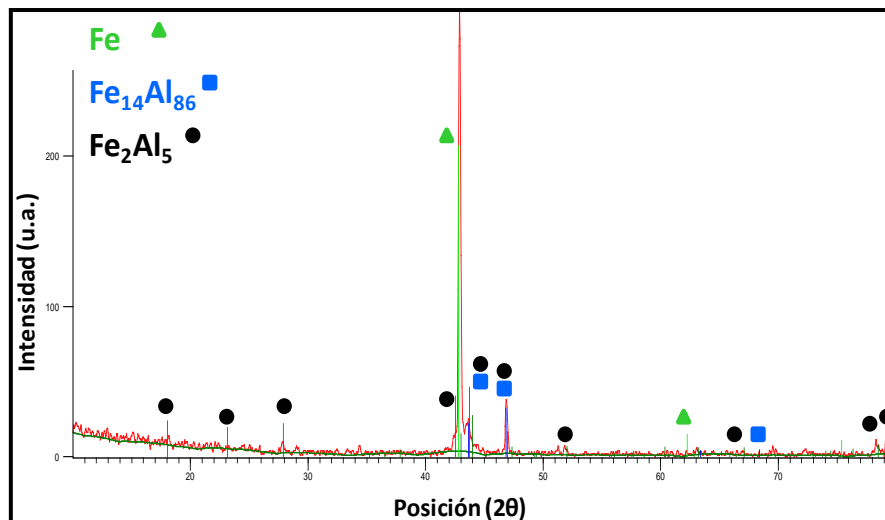


Figura 88. Caracterización por DRX en incidencia normal del tratamiento Fe-Al-SLUR-1-12.

Respecto al primer subgrupo muestral, Fe-Al-SLUR-1, ya en la Figura 72 (izq. y centro), correspondiente a fotografías a bajos aumentos, se aprecia una significativa variación en la textura resultante de los tratamientos, llegando incluso a generarse delaminaciones extensas en los tratamientos SLUR-1-16/17. En esta línea, en la Figura 76 se evidencia este fenómeno, llegando a resultar expuestas las capas más internas del recubrimiento. En la Figura 73 se muestran las dos texturas superficiales representativas del conjunto del subgrupo muestral, variando entre una superficie irregular con evidencias de oxidación severa (análisis elementales por EDS en las Figuras 73 y 74), y una superficie altamente irregular, con multitud de grietas profundas entre cúmulos de

formas redondeadas.

En la práctica totalidad de los tratamientos de este subgrupo se aprecian residuos globulares y esferoidales diseminados por la superficie, sin apariencia de presentar una alta coherencia con el resto de la capa. Este tipo de formaciones resulta muy similares a las identificadas en las muestras del grupo muestral precedente (Fe-Al-CVD-1), también sin control de atmósfera, donde se indujo la entrada en modo ablativo.

Este indicio se ve corroborado al evaluar los correspondientes cortes laterales. Así, en las Figuras 80 y 82 se pueden apreciar los profundos cambios inducidos en el espesor de capa, particularmente al caracterizarse el comienzo de los tratamientos, pudiendo así contrastar la pérdida de espesor respecto a la zona sin tratar. En la práctica totalidad de los tratamientos se inducen pérdidas de capa, con variaciones en el porcentaje de pérdida de espesor dentro de cada tratamiento (típicamente entre 60 y 80%). Incluso se llega a afectar el propio sustrato, con penetraciones de más de 40 μm por debajo de la interfase interna original (Figura 80, dcha.).

Este conjunto de resultados evidencia la falla completa del recubrimiento, inducida por la previsible entrada en régimen de ablación severa por la presencia de oxígeno en la atmósfera de proceso. Sin embargo, resulta reseñable que los tratamientos en modo pulsante y con menor solapamiento (al 80 y al 75%, Fe-Al-SLUR-1-16/17) no devengan en pérdida de capa por ablación directa, sino por su fragmentación superficial, tal y como se apuntó anteriormente. Los cortes laterales de dichos tratamientos (Figura 81) muestran que solo se ve afectado la parte más externa (menos del 20%), resultando en una muy alta fragmentación superficial, favoreciéndose así la delaminación extensiva identificada en superficie.

Por contra, el tratamiento en pulsante y con un alto solapamiento (al 99%, Fe-Al-SLUR-1-12) muestra un comportamiento asimilable a los precedentes en modo continuo (Figura 80, izq.), aun pese a tener velocidades de barrido elevadas. En este sentido se evidenciaría que en modo de barrido de haz el efecto del solapamiento del barrido es más determinante que el modo de operación del láser (continuo o pulsante).

A la luz de lo ya apuntado, la valoración del análisis de la rugosidad superficial aplicado a este subgrupo (Figura 79 y Tabla 13) resulta improcedente, dada la pérdida de capa en la que se incurrió. En este sentido, los valores determinados para la rugosidad y de las

distancias extremas (PV), así como su variación respecto a la muestra de referencia, se hallan por completo desvirtuados. Esta evaluación rugosimétrica ha de aplicarse a capas en las que se mantenga la coherencia de la misma, sin delaminaciones extensivas ni *caídas* en un régimen ablativo extremo, resultando por tanto precipitada su inclusión en la serie de análisis de resultados.

En cuanto a la caracterización cualitativa de las especies mediante DRX, los resultados evidencian que no se han inducido cambios de relevancia, identificándose en incidencia rasante (tratamiento Fe-Al-SLUR-1-6, Figura 87) exactamente las mismas especies cristalinas (Fe_2Al_5 y/o $\text{FeAl}_{2.7}$) que las halladas en la muestra de referencia (Figura 55). De igual forma, la caracterización en incidencia normal (tratamiento Fe-Al-SLUR-1-12, Figura 88), tan solo evidencia el escaso espesor de la capa remanente, llegando a identificarse (además de Fe_2Al_5) el propio sustrato base Fe, resultando dudosa otra especie rica en Al, $\text{Fe}_{14}\text{Al}_{86}$ (siendo además identificada muy escasamente en bibliografía (164)).

Respecto al siguiente subgrupo de muestras, Fe-Al-SLUR-2, se incluyó el control de atmósfera, resultado ya completamente evidente que resulta imprescindible para estabilizar un régimen de operación alejado de la ablación incontrolada.

A nivel superficial, en este subgrupo de muestras se obtuvieron dos morfologías superficiales diferenciadas y representativas. Por un lado una superficie irregular, con cierta densidad de grietas superficiales y con rastros de una muy limitada fusión externa, tal y como se evidencia en los detalles de ampliación de la Figura 78 (Fe-Al-SLUR-2-1). Por otro lado, en el tratamiento Fe-Al-SLUR-2-3 (Figura 77) se obtuvo una superficie reveladoramente limpia de restos de fusión, pero con una textura característica, con aristas y ángulos agudos.

La diferencia entre ambos tratamientos se concreta en la velocidad de barrido, ambos en modo pulsante y con lentas velocidades de avance (Tabla 7). En línea con lo expuesto en el apartado precedente (al respecto de Fe-Al-CVD-2) sobre efecto del modo pulsante, puede relacionarse una baja velocidad de barrido (4 veces inferior en Fe-Al-SLUR-2-3) con un alto aporte térmico, conduciendo a un régimen de operación en el que se logra una ablación relativamente moderada, en la que se produce una sensible vaporización de materia (de hasta $2/3$ del espesor original) pero sin incurrir en una intensa

fragmentación de la capa remanente.

En contraste, el tratamiento Fe-Al-SLUR-2-1, presenta una velocidad de barrido bastante mayor, resultando en un aporte energético en superficie mucho menor. Por ello, el fenómeno ablativo resulta mucho más limitado, siendo predominante el efecto del impacto mecánico (derivado de las ondas de choque del plasma generado, aun siendo éste *suave*) sobre o respecto a la vaporización de materia. Estas diferencias se visualizan en detalle comparando las Figuras 83 y 84, correspondientes a los respectivos cortes laterales (en sentido longitudinal).

Respecto a otras comparativas posibles, por ejemplo, entre los tratamientos Fe-Al-SLUR-2-4/7, cabe reseñar que en modo pulsante y a altos valores de barrido (1200 mm/s), la velocidad de avance, aún con variaciones en un factor de 10 (36 a 360 mm/s), no resulta determinante, obteniéndose texturas superficiales y de cortes laterales asimilables a las de las Figuras 78 y 83, respectivamente.

En cuanto al resto de tratamientos del subgrupo (Fe-Al-SLUR-2-10/15), cabe señalar que la conjunción de valores muy bajos de la velocidad de barrido de haz (50-100 mm/s) y de avance del portamuestras (1,8-3,6 mm/h) resultan en un aporte energético extremo, independiente por completo de las variaciones en el modo de operación. Como se evidencia en las Figura 85 y 86, se induce la práctica desaparición de la capa de recubrimiento, a excepción de puntos aislados, algunos con una baja coherencia con el sustrato expuesto.

De forma ilustrativa, en estas figuras se incluyen análisis elementales de área, en los que se evidencia la presencia de zonas ricas en Cr (propias de la capa sin tratar, Figura 52, o de las capas inalteradas, ampliaciones de las Figuras 83 y 84). Así mismo se incluyen detalles con electrones retrodispersados, mostrando igualmente análisis puntuales por EDS, apreciándose en detalle la resultante del proceso de fusión y resolidificación en estos macrocúmulos (del orden de las 100 μm de diámetro).

De forma global, el procesado de este grupo de muestras no ha permitido obtener resultados satisfactorios en relación a los objetivos fundamentales de la investigación de Tesis. Así, no se ha logrado establecer en ningún caso proceso alguno de aleación con el sustrato. En ausencia de control de atmósfera se ha incurrido nuevamente en la ablación severa de la capa, llegando incluso a horadar el propio sustrato y resultando

improcedente la evaluación topográfica de las muestras.

Con control de atmósfera, si bien se preserva en cierta medida la capa, tampoco se genera aleación alguna y, además, la modificación superficial inducida resulta por inaceptable. En este sentido, en el mejor de los casos, se induce una alta fragmentación de la superficie, mientras que, en el peor, se da una pérdida de espesor de capa similar al mejor caso de los tratamientos sin control de atmósfera.

A continuación se precisan de forma sucinta las valoraciones más destacadas de este grupo de muestras, en la perspectiva de avanzar en el desarrollo de los objetivos de Tesis.

Mediante el control de atmósfera se logra eliminar las fuentes oxidantes, permitiendo un mayor control de la absorción de la radiación láser en el sistema, sin embargo, se constata que se puede incurrir en el proceso de ablación aun de una forma relativamente controlada, tanto en modo pulsante como en modo continuo.

El aporte térmico del procesado láser se halla dominado por la velocidad de barrido, siguiéndole el porcentaje de solapamiento (en barrido de haz) o la velocidad de avance del portamuestras (en barrido lineal).

Es reseñable que a bajas velocidades de barrido puede llegar a compensarse el efecto de fragmentación mecánica relacionado con el modo pulsante de operación, identificado ya en el anterior grupo de muestras (Fe-Al-CVD) y constatado de nuevo en éste. Considerando esto, en lo sucesivo se prescinde de emplear el modo pulsante.

7.4. Al-SPUT-1/2

La evaluación global de resultados del anterior grupo de muestras, Fe-Al-SLUR, evidenció que aún no logró aproximarse al proceso de aleación, aún menos su control. Por ello, de cara a continuar la investigación se decide replantear y simplificar la experimentación en dos sentidos.

Por un lado se decide prescindir de sistemas materiales basados en capas consolidadas base Fe-Al. En este sentido, de cara a promover el proceso de aleación se puso el foco en emplear una precapa de Al, procediendo a su fusión directa con el láser. De tal modo se promueve el proceso de interdifusión en la interfase con el sustrato, particularmente al recordar que el coeficiente de difusión del Al en Fe resulta ser casi 25 veces más bajo

que el del Fe en Al en el rango 800-1000K (162). Gracias a ello se favorecería la incorporación de Fe al fundido de Al, pudiendo llegar a plantear el control de dicho proceso de adición en función de las condiciones experimentales.

Por esta vía se cifran mejores perspectivas para inducir un proceso de aleado en el que la interacción laser-materia se centre solo en Al y no en una mezcla con Fe, dadas las diferencias en su absorbancia a la longitud de onda empleada (respecto al Al puro, al menos 6 veces más en sistemas base Fe (239)). Ello contribuiría al control del aporte energético en profundidad y así, en definitiva, del propio proceso de aleación.

Por otro lado, y de forma complementaria a lo anterior (dada la mayor reflectancia del Al) se buscaron fuentes láser de mayor potencia nominal. De tal forma se permite modular el aporte energético, tanto con el control directo de la potencia efectiva como, particularmente, con los parámetros operativos asociados a la experimentación.

Como se comprueba en la Figura 43, este nuevo grupo de muestras incluye control de atmósfera y barrido lineal, operando solo en modo continuo. Respecto al control de atmósfera es preciso señalar que en este caso no se dispuso de una cámara y equipación de succión para alto vacío, recurriendo a una configuración alternativa más flexible, expuesta en el apartado **6.1.3**.

En las Tablas 8 y 9 se desglosan las condiciones experimentales de los respectivos subgrupos de muestras, Al-SPUT-1 y Al-SPUT-2. Al primero se le aplicó un láser de diodo de 300W de potencia nominal, dejando constante la velocidad de barrido y variando otros dos parámetros, potencia efectiva y velocidad de avance del portamuestras. En el segundo subgrupo se empleó otro láser tipo YAG con una potencia nominal de 100 W. En este caso se evaluó el efecto del barrido y del avance del portamuestras, dejando constante la potencia efectiva del láser.

Cabe señalar de antemano que en el caso del subgrupo Al-SPUT-2 se incluyó un único tratamiento (Al-SPUT-2-23) a modo de contraste respecto al modo de barrido de haz. Este tratamiento resulta de interés en la medida en que se diseñaron sus condiciones de procesado para replicar el aporte energético del tratamiento en modo de barrido lineal que ofreció los mejores resultados, en base a su aspecto visual.

Para ello, contando todas las muestras con la misma área procesada, se diseñó la duración del barrido de haz de tal modo que durara el mismo tiempo que el tratamiento

en barrido lineal a emular. Empleando el *software* asociado a la equipación láser se calculó el porcentaje de solapamiento requerido, además de registrar los tiempos de duración de todos los tratamientos. Gracias a esta aproximación se garantizó la equivalencia en base a igualar la fluencia energética incidente, esto es, energía por unidad de superficie.

De forma análoga a los apartados precedentes, a continuación se expondrán los resultados más relevantes, posteriormente se evaluarán los resultados de cada subgrupo y entre sí, dando pie a una evaluación final de contexto.

Cabe adelantar, no obstante, que en ambos grupos de muestras se aplicó el proceso de revelado precisado en la Tabla 10, cuya composición está orientada a ayudar a la caracterización de eventuales desarrollos microestructurales, resaltando los bordes de grano. Es preciso también apuntar que la caracterización de los cortes laterales se extendió tanto a los longitudinales como los transversales (Figura 47), procediendo a una caracterización por SEM previa a los revelados.

Posteriormente se aplicó un primer revelado, R1, caracterizando por FEG-SEM; para a continuación repetir la preparación y aplicar un nuevo revelado, R2, menos intenso, antes de la serie final de caracterización por FEG-SEM. Con este procedimiento de preparación se facilitó una evaluación microestructural detallada y concienzuda, minimizando errores interpretativos respecto al desarrollo microestructural.

En este grupo de muestras se volvió a aplicar la evaluación topográfica con microscopía confocal, limitándose al subgrupo Al-SPUT-2 al ser el que ofreció mejores resultados globales. Además se procedió a la caracterización mediante difracción de rayos X (DRX) en incidencia rasante, ampliada en Al-SPUT-2 con una segunda evaluación por DRX, orientada a penetrar la totalidad de la capa resultante de las muestras escogidas y no solo su parte más externa, tal y como se avanzó en el apartado **6.3.2**.

En la Figura 89 se muestran imágenes a bajos aumentos de las muestras más representativas de los dos subgrupos muestrales evaluados. En el subgrupo Al-SPUT-1 se aplicaron dos tratamientos por probeta o muestra (denotándose con las letras A y B en la identificación de tratamientos), mientras que en Al-SPUT-2 se aplicó un único tratamiento por muestra. Nótese de entrada las diferencias en el aspecto superficial de

las mismas, pudiendo reconocerse afectaciones térmicas muy severas como en Al-SPUT-1-1B (en la Figura 89, fotografía *a*), mitad derecha).

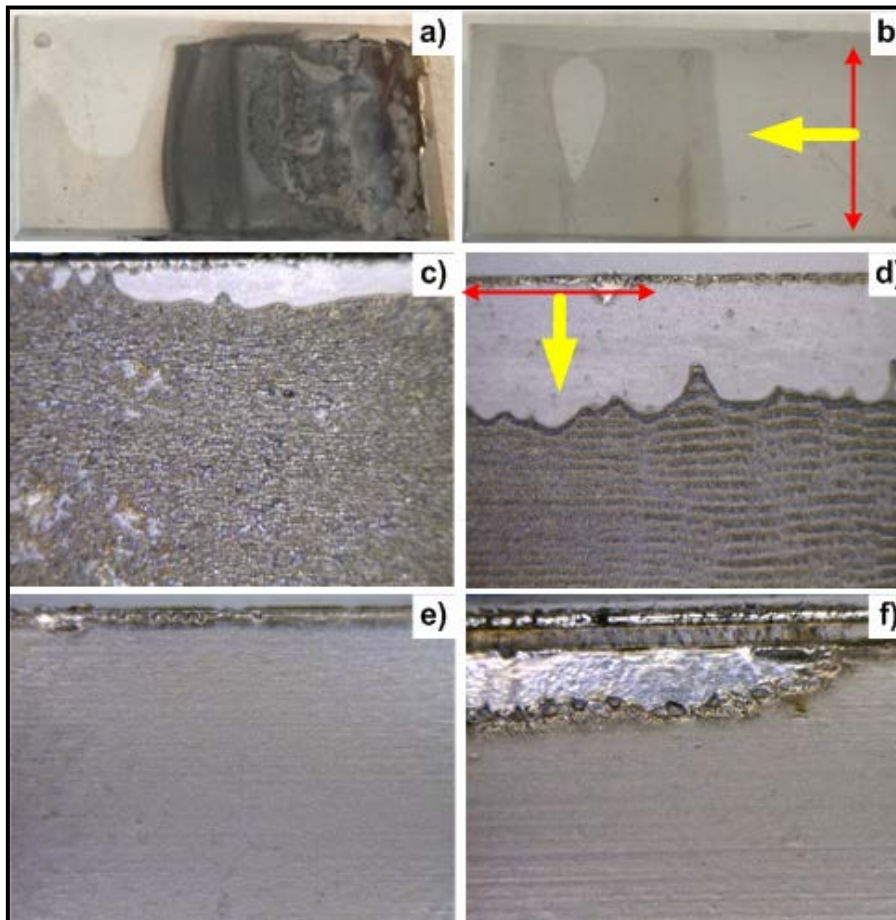


Figura 89. Composición de micrografías ópticas a bajos aumentos de parte del grupo muestral Al-SPUT: a) Al-SPUT-1-1A/B y b) Al-SPUT-1-4A/B ambos a 10 aumentos, y a 50 aumentos: c) Al-SPUT-2-11, d) Al-SPUT-2-15, e) Al-SPUT-2-16 y f) Al-SPUT-2-21. En b) y en d) se incluyen las direcciones de barrido del haz (en rojo) y del avance del barrido lineal (en amarillo), siendo análogas para el resto de tratamientos de los respectivos grupos muestrales.

Por otra parte, en algunos de los tratamientos correspondientes al subgrupo Al-SPUT-2 se aprecian áreas, de extensión variable, donde el efecto del tratamiento láser ha sido irregular. Posteriormente se realizará la oportuna evaluación de este fenómeno, siendo puesto en contexto con las condiciones experimentales.

Para la evaluación de resultados de este grupo de muestras, AL-SPUT, se decidió cambiar el orden de exposición, separando ambos subgrupos de una forma más nítida a fin de facilitar su comprensión. Esto se debe a que los resultados del subgrupo Al-SPUT-2 resultan de gran interés, ampliándose por tanto su caracterización; de forma particular respecto a los cortes laterales y a la identificación de especies mediante DRX.

En cuanto al subgrupo Al-SPUT-1 a continuación se muestra la superficie de dos de los tratamientos considerados más representativos, particularmente a la luz del aspecto visual de los mismos, mostrado en la Figura 89. Los tratamientos aplicados caen, casi abruptamente, en dos categorías; bien con una afectación térmica extrema (incluida destrucción extensiva de la capa) o bien sin lograr inducir apenas cambios (Al-SPUT-1-4B, parte derecha de la fotografía *b*) en la Figura 89). Este último caso corresponde a la Figura 92, pudiendo contrastar respecto a la muestra de referencia (Figura 58) los ligeros cambios inducidos con el láser.

Respecto a los casos de mayor afectación térmica, en la Figura 90 se incluyen detalles superficiales del borde de la zona directamente irradiada en el tratamiento Al-SPUT-1-6A, mientras que en la Figura 91 se ofrecen detalles ilustrativos de una de las zonas afectadas por el calor, ZAC, más alejadas del área irradiada directamente en el tratamiento Al-SPUT-1-1B.

Si bien el área de irradiación directa, no presentando capa remanente como tal, no tiene particular interés en cuanto a la eventual aleación, la ZAC del tratamiento Al-SPUT-1-1B sí lo tiene. Así en la Figura 93 se muestra una composición de micrografías de dos cortes laterales (longitudinal y transversal) de dicho tratamiento, incluyéndose caracterización por EDS, tanto lineal como puntual.

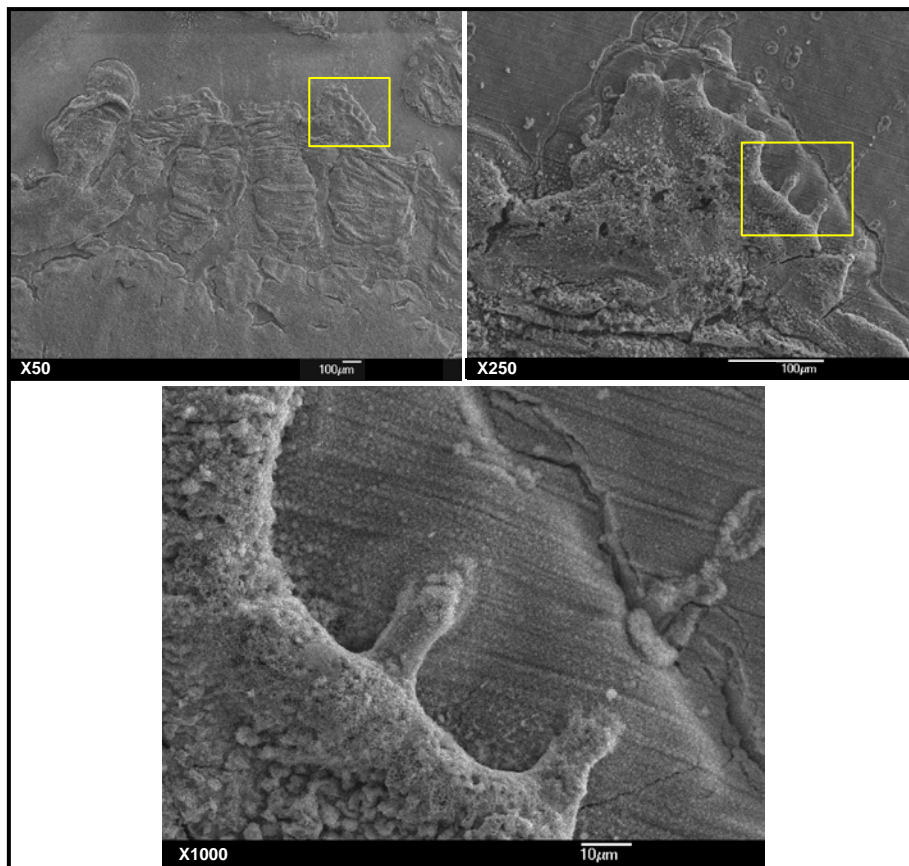


Figura 90. Composición de micrografías por FEG-SEM de la superficie del tratamiento Al-SPUT-1-6A, incluyendo detalles de ampliación, correspondientes a los bordes de la zona de máxima afectación.

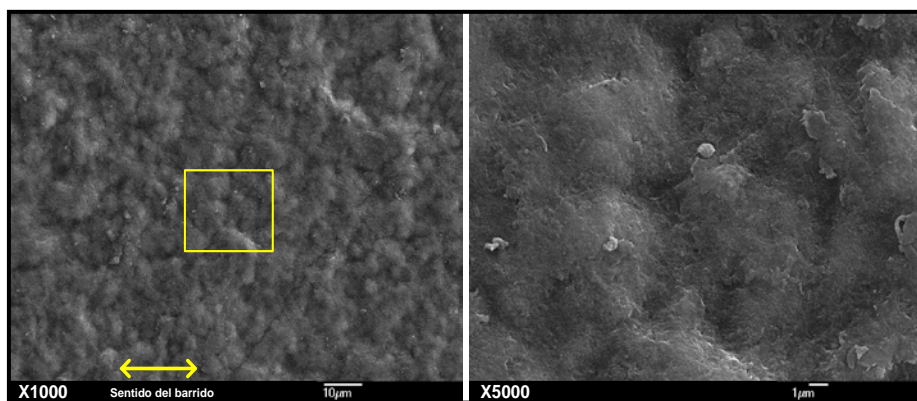


Figura 91. Composición de micrografías por FEG-SEM de la superficie del tratamiento Al-SPUT-1-1B, incluyendo detalle de ampliación.

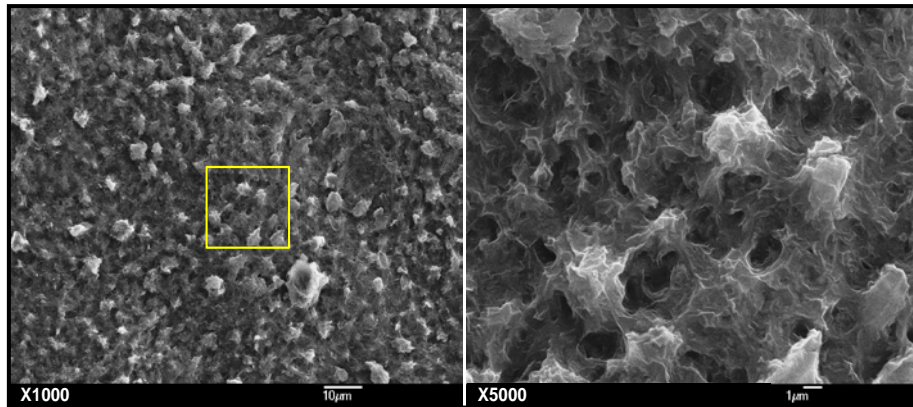


Figura 92. Composición de micrografías por FEG-SEM de la superficie del tratamiento Al-SPUT-1-4B, incluyendo detalle de ampliación

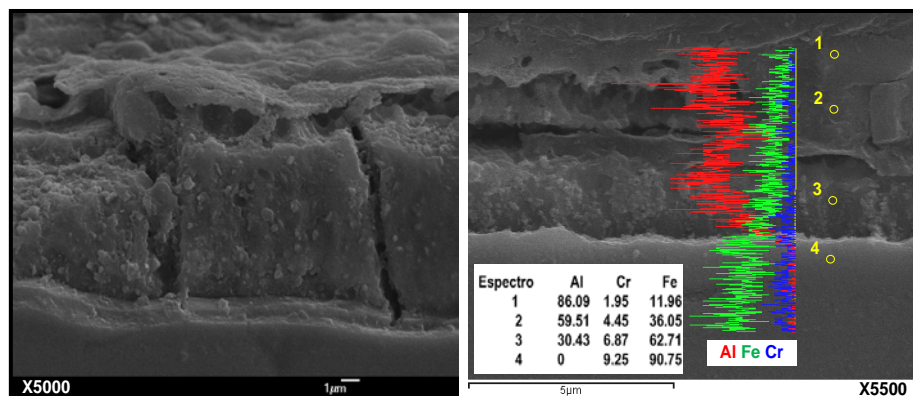


Figura 93. Composición de micrografías por FEG-SEM del cortes laterales (longitudinal a la dcha. y transversal a la izd.) del tratamiento Al-SPUT-1-1B, incluida caracterización por EDS tanto del perfil elemental lineal de la capa como su composición en % en peso.

Complementariamente en la Figura 94 se ofrece un detalle de ampliación de un corte longitudinal de una de las ZAC más próximas al área irradiada en el tratamiento Al-SPUT-1-6A, análogo al tratamiento AL-SPUT-1-1B en cuanto a la destrucción de capa. En esta figura, habiendo aplicado el revelado microestructural más suave (R2 en Tabla 10, 6.3.4), se aprecia ya un primer signo de desarrollo microestructural por aleación. Como se comprueba, el límite de grano (acotado por líneas de punteadas a modo de demarcación) presenta una orientación clara, en pos del gradiente térmico.

Pese a ser una zona afectada por el calor, ZAC, esta identificación resulta de interés, particularmente al comprobarse el cambio en el desarrollo microestructural en las inmediaciones de la superficie, cristalización consistente con la zona donde el perfil de temperaturas es menor, presentando así un característico ángulo de contacto a 120° entre granos muy próximo.

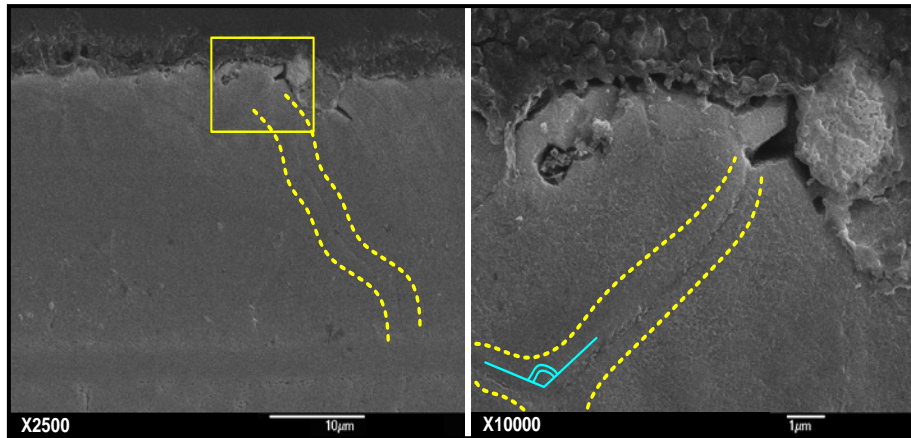


Figura 94. Composición de micrografías por FEG-SEM del corte longitudinal del tratamiento Al-SPUT-1-6A, incluido detalle de ampliación, resaltándose uno de los desarrollos de límites de grano identificado, así como el ángulo de contacto entre granos en la parte más superficial de la capa.

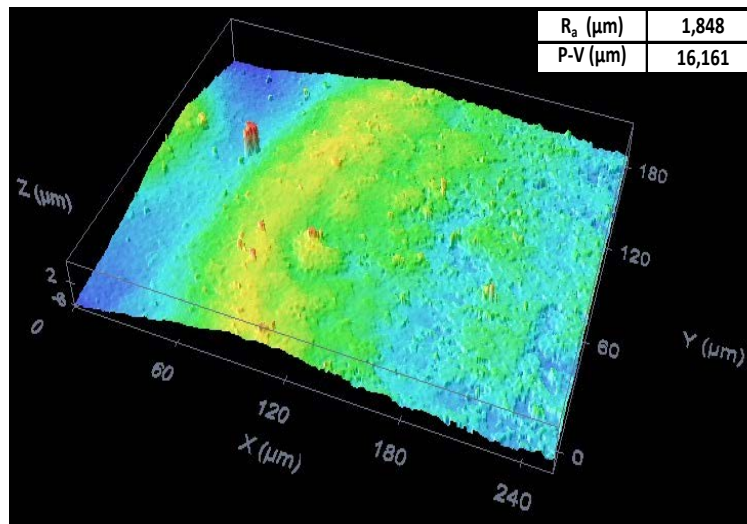


Figura 95. Imagen topográfica en tres dimensiones obtenida con microscopía confocal, correspondiente a la zona de afectación térmica más alejada del tratamiento Al-SPUT-1-1B, incluyéndose parámetros de rugosidad.

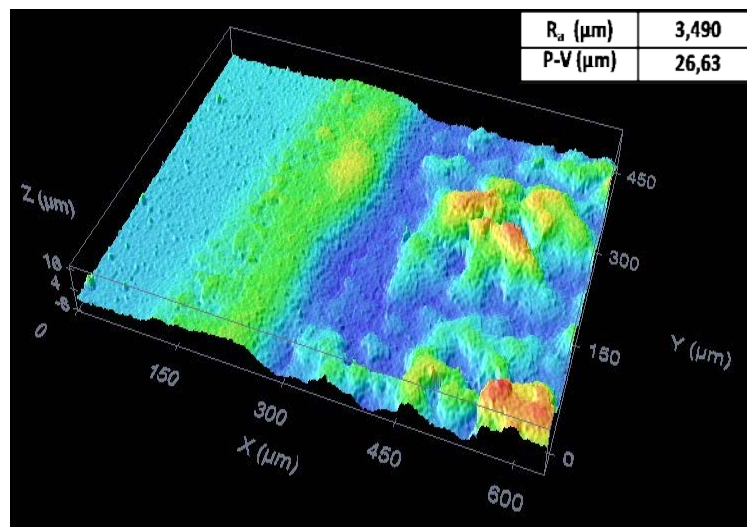


Figura 96. Imagen topográfica en tres dimensiones obtenida con microscopía confocal, correspondiente a la zona de transición inmediata al tratamiento Al-SPUT-1-6B, incluyéndose parámetros de rugosidad

En cuanto a la caracterización topográfica, en las Figuras 95 y 96 se incluyen dos detalles (de interés únicamente ilustrativo) de los casos más extremos, respectivamente los tratamientos Al-SPUT-1-1B y AL-SPUT-1-6B. En el caso de Al-SPUT-1-1B se evalúa la topografía de la ZAC más alejada de la zona irradiada, mientras que en AL-SPUT-1-6B se caracteriza el borde inmediato del área de irradiación directa. Este borde es asimilable a la zona inmediatamente más alejada del borde de afectación, ilustrado en las micrografías superficiales de la Figura 90.

No se incluyen los resultados correspondientes a los tratamientos con afectación prácticamente inexistente, al no apreciarse cambios de relevancia en los parámetros de superficiales (además de no desarrollarse aleación alguna). En este sentido, sea por defecto o por exceso, resulta improcedente comparar los resultados topográficos de las ZAC con los de su muestra de referencia (Figura 61).

Análogamente, la caracterización cualitativa por difracción de rayos X de los tratamientos sin afectación aparente o muy limitada (p.e. Al-SPUT-1-4B, Figura 92) evidenció la ausencia de cambios respecto a la muestra de referencia (Figura 60). Tan solo resulta de interés la caracterización de los tratamientos más severos (Al-SPUT-1-1B, a la dcha. de *a*) en la Figura 89, o Al-SPUT-1-6A). En este sentido, cabe señalar que la determinación de la zona a caracterizar en Al-SPUT-1-1B resultó problemática, dada la extensión de la ZAC. Por ello se orientó el análisis a la ZAC inmediata al área de irradiación directa, resultando de mayor interés, de cara a evaluar el proceso de aleación, que la zona irradiada, donde se evidenció la destrucción de la capa al dejar expuesto el sustrato.

Como se muestra en la Figura 97 las especies principales identificadas corresponden a Al y un intermetálico Fe-Al ($\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$), siendo consistente con un proceso de aleado parcial sobre una precapa de Al metálico. Lo más relevante de la caracterización de este tratamiento se halla en las especies intermetálicas identificadas. Comprobando la correspondencia del difractograma de la muestra respecto al posicionamiento de los picos de mayor intensidad de dichos intermetálicos, puede constatarse la presencia de $\text{Cr}_{10}\text{Al}_{16}$ y $\text{Cr}_{0,78}\text{Al}_{0,22}$ y, con menor seguridad, incluso un intermetálico ternario como $\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,25}$. Esta caracterización, aún siendo en incidencia rasante (con una penetración estimada de menos de medio μm) resultará relevante para ir acotando las posibles especies menores que acompañan el proceso de aleado entre el Al y el sustrato

base Fe, facilitando así la caracterización ulterior.

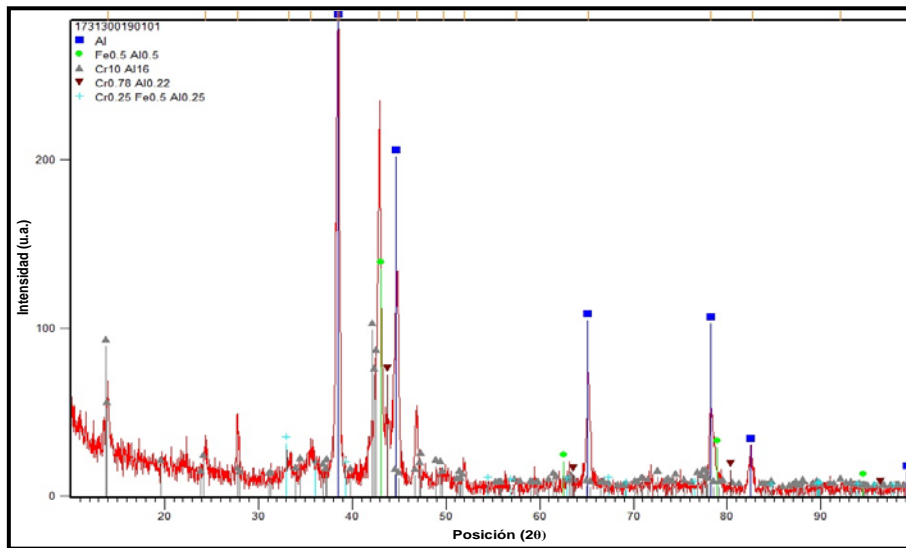


Figura 97. Caracterización por DRX en incidencia rasante del tratamiento Al-SPUT-1-1.

A nivel superficial los cambios inducidos o bien son muy limitados, con poco más que alteraciones menores en la textura exterior, o bien resultan en afectaciones drásticas, con destrucción completa de capa y amplias ZAC. En este último sentido, en la Figura 93 se aprecian dos áreas afectadas en distinto grado por el calor, ambas reveladas mediante el procedimiento R2. A la izquierda se muestra el área más alejada de la zona irradiada, evidenciándose tanto profundas grietas hasta la interfase interna, como una capa exterior de textura suavizada (correspondiente a la Figura 91). Como se aprecia, dicha capa se halla en buena medida segregada del resto del recubrimiento, reconociéndose *puentes*, de contornos suaves, que mantienen la precaria coherencia de la capa o lámina externa.

En contraste, a la derecha de la Figura 93 se muestra una ZAC muy próxima a la fuente de calor, evidenciándose un cambio drástico en la coherencia de la capa resultante, con múltiples planos de separación paralelos a la interfase. Como muestra la caracterización por EDS, esta ZAC presenta una significativa aleación con el sustrato base Fe (en el rango 10-60% en peso), dando lugar a un suave perfil de Fe (y Cr), descendente hacia la interfase externa.

En ambos casos de la Figura 93, la separación parcial del recubrimiento aleado, en planos paralelos a la interfase con el sustrato, evidencia un proceso de resolidificación diferencial. De tal forma, ésta se va desarrollando en función del gradiente térmico, íntimamente ligado al efecto como sumidero de calor del *bulk* de sustrato. En este sentido, las áreas más externas se mantienen en estado fluido más tiempo, mientras que

las más internas se van resolidificando. Además, el cambio en la composición de la aleación a lo largo de la capa (con reducciones del 60 al 10 % en peso de Fe hacia la interfase exterior) contribuiría tanto a que las capas más externas permanezcan en estado fundido más tiempo (dado el menor punto de fusión del Al), como a que los sólidos conformados presenten volúmenes de red distintos. En último término, las altas velocidades de enfriamiento inducidas favorecen que se den acusados gradientes en la velocidad de resolidificación a lo largo del espesor, propiciando contracciones diferenciadas entre las distintas capas.

A la vista de los resultados globales de este subgrupo cabe realizar varias precisiones. Si bien se logró inducir aleación entre la precapa de Al y el sustrato (incluso identificándose localmente el desarrollo de microestructuras orientadas), este avance se limitó a ZAC de los tratamientos más extremos. En éstos se indujo la completa pérdida de la precapa, quedando únicamente el sustrato desnudo con una interacción residual con el Al de la precapa. El resto de tratamientos resultó ineficaz en términos de inducir aleación, logrando únicamente afectar muy superficialmente la precapa de Al, alterando su textura pero no promoviendo en ningún caso la interacción con el sustrato base Fe subyacente.

Los parámetros experimentales evaluados en este subgrupo evidencian un umbral empírico muy estrecho entre la modificación superficial prácticamente despreciable o inexistente (Al-SPUT-1-1A) y la afectación térmica extrema, con destrucción de capa. En este último sentido, para una velocidad de barrido y potencia constante, un cambio del 25% en la velocidad de avance (tratamientos Al-SPUT-1-6A y Al-SPUT-1-6B, ver Tabla 8, **6.2.3**) supone un cambio drástico, pasando de una afectación extrema a apenas darse un cambio menor en la textura de la superficie de la precapa, sin aleación alguna.

Por ello se decidió buscar un equipo láser alternativo, de menor potencia nominal (100 W), que permitiera flexibilizar la modificación de los parámetros experimentales, resultando en una gradación del efecto térmico inducido por el tratamiento láser. Este mayor control se evidencia ya en la Figura 89 en las fotografías a bajos aumentos de los tratamientos correspondientes al subgrupo Al-SPUT-2.

Entrando pues en dicho subgrupo, en la Tabla 9 (**6.2.3**) se muestran los parámetros experimentales aplicados. Como se comprueba, primeramente se operó en todos los

casos con una potencia efectiva de 88 W, resultando ser la máxima que la fuente láser generaba (siendo comprobada *in situ* mediante el potenciómetro piezoeléctrico referido anteriormente **6.1.2**). La variación de los parámetros experimentales centrales, velocidad de barrido y de avance del eje portamuestras, se realizó evaluando, tratamiento a tratamiento, el efecto visual de las combinaciones precedentes de parámetros.

A continuación se expondrán los resultados más relevantes de la caracterización de este subgrupo, tanto a nivel superficial con SEM, como cortes laterales por SEM y FEG-SEM. Respeto a estos últimos, se incluyen tanto cortes longitudinales como transversales, así como sin revelado alguno o con alguno de las dos intensidades de revelado detalladas en Tabla 10.

La exposición de resultados superficiales se complementará con la evaluación topográfica, procediendo luego a los resultados de mayor interés de la caracterización cualitativa por DRX. Dicha evaluación de especies se realizó a dos ángulos de incidencia distintos, a 0,5° y a 25° (máximo que permite el equipo), a fin de penetrar en distinta medida (respectivamente menos de 0,5 μm y 10 μm), pudiendo diferenciar así eventuales cambios en la especiación a lo largo del espesor de capa sin llegar a sufrir interferencia con el sustrato base Fe (como se avanzó en el apartado **6.3.2**).

A nivel superficial, primeramente se muestran (Figuras 98 y 99) los tratamientos tentativos (Al-SPUT-2-10 y Al-SPUT-2-11) con el láser alternativo. A continuación, se hace lo propio con los tratamientos representativos del avance en la evaluación y rediseño experimental (Al-SPUT-2-12/14), Figuras 100 y 101 y, por último, los detalles superficiales de dos de los tratamientos más representativos del mejor acabado superficial alcanzado (Al-SPUT-2-17/18), Figura 102. En esta línea, en las Figuras 103 y 104 se puede comprobar la evaluación topográfica comparativa entre, respectivamente, uno de los tratamientos con fallo completo de capa (Al-SPUT-2-11) y el tratamiento con mejor acabado externo (Al-SPUT-2-17).

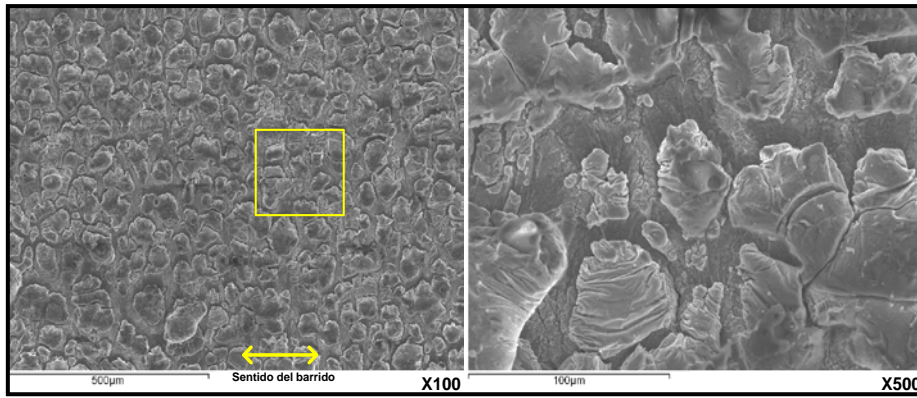


Figura 98. Composición de micrografías por SEM de la superficie del tratamiento Al-SPUT-2-10, incluyendo detalle de ampliación.

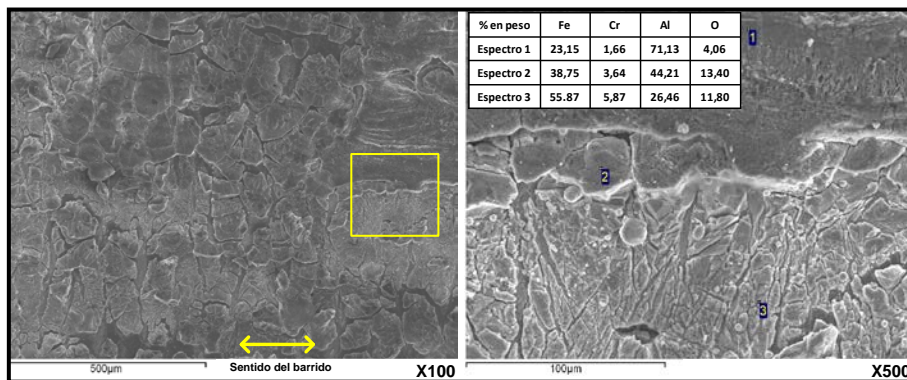


Figura 99. Composición de micrografías por SEM de la superficie del tratamiento Al-SPUT-2-11, incluyendo detalle de ampliación y análisis puntuales por EDS.

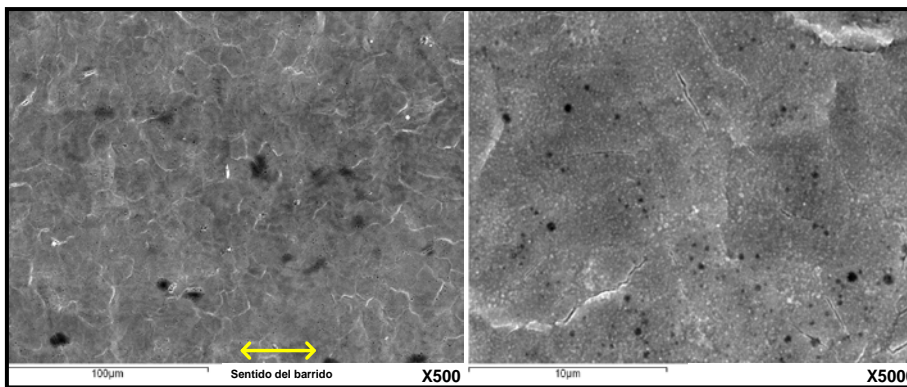


Figura 100. Composición de micrografías por SEM de la superficie del tratamiento Al-SPUT-2-13, incluyendo detalle de ampliación.

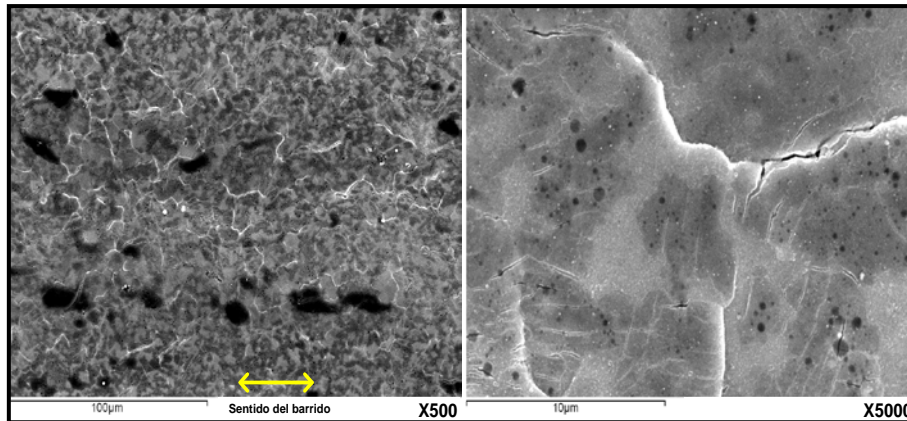


Figura 101. Composición de micrografías por SEM de la superficie del tratamiento Al-SPUT-2-14, incluyendo detalle de ampliación.

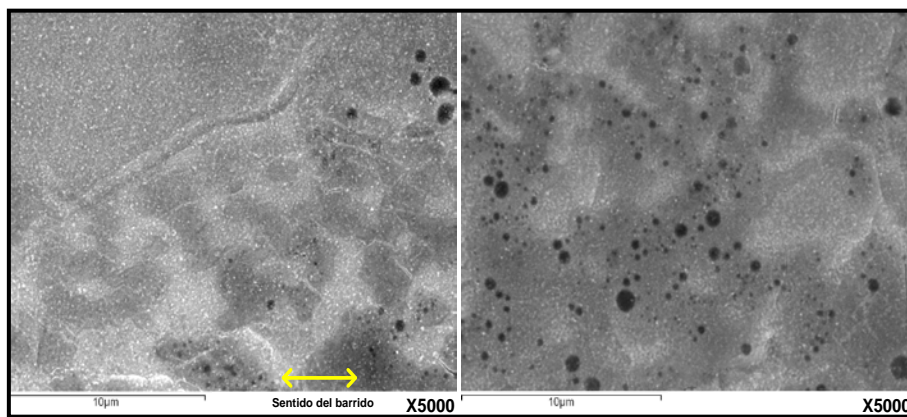


Figura 102. Composición de micrografías superficiales por SEM en detalle de los tratamiento Al-SPUT-2-18 (izq.) y Al-SPUT-2-17 (dcha.)

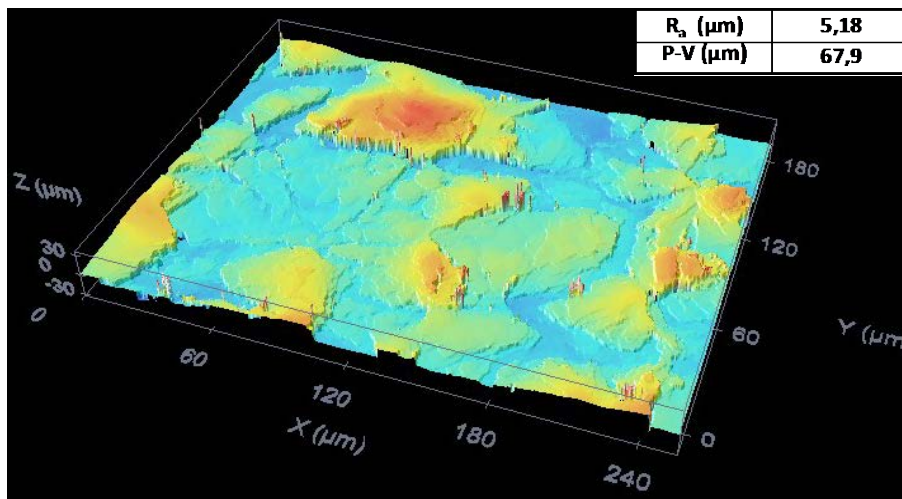


Figura 103. Imagen topográfica en tres dimensiones obtenida con microscopía confocal, correspondiente al tratamiento Al-SPUT-2-11, incluyéndose parámetros de rugosidad.

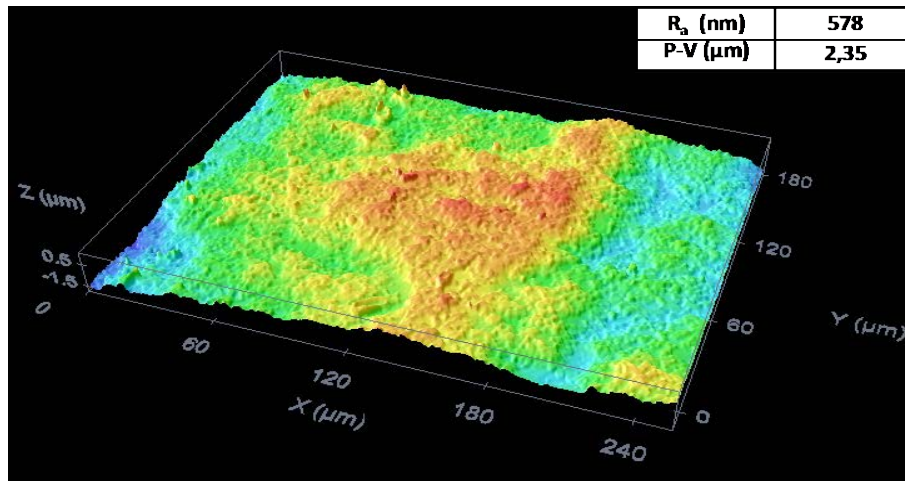


Figura 104. Imagen topográfica en tres dimensiones obtenida con microscopía confocal, correspondiente al tratamiento Al-SPUT-2-17, incluyéndose parámetros de rugosidad.

En cuanto a los cortes laterales, en la Figura 105 se muestra una composición de representativa de los tratamientos iniciales (Al-SPUT-2-10 y Al-SPUT-2-11), mientras que en las Figuras 106 y Figura 107 se muestran, respectivamente, las secciones laterales de los tratamientos Al-SPUT-2-12 y Al-SPUT-2-15, correspondiendo al avance en el proceso de homogenización de la capa aleada, reduciendo la densidad y penetración de grietas perpendiculares a la interfase con el sustrato. En la Figura 108 se comprueba la correspondencia superficial del tratamiento Al-SPUT-2-15, mostrado en la Figura 107.

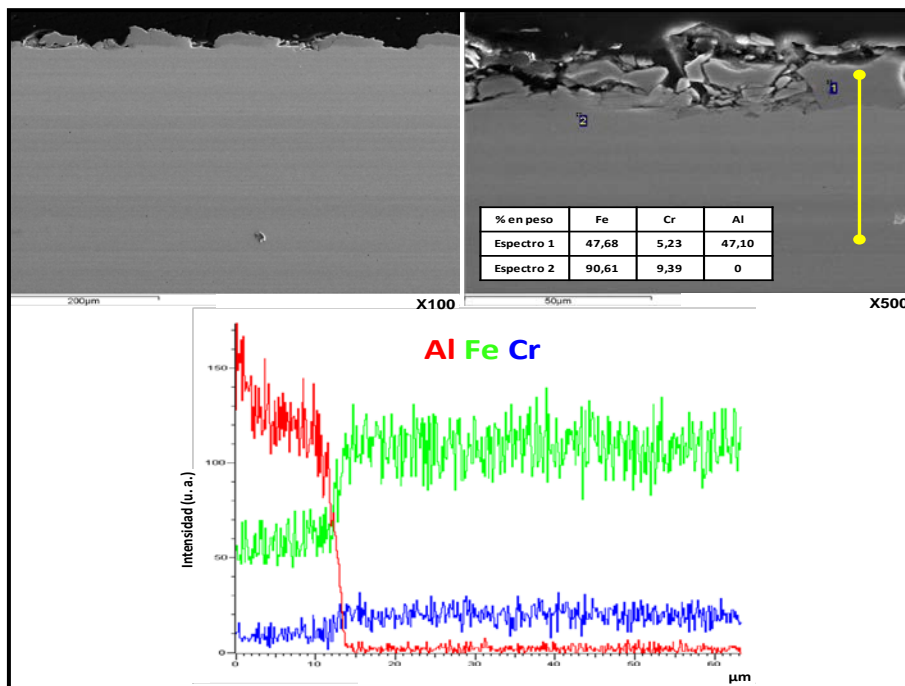


Figura 105. Composición de micrografías por SEM de cortes laterales en sentido longitudinal, correspondientes a los tratamientos Al-SPUT-2-10 (izq.) y Al-SPUT-2-11 (dcha.), incluyendo para este último análisis puntuales y en lineal por EDS.

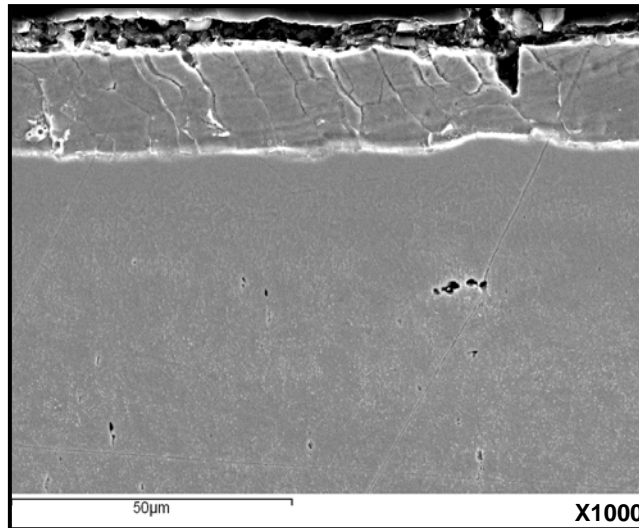


Figura 106. Micrografía por SEM de un corte sentido longitudinal del tratamiento Al-SPUT-2-12 habiendo aplicado el revelado R1.

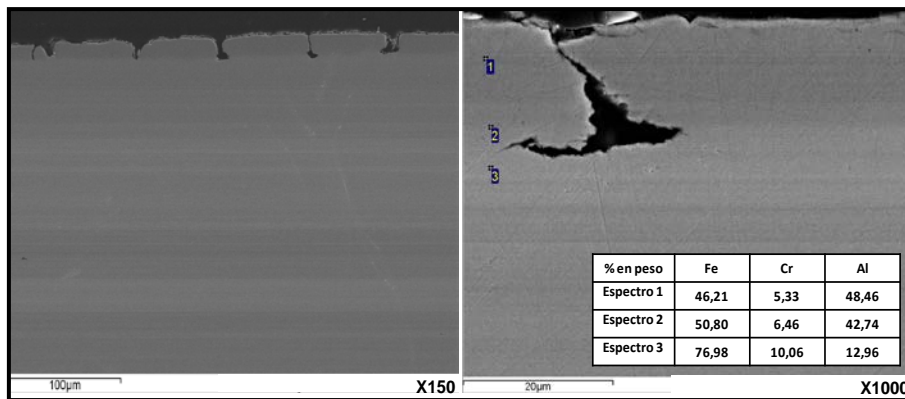


Figura 107. Composición de micrografías por SEM de cortes laterales (transversal a la izd. y longitudinal a la dcha.) del tratamiento Al-SPUT-2-15, incluyendo caracterización elemental por EDS.

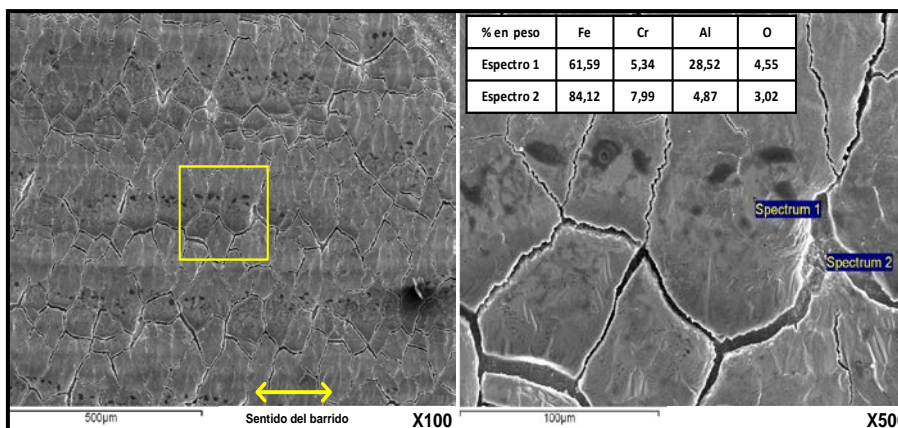


Figura 108. Composición de micrografías superficiales por SEM del tratamiento Al-SPUT-2-15, incluyendo caracterización elemental por EDS.

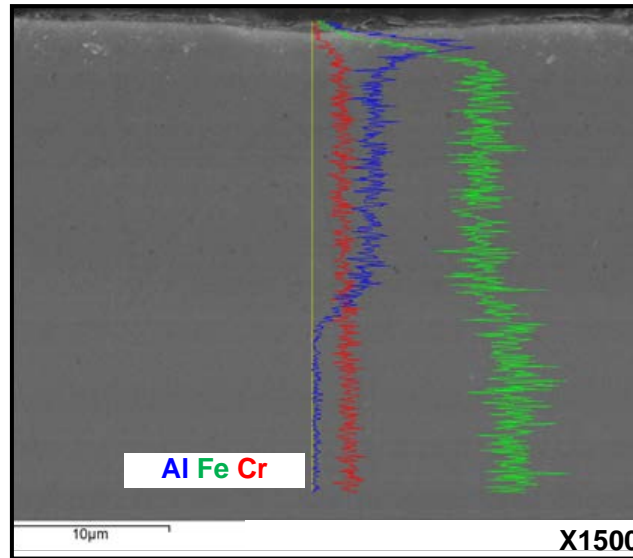


Figura 109. Micrografía por SEM de un corte longitudinal del tratamiento Al-SPUT-2-14, incluyendo caracterización elemental por puntos y en línea por EDS.

Por otra parte, como ejemplos de tratamientos cuya capa resultante es continua y homogénea (Al-SPUT-2-14 y Al-SPUT-2-17), las Figuras 109 y 110 sirven para evaluar el espesor de aleado, basado en el desarrollo del perfil de concentración de Al respecto al par Fe-Cr. Estos dos tratamientos se diferencian únicamente por la velocidad de barrido del haz (500 mm/s y 300 mm/s, respectivamente), siendo pues ejemplos de, nuevamente, el efecto de la penetración térmica asociada al barrido de haz.

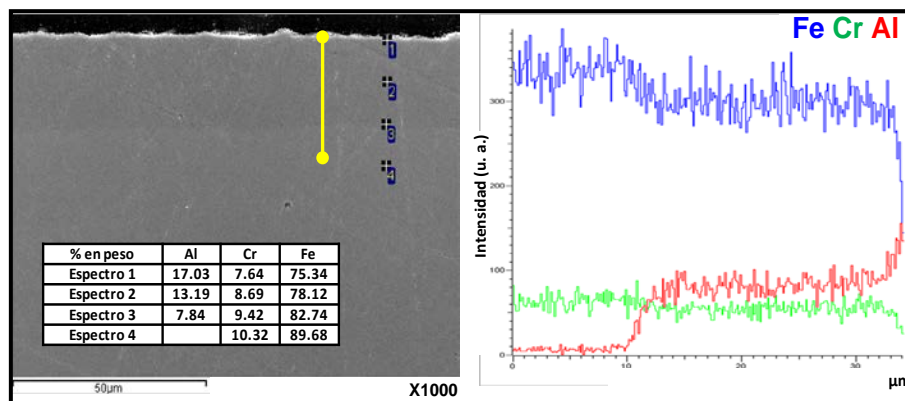


Figura 110. Micrografía por SEM de un corte longitudinal del tratamiento Al-SPUT-2-17, incluyendo caracterización elemental por puntos y en línea por EDS.

Continuando con la exposición de resultados relevantes de cortes laterales, en las Figuras 111 y 112 se muestran ejemplos (Al-SPUT-2-19 y AL-SPUT-2-18) de las secciones más externas de la capa aleada, mostrando evidencias físicas de interés relacionadas con los cambios superficiales referidos antes, particularmente respecto al desarrollo de grietas.

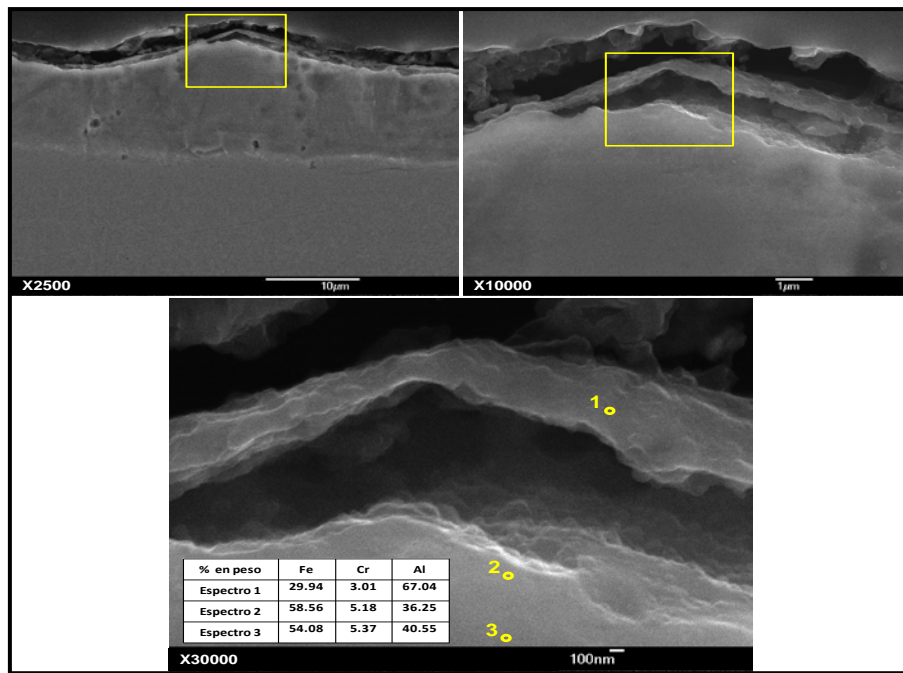


Figura 111. Composición de micrografías por FEG-SEM de un corte transversal del tratamiento Al-SPUT-2-19 habiendo aplicado el revelado R2, incluyendo detalles de ampliación y caracterización elemental por EDS.

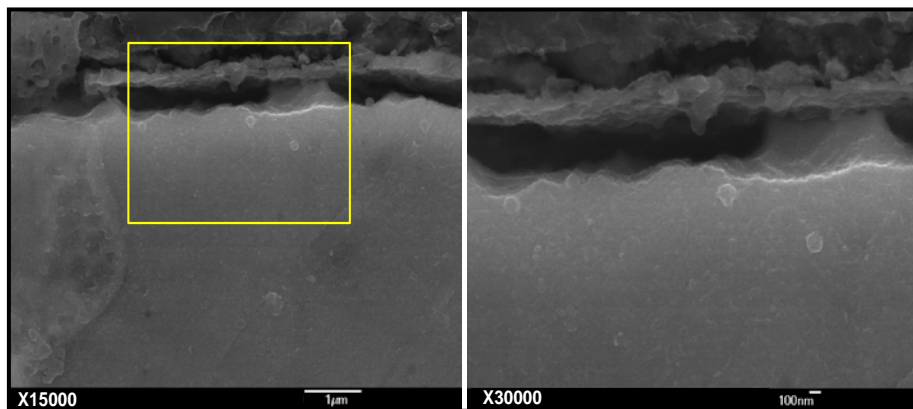


Figura 112. Composición de micrografías por FEG-SEM a alto aumento de un corte longitudinal del tratamiento Al-SPUT-2-18 habiendo aplicado el revelado R2, incluyendo detalle de ampliación.

Ya profundizando, en la Figura 115 se muestra una composición comparativa de micrografías por SEM del tratamiento Al-SPUT-2-20, entre el corte transversal y el longitudinal. Esta comparativa resulta representativa de la totalidad de los tratamientos de este subgrupo con la salvedad de Al-SPUT-2-10/11 y, parcialmente, de los tratamientos con mayores velocidades de barrido, Al-SPUT-2-15/19.

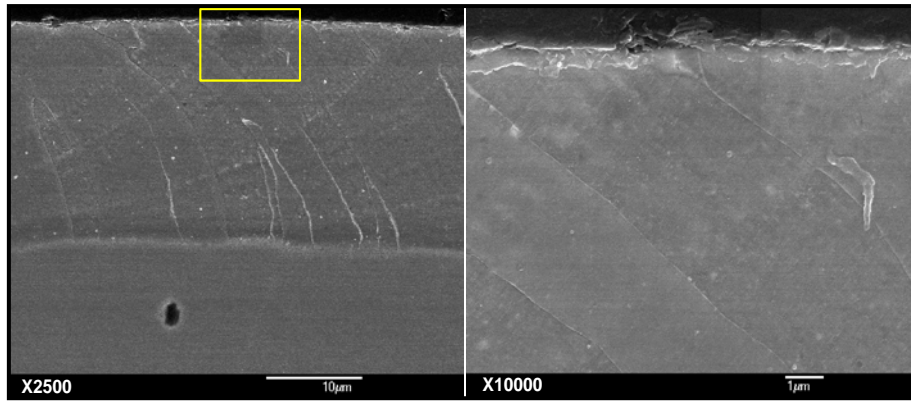


Figura 113. Composición de micrografías por FEG-SEM de un corte longitudinal del tratamiento Al-SPUT-2-17 habiendo aplicado el revelado R2, incluyendo detalle de ampliación.

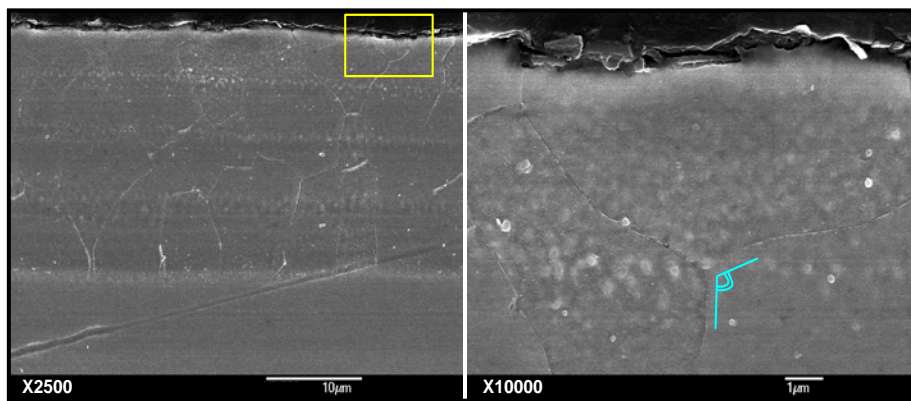


Figura 114. Composición de micrografías por FEG-SEM de un corte transversal del tratamiento Al-SPUT-2-17 habiendo aplicado el revelado R2, incluyendo detalle de ampliación.

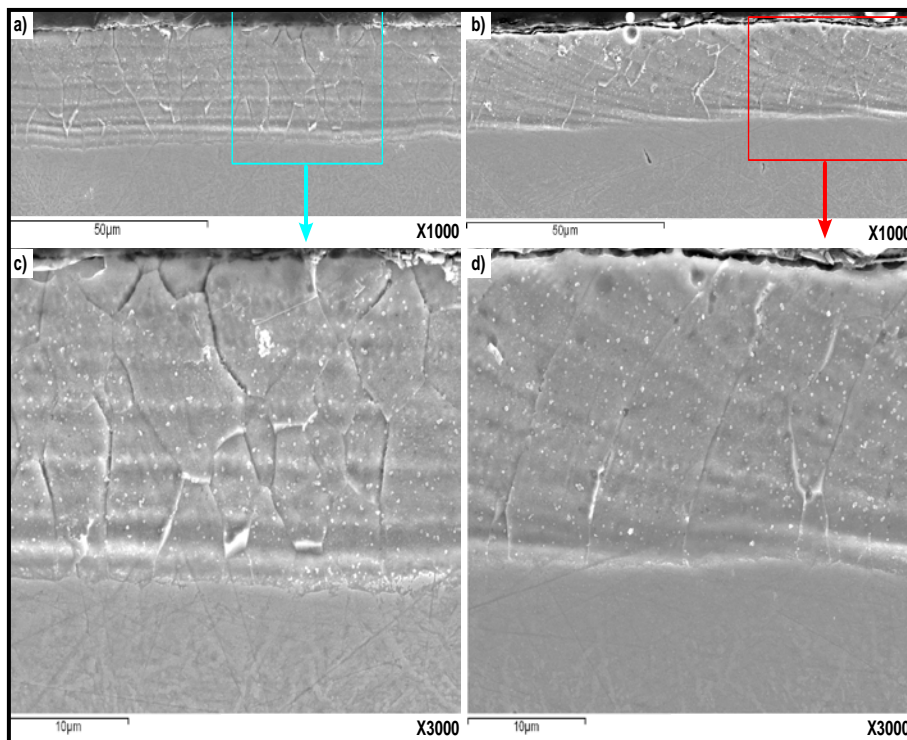


Figura 115. Composición de micrografías por SEM del tratamiento Al-SPUT-2-20 habiendo aplicado el revelado R1: a) y c) corte transversal, b) y d) corte longitudinal.

Dicha comparativa resulta de sumo interés, pues evidencia cambios clave en la orientación de los recrecimientos granulares. De forma complementaria en las Figuras 113 y 114 se amplía esta comparativa a otro tratamiento (Al-SPUT-2-17), habiendo aplicado en este caso un revelado más suave (R2) que el usado en Al-SPUT-2-20 (Figura 115), lo que facilita relativizar la definición de granos.

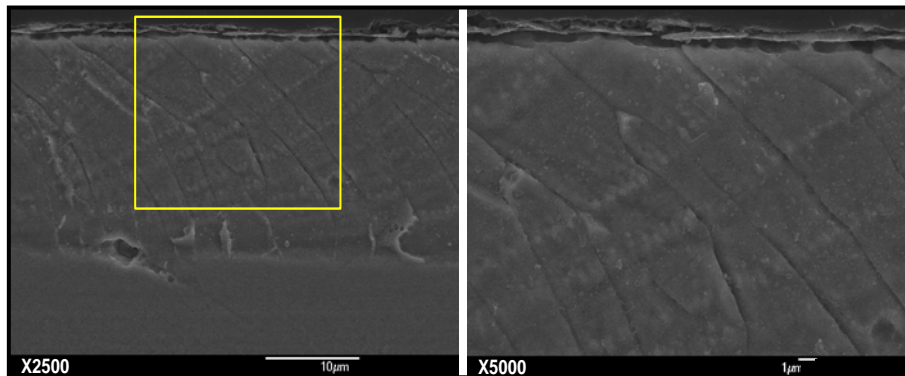


Figura 116. Composición de micrografías por FEG-SEM de un corte longitudinal del tratamiento Al-SPUT-2-16 (barrido lineal) habiendo aplicado el revelado R1 e incluyendo detalle de ampliación.

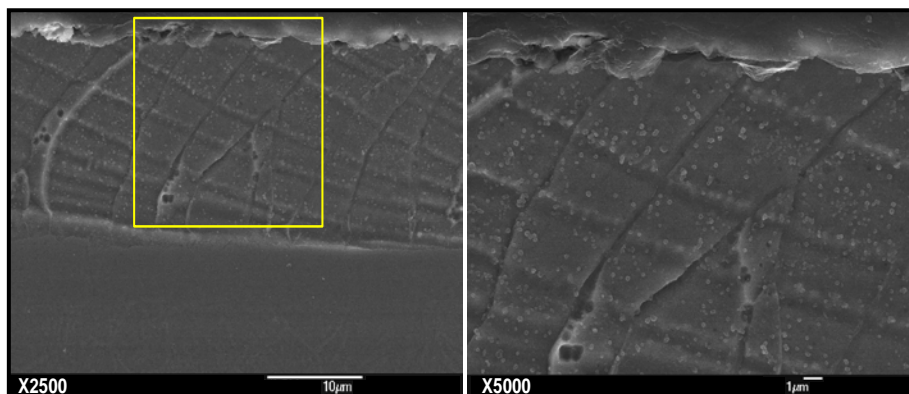


Figura 117. Composición de micrografías por FEG-SEM de un corte longitudinal del tratamiento Al-SPUT-2-23 (barrido de haz) habiendo aplicado el revelado R1 e incluyendo detalle de ampliación.

En esta misma línea, y enlazando con uno de los objetivos de de fondo de esta investigación de Tesis, en las Figuras 116 y 117 se muestra la comparativa longitudinal entre, respectivamente, los tratamientos Al-SPUT-2-16 y Al-SPUT-2-23, diferenciados únicamente en el modo de barrido del láser, lineal o secuencial (barrido de haz), tal y como se expuso en el planteamiento del presente apartado.

Como se comprueba en los tratamientos referidos antes, el revelado microestructural permite además denotar una serie de *bandedos* (blanquecinos al contraste) de gran interés, como se evaluará posteriormente. De forma ilustrativa en la Figura 118 puede comprobarse un detalle a altos aumentos de parte de dicha banda, siendo evidenciada paralelamente más adelante en esta exposición de resultados.

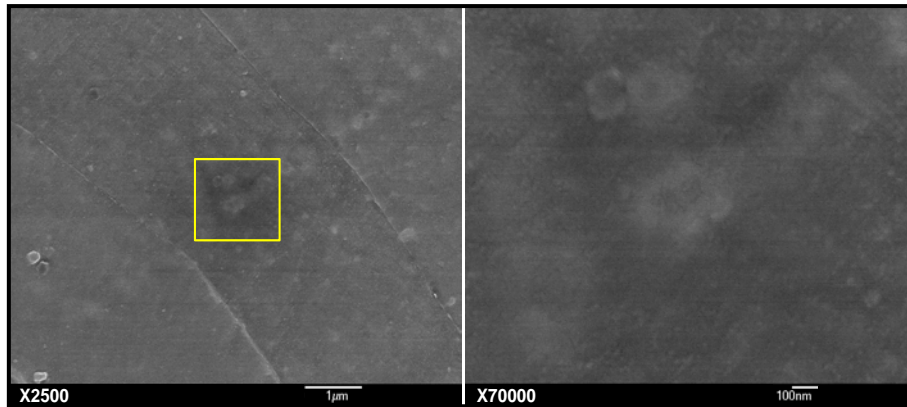


Figura 118. Composición de micrografías por FEG-SEM de un corte longitudinal del tratamiento Al-SPUT-2-17 habiendo aplicado el revelado R2, e incluyendo detalle de ampliación.

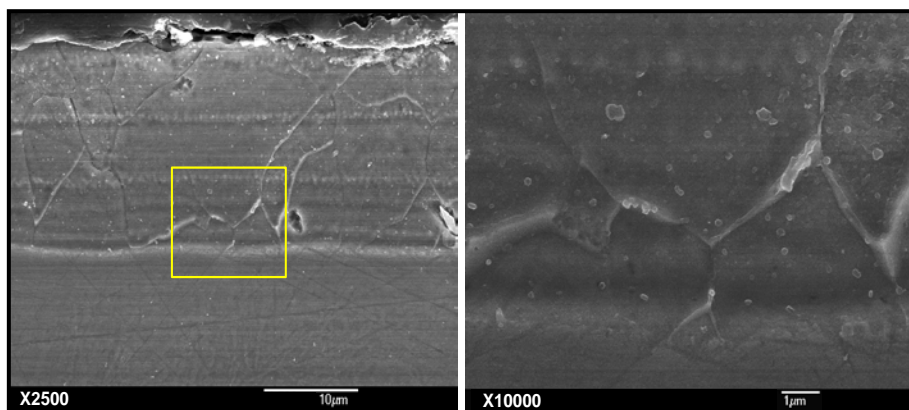


Figura 119. Composición de micrografías por FEG-SEM de un corte transversal del tratamiento Al-SPUT-2-20 habiendo aplicado el revelado R1.

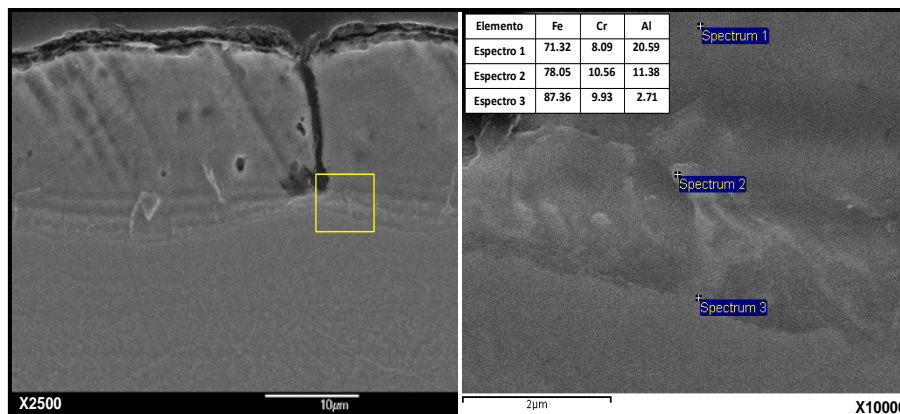


Figura 120. Composición de micrografías por FEG-SEM de un corte transversal del tratamiento Al-SPUT-2-15 habiendo aplicado el revelado R1, e incluyendo detalle de ampliación y análisis puntales % en peso por EDS.

En este último sentido, y también en línea con los desarrollos granulares, en la Figura 119 (Al-SPUT-2-20) se muestra precisamente la interfase entre el sustrato y el comienzo de la capa aleada, evidenciando en primer lugar el comienzo del crecimiento granular gracias al revelado. En segundo lugar, se puede apreciar el aspecto de la interfase en relación a la definición y distribución de los incipientes *bandeados*,

pudiendo contrastarse particularmente con la interfase mostrada en la Figura 120, correspondiente al tratamiento Al-SPUT-2-15, a una velocidad de barrido de prácticamente el doble. La Figura 121 corresponde al tratamiento Al-SPUT-2-16 que, si bien resulta prácticamente análogo a Al-SPUT-2-20, incluye también una ampliación de la interfase con mayor detalle así como análisis por EDS.

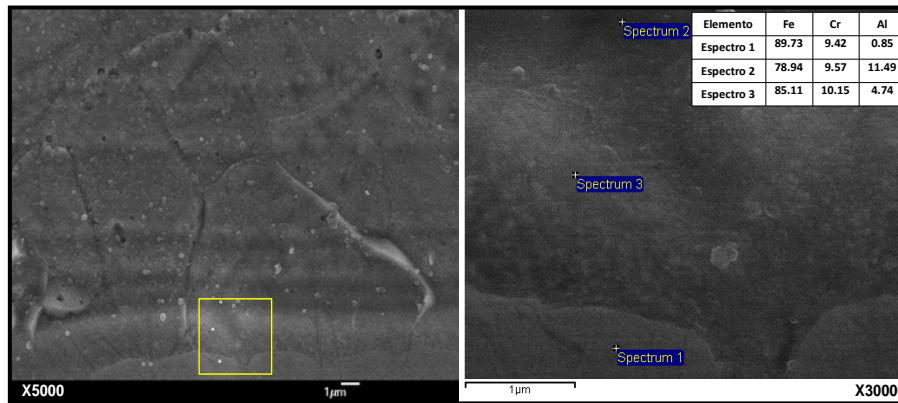


Figura 121. Composición de micrografías por FEG-SEM de un corte transversal del tratamiento Al-SPUT-2-16 habiendo aplicado el revelado R1, e incluyendo detalle de ampliación y análisis puntuales % en peso por EDS.

Ya por último en cuanto a la exposición de resultados, respecto a la caracterización cualitativa por difracción de rayos X (DRX) se muestran a continuación las comparativas entre distintos tratamientos aplicando los dos tipos de caracterización, tal y como se expuso con anterioridad (6.3.2). El primero corresponde a una incidencia rasante de bajo ángulo ($0,5^\circ$) y el segundo a un ángulo *rasante* de muy alto ángulo (25°), logrando penetraciones en la capa del orden de 0,5 y 10 μm , respectivamente.

En la Figura 122 se incluye la comparativa a $0,5^\circ$ de ángulo de incidencia entre varios de los tratamientos, mientras que en la Figura 123 se ofrece la correspondiente comparativa a 25° de ángulo de incidencia. Complementariamente a estas comparativas generales, en las Figuras 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130 y 131 se incluyen además los difractogramas de los tratamientos de mayor interés, ofreciendo detalles de ampliación para ilustrar convenientemente el grado de correspondencia en la identificación de picos, especialmente respecto a las áreas destacadas con elipses en los diagramas comparativos. Estos difractogramas complementarios son referidos oportunamente en la evaluación de resultados subsiguiente.

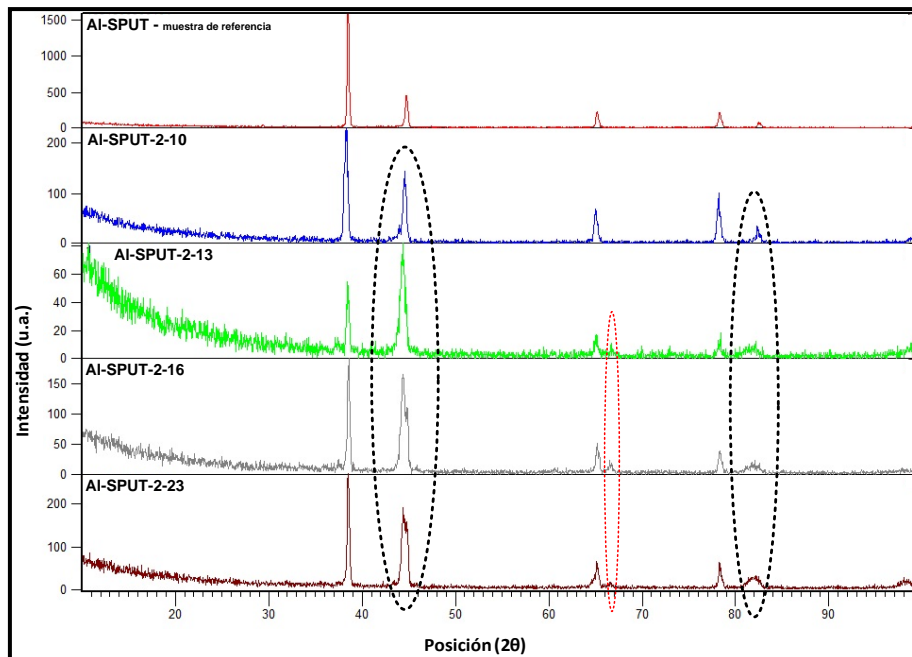


Figura 122. Comparativa de difractogramas obtenidos con ángulo de incidencia rasante de 0,5°.

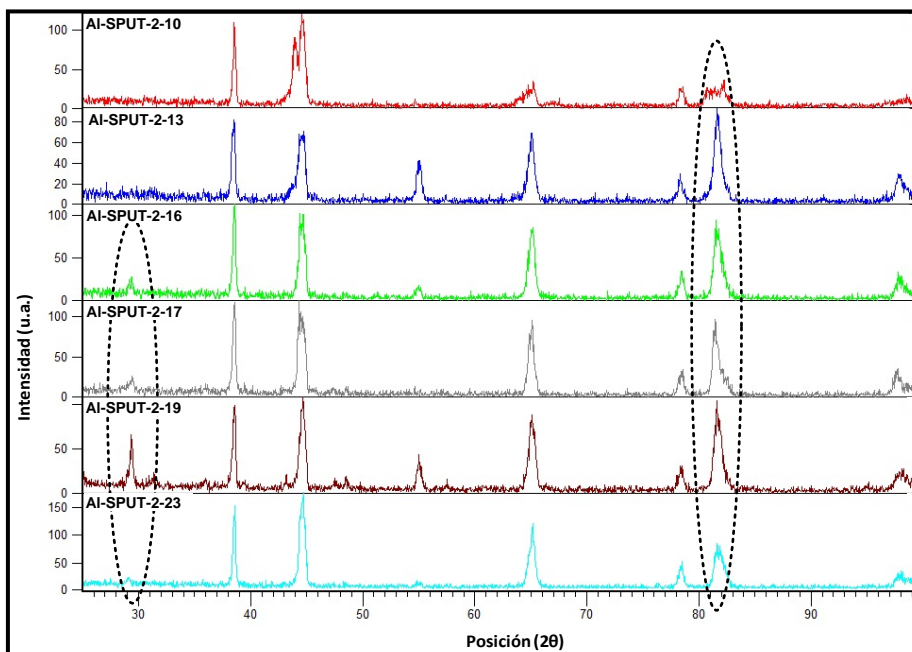


Figura 123. Comparativa de difractogramas obtenidos con ángulo de incidencia de 25°.

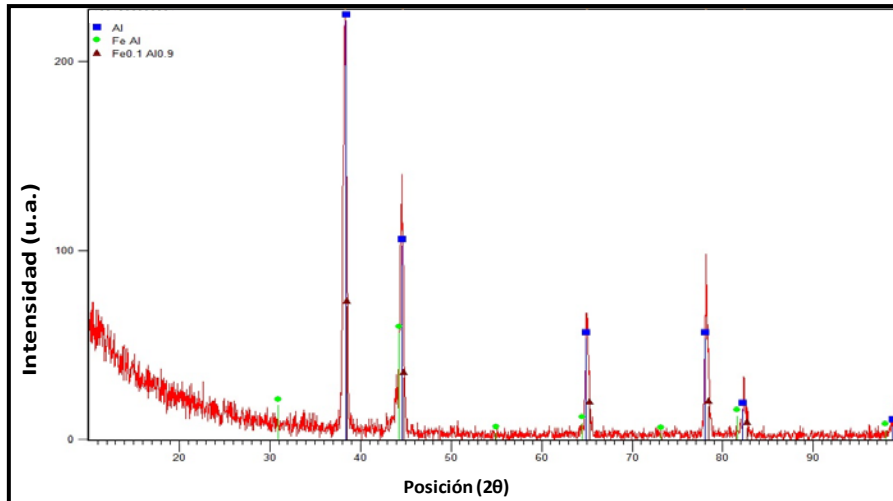


Figura 124. Difractograma a 0,5° de ángulo de incidencia e identificación de especies del tratamiento Al-SPUT-2-10.

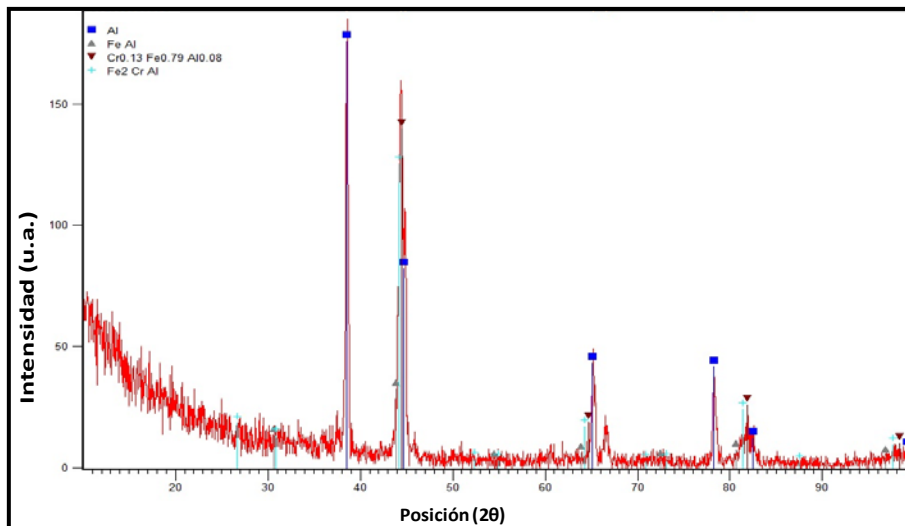


Figura 125. Difractograma a 0,5° de ángulo de incidencia e identificación de especies del tratamiento Al-SPUT-2-16.

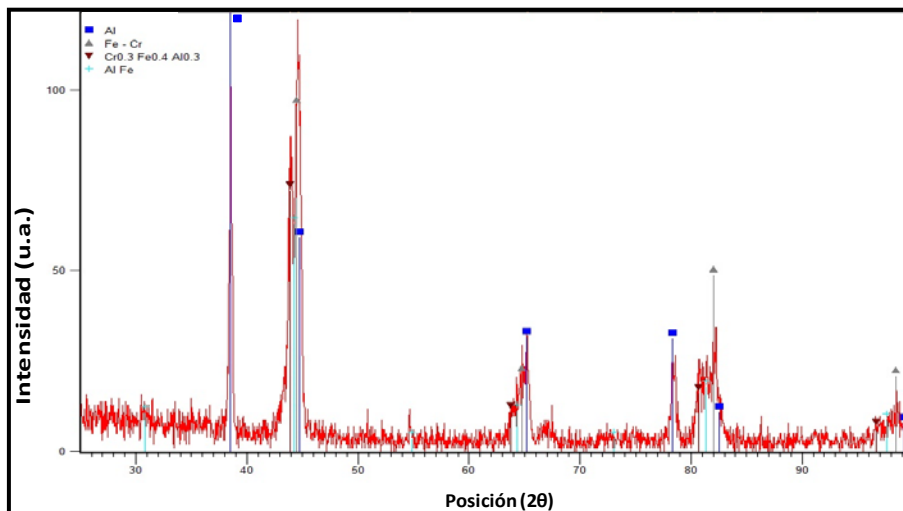


Figura 126. Difractograma a 25° de ángulo de incidencia e identificación de especies del tratamiento Al-SPUT-2-10.

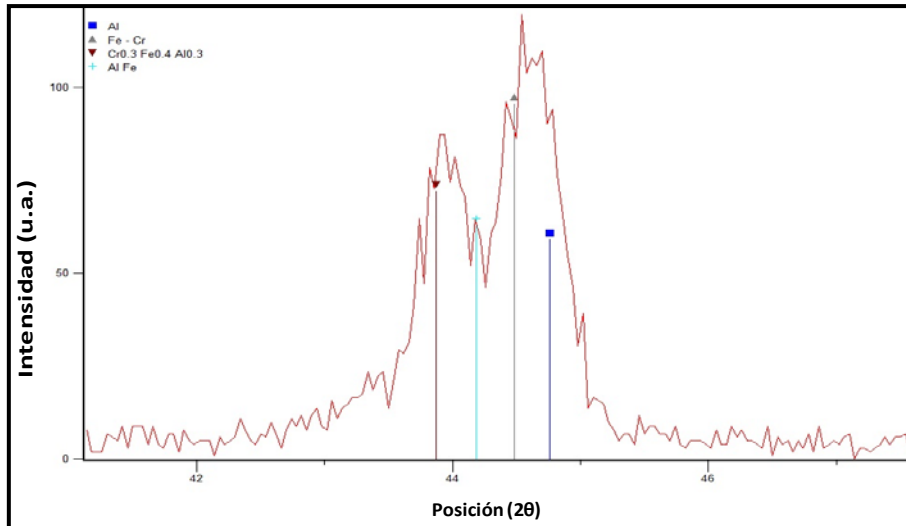


Figura 127. Ampliación de interés del difractograma a 25° de ángulo de incidencia e identificación de especies del tratamiento Al-SPUT-2-10.

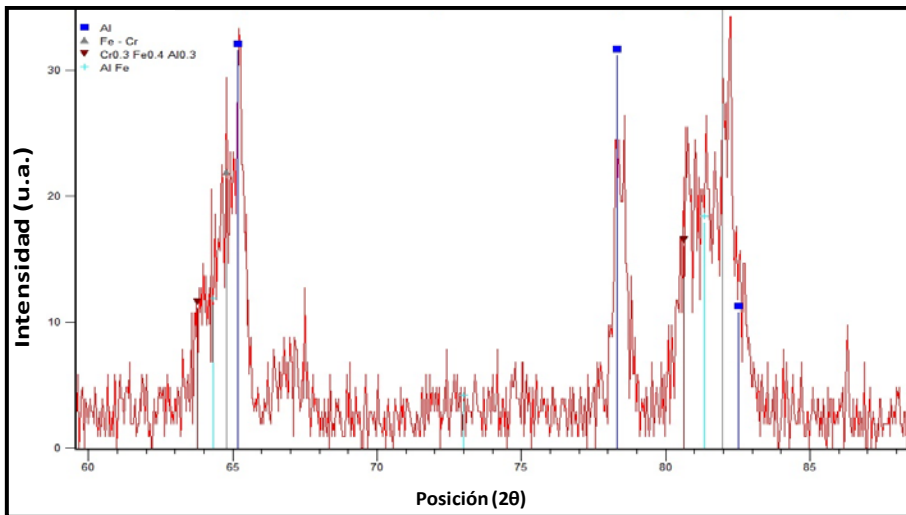


Figura 128. Ampliación de interés del difractograma a 25° de ángulo de incidencia e identificación de especies del tratamiento Al-SPUT-2-10.

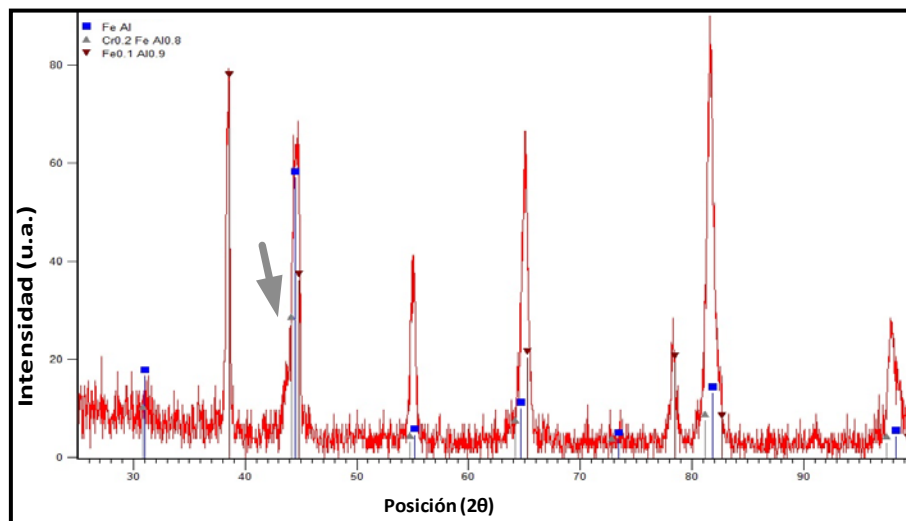


Figura 129. Difractograma a 25° de ángulo de incidencia e identificación de especies del tratamiento Al-SPUT-2-13.

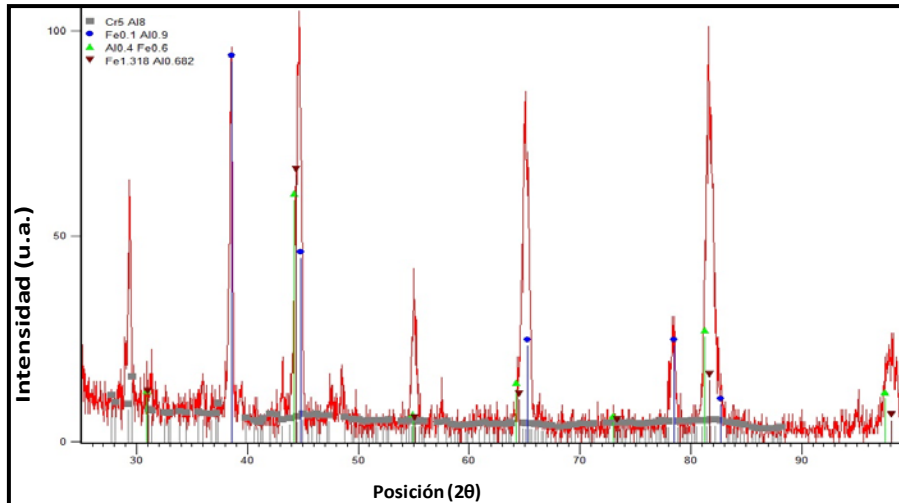


Figura 130. Difractograma a 25° de ángulo de incidencia e identificación de especies del tratamiento Al-SPUT-2-19.

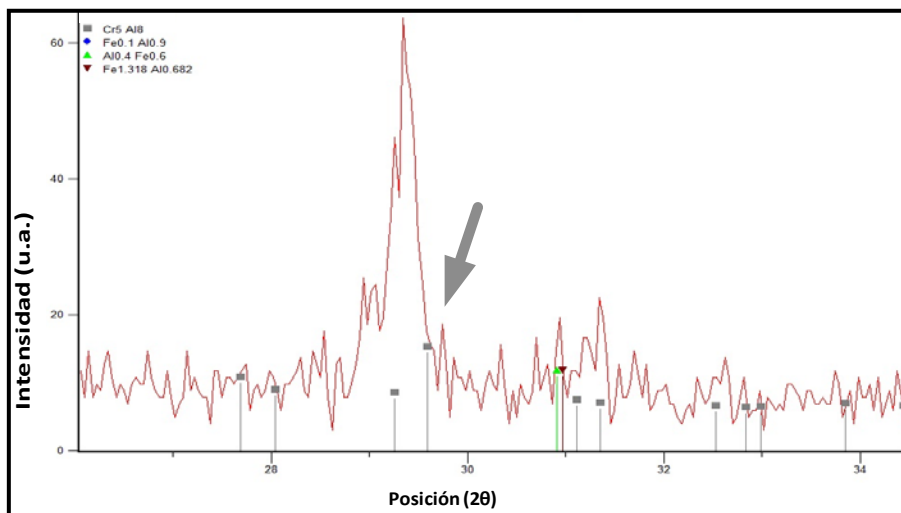


Figura 131. Ampliación de interés del difractograma a 25° de ángulo de incidencia e identificación de especies del tratamiento Al-SPUT-2-19.

A continuación se procede a la evaluación de resultados, debiendo comenzar por los apreciables cambios en el inicio de algunos tratamientos, tal como se muestra en la Figura 89. Para explicar esto ha de exponer oportunamente el proceso empírico detrás del comienzo de cada tratamiento, relacionado con la estabilización del *pool* de fusión en un frente lineal continuo.

En este sentido, para asegurar esta etapa inicial clave, se ha de mantener el movimiento de barrido de haz en el extremo de la muestra a procesar, esperando a dar la orden al sistema de control del eje portamuestras, mientras se desarrolla la estabilización del fundido a lo largo de toda la línea de barrido. Ésta se denota por la incandescencia del *pool* lineal de fusión, reforzada visualmente por los destellos propios de la excitación de la vaporización incipiente, formando un *suave* plasma. Este desarrollo del fundido se

produce desde los extremos de la muestra, avanzando paulatinamente hacia el interior. Una vez lograda la continuidad de la línea de fundido se da comienzo al movimiento de avance del portamuestras, desarrollando ya propiamente el barrido de haz lineal.

El hecho de que el avance de la estabilización del *pool* se dé desde los extremos de la muestra hacia el interior evidencia claramente el perfil térmico de la probeta, directamente relacionado con que en el centro de la probeta hay más materia a la que transmitir calor, actuando transitoriamente como un sumidero térmico. Por tanto el tratamiento térmico con láser resulta más efectivo en los extremos, donde el calor se acumula, alcanzando antes la precapa su temperatura de fusión. Cabe en este punto hacer una breve reseña al respecto del barrido de haz, con la idea tanto de despejar posibles contribuciones a la irregularidad identificada *in situ* en la estabilización de la fusión, como de detallar el grado de *diseño térmico* de los tratamientos aplicados.

La longitud del barrido de haz se sobredimensionó en varios milímetros en cada extremo respecto a la cota de la muestra. Esto se hizo con la idea de homogeneizar el tratamiento térmico del barrido en línea, reduciendo así el efecto de lo que podría entenderse coloquialmente como la *frenada* del láser. A este respecto, cabe explicar que el sistema de espejos galvanométricos a la salida de la fuente láser desarrolla una secuencia de deceleración-aceleración que acompaña el movimiento angular del haz, cambiando de sentido a la hora de reproducir el barrido bidireccional. Por ello, de no cambiar la longitud del barrido respecto a la longitud de la muestra, los extremos de la muestra recibirían, durante los cambios de velocidad señalados, un mayor aporte energético por unidad de tiempo, alterando por tanto la intensidad local del tratamiento térmico.

Clarificado lo anterior, ha de reconocerse que la orden de avance al eje portamuestras para dar comienzo al barrido lineal, no adolece de cierta subjetividad, particularmente por las diferencias en la intensidad del destello lumínico apuntado antes. En este sentido los tratamientos con mayores velocidades de barrido (fotografías *c*) y *d*) en la Figura 89, a 1000 mm/s y 750 mm/s respectivamente) si bien generan un fundido, dando así sensación visual de estabilizar un fundido, éste resultó estarlo solo superficialmente, y no en profundidad.

Ello explica que al comenzar el avance del portamuestras no se logre homogeneizar el proceso de aleación precisamente en el centro de los barridos lineales, en consonancia

con lo explicado anteriormente. Como se comprueba en la Figura 89, una vez avanzado en el tiempo el tratamiento, la temperatura del *bulk* de sustrato aún por tratar subió lo suficiente como para precalentar el aluminizado lo suficiente como para estabilizar la fusión al avanzar el barrido lineal.

Resulta de interés relativo la comparación entre las fotografías *e)* y *f)* en la Figura 89, correspondientes a los tratamientos Al-SPUT-2-16 y Al-SPUT-2-23, diferenciados únicamente por el modo de barrido, lineal y secuencial (barrido de haz) respectivamente. Posteriormente, incorporando a la evaluación la información derivada de la caracterización de los cortes laterales de dichas muestras, se profundizará en la comparativa clave entre el modo de barrido lineal y el barrido de haz.

Continuando con la valoración de los resultados superficiales, se toma ahora en consideración las micrografías obtenidas con microscopio de barrido. Primeramente, cabe señalar que a valores elevados de la velocidad de barrido de haz (1000 mm/s) el aumento de la velocidad de avance de 50 mm/h a 100 mm/h (Al-SPUT-2-10 y Al-SPUT-2-11, respectivamente Figuras 98 y 99) supone reducir la interacción de la precapa fundida con el sustrato, tal y como ya se constató en grupos precedentes.

Esto resulta composicionalmente en un menor grado de aleación con el sustrato. Texturalmente, se pasa de una distribución de islas a una superficie altamente irregular, con multitud de grietas extensivas, así como delaminaciones parciales, como la mostrada en la Figura 99, incluyéndose análisis por EDS que evidencian tres relaciones Fe-Al distintas en % en peso, según el *escalonamiento* de la delaminación.

Ante el pobre aspecto visual de los tratamientos a alta velocidad de barrido se rebajó este parámetro, con la certeza de que al incrementar la potencia incidente por unidad de superficie aumenta la penetración térmica, promoviendo así la interacción con el sustrato. En esta línea, los tratamientos Al-SPUT-2-12-14 fijan el barrido constante, variando la velocidad de avance del portamuestras. Los resultados visuales inmediatos ya corroboraron que con una menor velocidad de barrido se logra homogeneizar la superficie satisfactoriamente.

En cuanto al efecto de la variación del avance del portamuestras, las Figura 100 y Figura 101 muestran las correspondientes micrografías superficiales, evidenciando que, dado un

barrido fijo a 500 mm/s, una velocidad de eje de 300 mm/h (Al-SPUT-2-14) genera una mayor densidad de grietas que a 200 mm/h (Al-SPUT-2-13).

A nivel superficial el resto de tratamientos del subgrupo, a excepción de Al-SPUT-2-15 (Figura 108) y Al-SPUT-2-19, ambos con barridos demasiado altos, genera prácticamente el mismo patrón superficial, muy homogéneo y con densidades de grietas muy bajas. Como ejemplo comparativo de interés, los tratamientos Al-SPUT-2-18 y Al-SPUT-2-17 mantienen fija la velocidad de barrido (300 mm/s), variando la velocidad de avance del portamuestras en la misma medida (de 200 a 300 mm/h, respectivamente) que en los tratamientos antes referidos Al-SPUT-2-13/14.

Curiosamente en este caso el tratamiento con menor densidad de grietas no es el de menor velocidad de avance, tal y como se evidencia en detalle en la Figura 102, si bien es cierto que ambas superficies presentan muy bajas densidades de grietas y defectos. De tal forma, se comprueba que el desarrollo de grietas superficiales en relación a la variación de la velocidad del avance del portamuestras depende también de la velocidad del barrido. Así, este efecto conjugado de los dos parámetros experimentales centrales estaría dominado por la velocidad de barrido de haz, apuntando a cambios en la interacción de la masa de fundido en resolidificación al origen último del desarrollo de defectos superficiales.

Completando la evaluación superficial, en las Figuras 103 y 104 se muestran los mapas topográficos tridimensionales de los dos tratamientos representativos de los extremos experimentales de este subgrupo de muestras, respectivamente Al-SPUT-1-11 (fallo completo de la continuidad de capa) y Al-SPUT-1-17 (capa homogénea y muy baja densidad defectos). Considerando la correspondiente caracterización topográfica de la muestra de referencia de este grupo de muestras (Figura 61) pueden comprobarse en la Tabla 14 las variaciones en los parámetros superficiales evaluados.

Tabla 14. Comparativa de parámetros de rugosidad superficial entre los tratamientos más representativos del subgrupo muestral Al-SPUT-2 y su muestra de referencia.

Parámetro (μm)	Al-SPUT muestra de referencia	Al-SPUT-2-11	Variación (%)	Al-SPUT-2-17	Variación (%)
R_a	0,587	5,18	782,5	0,578	-1,53
P-V	11,16	67,9	508,4	2,352	-78,9

Si bien la evaluación rugosimétrica de Al-SPUT-1-11 resulta tan solo de valor ilustrativo, dada el fallo completo de capa, la de Al-SPUT-1-17 sí que resulta de interés. Como se comprueba, este tratamiento logra una reducción muy significativa del valor P-V, correspondiente a la distancia máxima o extrema entre el conjunto de *picos y valles* presentes (*peak to valley, P-V distance*).

Aún cuando la reducción de la rugosidad promedio es muy limitada (menos del 2% respecto a la muestra de referencia), la notoria reducción de los valores extremos P-V (aprox. 80%) denota una intensa homogenización de la superficie, sin grandes discontinuidades tales como grietas y otros defectos de calado en relación a consolidar una capa protectora que aisle de forma efectiva el sustrato de cualquier medio agresivo.

Para avanzar en la evaluación de resultados es preciso abordar ya la caracterización de los cortes laterales, recordando nuevamente que la Tabla 9 desglosa las condiciones experimentales aplicadas en los distintos tratamientos.

Así, comenzando con la evaluación de la continuidad de capa, en la Figura 105 (micrografía izq.) se muestra por un lado el patrón de islas separadas asociado a Al-SPUT-2-10, y por otro (micrografía dcha.) la alta fragmentación de resultante del tratamiento Al-SPUT-2-11, incluyendo, para este último, tanto análisis puntuales por EDS como en línea, siendo prácticamente equivalentes en su perfil elemental al de Al-SPUT-2-10 (omitido por redundante).

Como se comprueba, la reducción de la velocidad de avance (en Al-SPUT-2-10 respecto a Al-SPUT-2-11) no compensa el bajo aporte energético asociado a altas velocidades de barrido. En este sentido, en Al-SPUT-2-10 el fundido de Al interacciona muy débilmente con el sustrato, siendo arrastrado el fundido, muy rico en Al, por el barrido en línea hasta aglomerarse periódicamente en cúmulos, con espesores de aproximadamente el doble que los de la muestra de referencia (Figura 59).

La falta de interacción profunda con el sustrato resulta más evidente si cabe en Al-SPUT-2-11, generando distintos planos de arrastre de materia y dejando una superficie sumamente irregular, con multitud de defectos y fallos extensivos de capa. Por contra, el resto de tratamientos logra en su mayoría una continuidad completa de la capa, con la excepción de precisamente los tratamientos con altas velocidades de barrido (Al-SPUT-2-15, en la Figura 107, y Al-SPUT-2-19), donde el grado de interacción con el sustrato

es intermedio, resultando en significativos desarrollos de grietas, tal y como se expuso a nivel superficial (Figura 108).

Sobre la base de la continuidad de capa, para valorar en mayor detalle el proceso de aleado ha de evaluarse el perfil de composición de Al a lo largo de la misma, pudiendo definirse así el espesor de la capa aleada. Como se muestra en las Figuras 109 y 110, correspondientes a tratamientos con capa continua y coherente, el perfil de Al denota distintos espesores de la capa aleada resultante. De tal modo, a menores velocidades de barrido (300 mm/s) se induce un mayor efecto térmico en profundidad, resultando en espesores de hasta 25 μm , en contraste con tratamientos a mayores velocidades de barrido (p.e. a 500 mm/s) que apenas alcanzan las 20 μm de espesor de capa aleada. De los distintos desarrollos térmicos se derivan directamente cambios en el volumen de fundido, cuya geometría específica, su profundidad y extensión superficial, se liga íntimamente con la disipación de calor al resto de la muestra.

Los tratamientos con capa continua a velocidades de barrido moderadamente altas (Al-SPUT-2-15 y Al-SPUT-2-19) presentan congruentemente espesores inferiores al resto, en el rango de 5-10 μm menos, hecho congruente con una menor penetración térmica que promueva la difusión del Fe en el *pool* de Al fundido.

En el extremo se tiene a los tratamientos a muy altas velocidades de barrido, con espesores de capa (apenas aleada, muy rica en Al) ligeramente superiores a las 10 μm (Figura 105). Ha de recordarse que el espesor medio de las precapa de Al se sitúa en torno a las 10 μm , pese a presentar cierta porosidad (Figura 48).

En la práctica totalidad de los tratamientos el contenido en Al mantiene un perfil plano, ligeramente descendente hacia el interior, con una transición final bastante suave. Como se aprecia en las figuras referidas, el perfil muestra un significativo incremento en Al en la parte más externa, alcanzándose contenidos de incluso el 70% en peso en la interfase externa, tal y como se comprueba en la Figura 111; si bien el contenido en la parte plana de los perfiles de Al se sitúa en el rango 15-20 % en peso. Respecto a los perfiles de Fe y Cr, no cabe sino apuntar que ambos siguen un desarrollo prácticamente paralelo en todos los tratamientos, sin diferencias reseñables.

En línea con lo anterior, todos los tratamientos con capa continua (para diferenciarlos de los tratamientos Al-SPUT-2-10/11) desarrollan una fina lámina en su interfase exterior,

similar a la ya evidenciada en las zonas afectadas por el calor del subgrupo Al-SPUT-1 (Figura 93). Además del contenido en Al de dicha capa, resulta reveladora la distancia de separación entre dicha lámina y el resto de la capa.

Así, la comparativa entre los tratamientos Al-SPUT-2-18 y Al-SPUT-2-19, ambos con la misma velocidad de avance de eje (200 mm/h) pero respectivamente con 300 mm/s y 600 mm/s de velocidad de barrido, evidencia que a una mayor penetración térmica (menor velocidad de barrido) se manifiesta una mayor coherencia con el resto de la capa, desarrollando por tanto una separación de capa menor, del orden de menos de 0,5 μm frente a más de 1 μm (respectivamente Al-SPUT-2-18 y Al-SPUT-2-19).

Esto efecto se asocia, como se avanzó en la evaluación del subgrupo Al-SPUT-1, a los gradientes en la velocidad de resolidificación en la interfase externa, induciendo variaciones en el grado de contracción de las fases sólidas formadas. De tal forma, se terminan de explicar las diferencias superficiales en cuanto a la densidad de grietas, observables en la comparativa análoga de las Figuras 100, 101 y 102.

Avanzando en la valoración de resultados, a continuación se evaluará uno de los aspectos clave del desarrollo de Tesis, el crecimiento direccional. Pero antes es preciso dejar claras las bases del proceso de revelado microestructural, a fin de evaluar consistentemente tanto el propio crecimiento direccional, como lo que subyace tras los *bandeados* blanquecinos identificados en los cortes laterales.

En esencia el revelado consiste en inducir un ataque preferente sobre la superficie del corte lateral de las muestras, con el fin de aportar contraste en la posterior caracterización por microscopía. Dicho ataque preferente se desarrolla, como todo proceso de corrosión, fuera del equilibrio termodinámico, a razón de lo cual no cabe esperar la oxidación de únicamente elementos como el Al o el Cr, conocidos generadores de óxidos muy estables termodinámicamente.

La corrosión evidencia una dominante componente cinética y, por ello, son las áreas más susceptibles de ser atacadas las que reaccionan antes. Dados los bajos tiempos aplicados en la exposición a la solución de revelado, este control cinético resulta aún más evidente. La susceptibilidad referida está íntimamente ligada a la energía superficial de las interfases, tales como límites de grano y bordes de precipitados o segregaciones. En estas interfases se desarrolla una distribución de centros activos,

entendidos como átomos de alta energía. Esa heterogeneidad energética en la interfase resulta inmediata teniendo presente la estabilización que supone la red estructural, aumentando la estabilización energética cuantos más átomos enlazan con uno dado. En este sentido, los átomos de la interfase se hallan menos estabilizados por la red.

Aún es más, al desarrollarse el crecimiento competitivo entre las fases en resolidificación, las interfaces concentran consecuentemente tensiones de crecimiento, las cuales alteran las distancias interatómicas de los átomos superficiales respecto a las de la red, incrementando aún más su densidad de energía.

Con esta base, el ataque preferente a las interfaces y heterogeneidades de fase o grano, se concentra precisamente en los átomos de los elementos minoritarios que, al saturarse la matriz, difunden y precipitan, bien en los bordes de grano o dentro de los mismos. Dicha saturación se relaciona directamente con la temperatura, tanto respecto a solubilidad de los coaleantes en la matriz, como por su difusividad en estado sólido.

Habiendo clarificado esto, en las Figuras 113, 114 y 115 se muestra la comparativa entre dos tratamientos prácticamente idénticos, habiendo aplicado revelados de distinta intensidad. En ambos casos resulta patente el cambio crucial en la orientación granular entre el corte longitudinal y el transversal. Las Figuras 34 (4) y 47 (6.3.4) ayudan a visualizar el efecto del cambio en la dirección de corte respecto a la geometría y el desplazamiento del fundido. Para poder entrar en detalle al respecto, es preciso clarificar antes lo siguiente.

El fundido se deriva de un haz de perfil prácticamente circular en superficie (*spot* en lo sucesivo), barriendo una línea. Dicha línea de barrido marca el sentido de corte transversal, mientras que en perpendicular se define el corte longitudinal, coincidente con el eje del avance del portamuestras. La geometría en profundidad del *pool* de fusión asociado a un barrido de haz *estático*, sin avance del portamuestras, puede asimilarse a una semielipse (cortada por su eje largo).

Esta geometría resulta inmediata teniendo en cuenta las diferencias en cuanto a la disipación de calor entre el perímetro superficial del *spot* y el interior (o *bulk*) de la muestra, actuando este último mucho más eficientemente como sumidero térmico. Al desarrollarse el avance del portamuestras, el perfil se altera, pasando a formar un *pool*

más alargado a su paso, dejando una suerte de *cola* elipsoide en profundidad. La Figura 132 contribuye a clarificar este efecto.

Respecto a la morfología, tal y como se muestra en las Figuras 113, 114 y 115, durante el proceso de resolidificación los granos desarrollados en la interfase con el sustrato presentan un crecimiento planar dados los muy altos gradientes térmicos inducidos, resultando así una microestructural columnar de granos anchos. La Figura 133 ayuda a visualizar concisamente los tipos de crecimiento granular a razón del gradiente térmico, incluyendo además un esquema de detalle que sirve para evidenciar el fenómeno de la orientación granular.

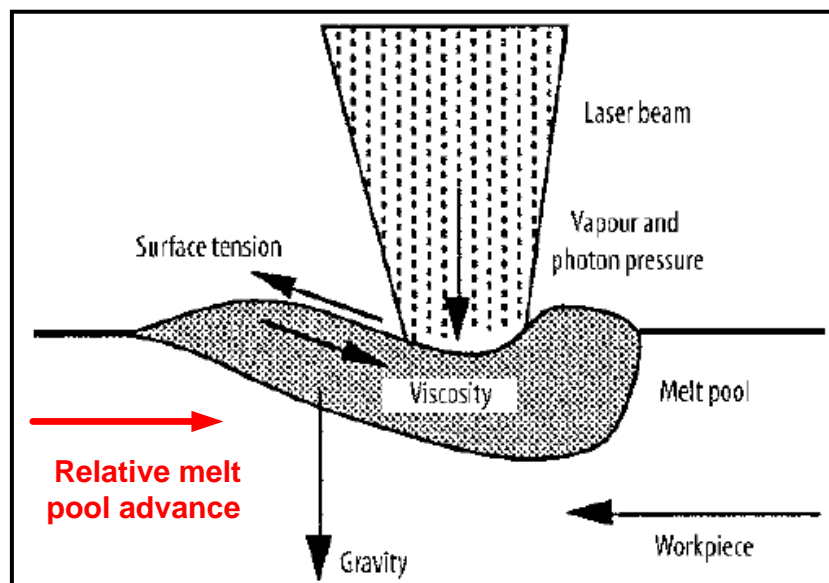


Figura 132. Esquema de corte longitudinal representativo de un barrido lineal de haz, incluyendo detalles sobre la morfología del fundido y fuerzas concurrentes en el proceso de fusión. Composición de (223).

Dicha orientación se evidencia en los cortes longitudinales y es particularmente marcada en la mitad superior de la capa aleada. Esto se deriva directamente del perfil térmico asociado a un *pool* en movimiento, como el representado en la Figura 132. De tal modo, al avanzar el frente (lineal) de fusión, la resolidificación se desarrolla en pos del enfriamiento consecuente, modulándose espacialmente por el cambio local del gradiente térmico, más acusado cuanto más próximo a la superficie (donde, obviamente la disipación de calor al *bulk* es menor). Por ello, cuanto más cerca de la interfase externa, los granos se orientan siguiendo la curvatura del gradiente térmico, asimilable al cambio en la curvatura de la *cola* del *pool* de fundido mostrada en la Figura 132.

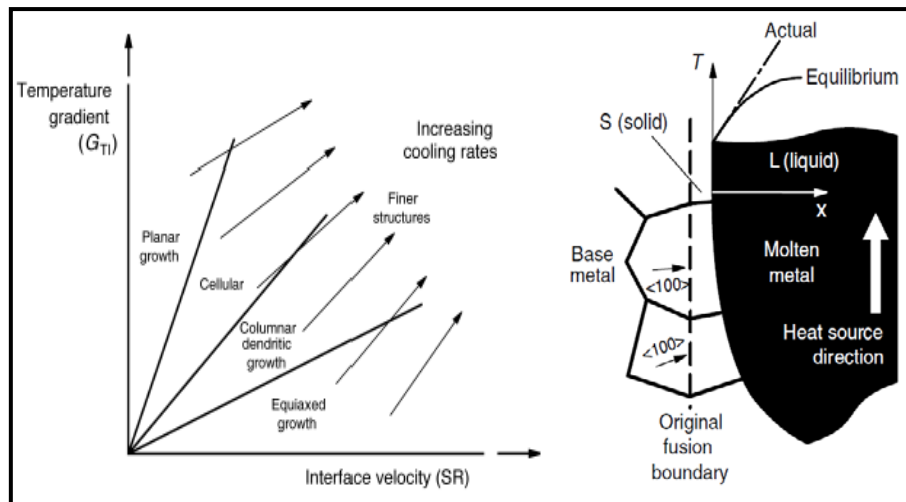


Figura 133. Dependencia de la estructura resultante de la solidificación en función del gradiente de temperatura y la velocidad del frente de resolidificación, incluyendo esquema del patrón de resolidificación plano. Composición de (222).

La comparativa entre los cortes longitudinales y transversales, Figuras 113, 114 y 115, permite constatar precisamente el cambio clave en la orientación granular al cambiar el gradiente térmico, dominado por la velocidad de avance del portamuestras. En los cortes transversales, paralelos al propio barrido de haz lineal, el gradiente térmico a una misma cota de profundidad resulta plano, lo que elimina la direccionalidad en la orientación granular, comprobándose fácilmente el cambio en la morfología de la resolidificación. De tal modo, dado un perfil plano de temperatura a una misma profundidad, al ir suavizándose el gradiente térmico en la mitad superior de la capa aleada, se da una cierta transición hacia una microestructura equiaxial, como se pone de manifiesto en la Figura 114, en la que se desarrollan ángulos de contacto entre granos muy próximos a 120° (denotado en azul en el detalle de ampliación).

En este punto es preciso abordar la comparación entre los tratamientos Al-SPUT-2-16 y Al-SPUT-2-23, en la medida que, como se ya precisó con anterioridad, ambos se diferencian únicamente en el modo de barrido. Ya a nivel superficial se evidenció (Figura 89) que el único cambio patente se halla en la estabilización del fundido al comienzo del tratamiento. Al haberse comprobado tanto en longitudinal como en transversal que ambos tratamientos presentan una lámina externa continua (sin apenas discontinuidades como grietas superficiales), se achaca mayormente la falta de estabilidad en el comienzo de Al-SPUT-2-23 a una orden prematura del avance del eje portamuestras, pudiendo ser este un ejemplo de error experimental de marcada componente humana (apreciación visual de la continuidad de la línea de barrido).

Dicho esto, a la vista de las correspondientes caracterizaciones completas de los cortes longitudinales (respectivamente Figuras 116 y 117), se pone de manifiesto la práctica inexistencia de diferencias entre ambos tratamientos. Este hecho se ha de poner en contexto a la hora de valorar el objetivo experimental de mejorar el proceso de aleación con un barrido lineal en vez de barrido de haz.

En este sentido, ha de señalarse que las escasas referencias bibliográficas que abordan el proceso de aleación por láser del sistema Fe-Al con el convencional barrido de haz no precisan en su literalidad ningún aspecto concreto sobre las dimensiones de las muestras que caracterizan. Dicho esto, en virtud de lo que se expone a continuación, sí podría deducirse que las dimensiones de dichas probetas son considerables en comparación con las cotas de las probetas ensayadas en esta investigación de Tesis.

Para explicar esto, debe tenerse en cuenta que cuanto mayor es la muestra procesada se requiere más tiempo para recorrer la longitud completa del barrido. De tal modo, cuanto más largo es el recorrido del barrido de haz, aumenta el tiempo que tarda el haz en volver a pasar por un mismo punto dado (asumido un % de solapamiento entre pasadas o *tracks*). Dado el rango de altas velocidades de enfriamiento y resolidificación en los espesores de la capa aleada (muy reducidos respecto al espesor total de la muestra), con el modo de barrido de haz se propiciaría la acumulación de defectos críticos en los bordes de cada *track* de barrido como se expuso en el apartado 4 y se visualiza en la Figura 35.

Las muestras procesadas en la presente investigación de Tesis presentan unas dimensiones muy reducidas (20x10x3 mm) lo que facilitaría una muy rápida homogenización de la temperatura del conjunto de la probeta. Esto suavizaría significativamente el gradiente térmico entre *tracks* de barrido de haz del tratamiento Al-SPUT-2-23, resultando en la práctica completamente análogo a Al-SPUT-2-16. Ello queda aún más de manifiesto al comprobar en la Figura 89 la escasa distancia necesaria (en el eje de avance del portamuestras) para estabilizar el *pool* de fundido, denotando el precalentamiento de las áreas por tratar, por delante del frente de fusión.

Con esto, resulta evidente que para poder evaluar la mejora efectiva que supondría el barrido lineal frente al barrido de haz, **ha de procesarse muestras con cotas mucho más próximas a las de piezas reales**, particularmente en cuanto al espesor y longitud de las mismas.

Avanzando nuevamente, a continuación se abordan en detalle los bandeados blanquecinos identificados en los cortes laterales; relacionados, como se expuso, con los cambios con la temperatura tanto de la solubilidad como de la difusividad de los elementos minoritarios (caso del Cr u otros microaleantes del sustrato) en la matriz aleada Fe-Al.

Así, comenzando por la propia fuente de Cr (el sustrato), en el conjunto de micrografías que ilustran los cambios en la orientación granular se muestra además el ataque preferente a los bordes de grano (particularmente en la mitad inferior de la capa aleada), evidenciando el comienzo de la resolidificación en la interfase con el sustrato (especialmente en la Figura 119). Si bien los límites de grano pueden ser resaltados por ataques preferentes donde no haya necesariamente Cr, la caracterización por EDS mostrada en otras interfases internas (Figuras 120 y 121), apuntaría un enriquecimiento en Cr precisamente en las áreas más resaltadas, de donde parte el desarrollo granular (como en las Figuras 114, 116 y 119).

En este punto se ha de señalar que la caracterización por EDS es una técnica semicuantitativa y que presenta incertidumbres típicas del orden del 1%, además de una resolución espacial no muy elevada, aun usando FEG-SEM. Si bien las diferencias en la composición de Cr se sitúan en ese rango de incertidumbre, sí se aprecia un cierto cambio en el contenido de Cr entre el caso en el que el precipitado se halla más definido (10,5 % en peso de Cr, Figura 120) y en el que está más difuminado (Figura 121), toda vez que el contenido en Cr del sustrato se halla en torno a 8.5-9.5 % (Tabla 2).

En estas interfases referidas (Figuras 119, 120 y 121) se evidencian cambios no ya en los límites de grano, sino precisamente en el grado de difuminado del *bandeado* blanquecino, atribuible en buena medida al Cr (aún sin entrar siquiera en la caracterización por DRX). Si bien no se dispusieron medios para caracterizar de forma plenamente cuantitativa (y con alta resolución espacial) dichos enriquecimientos en Cr, pueden establecerse evaluaciones en base a aspectos de interés como el grado de difuminado de los *bandeados* o su distribución a lo largo de la capa.

Lo que se viene denominando como bandeados está conformado por glóbulos como los mostrados en el detalle de la Figura 114 o especialmente, a muy altos aumentos, en la Figura 118. Estos glóbulos, no han de ser confundidos con los residuos de revelado, de

geometría regular en muchos casos, dispersos nítidamente en el exterior de la muestra, como se evidencia en la ampliación de la Figura 117.

Según el afino de la dispersión de precipitados globulares, los denominados *bandedados* se *difuminan* en mayor o menor medida, resultando evidente una relación entre su grado de afino a lo largo del espesor de capa y la intensidad del gradiente térmico, asociado al *pool* de fusión. En esta línea, cuanto más lejos del *pool* de fusión (más cerca de la interfase con el sustrato) aumenta el afino, resultando una dispersión muy fina, de glóbulos inferiores a los 100 nm. Por contra, cuanto más cerca de la superficie el afino es menor, aumentando el diámetro de los precipitados hasta situarse en el rango de los 300 nm, presentando en este caso cierta tendencia al desarrollo de cúmulos globulares, lo que complica su resolución espacial.

Esta diferencia resulta plenamente congruente con el perfil térmico durante el enfriamiento/solidificación, determinando un cambio tanto en la difusividad en estado sólido como en la solubilidad, directamente ligada al coeficiente de reparto del Cr en el complejo sistema Fe-Al en solidificación. De tal forma las secciones más interiores se enfrían antes, limitando muy rápidamente la movilidad del Cr (además de la de los microaleantes del sustrato) una vez solidificada la matriz. En dicho punto el Cr satura la matriz Fe-Al, precipitando muy finamente. Por contra, en las secciones resolidificadas más externas, el influjo térmico es mayor, lo que favorece la difusión del Cr a mayor distancia, permitiendo así la formación de glóbulos de mayores dimensiones.

De forma análoga al refinamiento globular, puede relacionarse tanto la orientación (cortes longitudinales respecto a los transversales) como la frecuencia (o bien su espaciado) de los *bandedados* a lo largo de la capa, con el perfil térmico asociado al *pool*. En este sentido, el cambio en la orientación del bandedado tiene el mismo origen (el movimiento relativo del *pool* de fusión) que el cambio en la orientación del recrecimiento granular en los cortes longitudinales, ya abordada.

Respecto a la frecuencia de aparición de los *bandedados* (o su espaciado) ésta guarda la misma relación que con el cambio en el afino de los glóbulos constitutivos de los *bandedados*. Así, tras desarrollarse la resolidificación desde la interfase interna, el flujo de calor que llega desde las secciones más superficiales, aún fundidas, induce una secuencia de ciclos acoplados de flujo de calor y materia, de periodo decreciente cuanto más agudo es el gradiente térmico.

Dichos ciclos se desarrollan en base a series de estados transitorios en los que el enfriamiento se detiene (o ralentiza al menos), al recibir un influjo extra de calor superficial. Este flujo térmico extra, acoplado al propio del gradiente de temperaturas promedio, está promovido por las sucesivas pasadas bidireccionales del barrido de haz lineal, pudiendo llegar a hablarse de un efecto térmico oscilatorio que modifica cíclicamente los gradientes de temperatura.

Así, mediante estos estados transitorios se posibilita una serie de etapas de mayor movilidad del Cr por difusión, permitiendo su concentración hasta saturar localmente la matriz, en virtud del correspondiente coeficiente de reparto en la matriz compleja Fe-Al. Por ello en todos los tratamientos coherentes (con capa plenamente consolidada), la frecuencia de aparición de las bandas de precipitación aumenta cuanto más cerca de la interfase interna, ya que al agudizarse localmente el gradiente térmico se reduce la duración de los estados transitorios descritos antes.

La repetición paulatina de estos ciclos de difusión-saturación-precipitación, condicionados por las distintas velocidades de barrido, solapa con el propio avance del frente de fusión/resolidificación. De tal modo se configuran los ligeros cambios observados en los tratamientos de interés respecto a la frecuencia, definición y orientación de los bandeados de precipitados.

A continuación se aborda la caracterización cualitativa por DRX. En las Figura 122 y Figura 123 se muestran las comparaciones globales de dos series de caracterización, la primera a un ángulo de incidencia rasante bajo ($0,5^\circ$) y la segunda a un ángulo sensiblemente mayor (25°), esta última con la idea de evaluar en profundidad la capa aleada pero sin llegar a sufrir interferencia del sustrato. Antes de entrar en materia cabe precisar que en estas comparativas cada difractograma está reescalado a distintas intensidades (eje Y), a razón del pico más intenso de cada difractograma, lo que no ha de conducir a error en la comparación en cuanto a la existencia o no de picos que resalten sobre la señal de fondo.

Respecto al ángulo de incidencia rasante, dada la limitada penetración (del orden de menos $0,5 \mu\text{m}$) y el alto contenido en Al identificado precisamente en esa lámina externa (del orden del 70% en peso, Figura 111) los resultados resultan prácticamente idénticos al de la muestra de referencia. Las únicas discrepancias se señalan en la

comparativa con las áreas destacadas con elipses puntuadas. En las Figuras 124 y 125 se muestran respectivamente los difractogramas de los tratamientos Al-SPUT-2-13 y Al-SPUT-2-16, ejemplos de interés por el evidente ensanchamiento de, cuanto menos, los picos a 45° y $82^\circ 2\theta$.

Como se aprecia en sendos difractogramas, acompañados de la correspondiente identificación, se confirma el desarrollo de intermetálicos dentro del sistema Fe-Al, particularmente de FeAl y, en menor medida, posiblemente $\text{Fe}_{0,1}\text{Al}_{0,9}$. El intermetálico Fe-Al compartiría el espacio con Al metálico, siendo esta fase identificada particularmente por la estrechez de su pico de mayor intensidad, no compartido con otras fases reconocidas.

Paralelamente se constata que los picos menores se ven ensanchados por la concurrencia de diversas fases intermetálicas minoritarias, tales como Fe_2CrAl y $\text{Cr}_{0,13}\text{Fe}_{0,79}\text{Al}_{0,08}$. En la comparativa también se señala con una elipse roja (a aproximadamente $67^\circ 2\theta$) una serie de picos menores cuya asignación no ha sido posible y que, sin embargo, podrían asociarse a especies fuera de la base de datos, relacionadas con microaleantes del sustrato.

Por otra parte, la comparativa a alto ángulo de incidencia rasante ofrece información de mayor interés por ser más representativa de la capa aleada, caracterizando espesores cercanos a $10\ \mu\text{m}$. Análogamente al caso anterior, en la Figura 123 se reseñan con elipses puntuadas dos posicionamientos angulares de interés, a 29° y a $82^\circ 2\theta$. Estas comparativas generales se derivan de los correspondientes difractogramas de interés, correspondientes a los tratamientos Al-SPUT-2-10 (Figura 126), Al-SPUT-2-13 (Figura 129) y Al-SPUT-2-19 (Figura 130), así como detalles de ampliación que ayudan a resolver la identificación tanto de los ensanchamientos de Al-SPUT-2-10 (Figuras 127 y 128), como la aparición de marcados picos a bajos ángulos de difracción en, por ejemplo, Al-SPUT-2-19 (Figura 131).

El análisis detallado de los difractogramas referidos evidencia en primer lugar que, si bien se denota en todos los casos la presencia de una matriz de Al (pico estrecho a $38,5^\circ 2\theta$ con asignación única a Al, siendo además su pico más intenso), también concurre de forma clara el intermetálico FeAl en todos los casos, pudiendo reconocer incluso la posible presencia de $\text{Fe}_{1,318}\text{Al}_{0,682}$ y de $\text{Al}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}$ en el tratamiento Al-SPUT-2-19 (de

menor penetración térmica al tener velocidades de barrido moderadamente altas).

En el caso de estos intermetálicos Fe-Al sus picos se ven ensanchados por la presencia de otros intermetálicos. Así, el tratamiento Al-SPUT-2-10 apuntaría con bastante seguridad a intermetálicos ternarios como $\text{Cr}_{0,3}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}_{0,3}$ y sin Al, como FeCr, ofreciendo una muy buena correspondencia de sus respectivos picos con los ensanchamientos de los picos menores del Al y los del intermetálico AlFe. En el caso del tratamiento Al-SPUT-2-13 se podría ampliar la especiación de intermetálicos *secundarios* a CrAlFe y a $\text{Cr}_{0,2}\text{FeAl}_{0,8}$ (destacando particularmente su pico a $44.5^\circ 2\theta$, con una flecha gris en la Figura 129).

Por último, la caracterización del tratamiento Al-SPUT-2-19 resulta particularmente de interés, por identificarse una especie muy similar (Cr_5Al_8) a otra ($\text{Cr}_{10}\text{Al}_{16}$) que ya se reconoció anteriormente en el tratamiento Al-SPUT-1-1 pese a ser en incidencia rasante a $0,5^\circ$ (Figura 97), del subgrupo muestral precedente. La identificación de Cr_5Al_8 , mostrada particularmente en la ampliación de la Figura 131, resulta reseñable porque el pico a $29,5^\circ 2\theta$ (señalado con una flecha gris), corresponde precisamente con el pico de mayor intensidad de dicha fase, justificando así el significativo pico encontrado en los difractogramas de la mayoría de los tratamientos.

La identificación efectiva de este intermetálico, además del resto de intermetálicos, tanto ternarios Fe-Al-Cr como sin siquiera Al (Fe-Cr), vienen a dar pleno respaldo a las evaluaciones anteriores relativas al desarrollo de precipitados globulares ricos en Cr.

Finalmente se procede a sintetizar los resultados más destacados de este extenso subapartado.

En primer lugar, comparando ambos subgrupos muestrales, resulta evidente que el láser de diodo de 300 W de potencia es menos apto que el YAG de 100 W para modular el proceso de aleación de las muestras procesadas.

En esta línea los resultados del subgrupo Al-SPUT-1 muestran un estrecho margen de maniobra en la variación de los parámetros experimentales de cara al estudio detallado del proceso de aleación, están dominados por la potencia efectiva del equipo. El rango experimental de variación de la potencia efectiva supone pasar de apenas afectar la muestra a incurrir en una destrucción extensiva de la capa.

El cambio al láser de 100 W nominales ha supuesto una avance clave, posibilitando modular el aporte energético y su distribución espacial de cara a avanzar en los objetivos maestros del desarrollo de investigación.

De tal modo, modificando velocidad de barrido de haz y de avance del portamuestras se ha logrado establecer el rango experimental (Al-SPUT-2-17) que posibilita tanto obtener una capa aleada homogénea y coherente (con una rugosidad muy baja y sin defectos significativos) como inducir la resolidificación direccional buscada.

Así mismo, se ha logrado desarrollar exitosamente el proceso de aleación con el sustrato base Fe, conformando capas con perfiles de composición de Al muy planos, dominadas por el desarrollo del intermetálico FeAl y similares (constados por DRX).

Se ha logrado además establecer las bases para abordar la comprensión del proceso de formación y dispersión de determinados intermetálicos de alto interés, ricos en Cr (identificados por DRX hasta 10 μm de profundidad), en la matriz compleja Fe-Al de la capa aleada.

Por último, la comparación entre el modo de barrido lineal y el barrido de haz ha adolecido de una limitación clave: el tamaño de las muestras. Dadas las reducidas cotas de las muestras, el previsible efecto negativo del barrido de haz no se ha manifestado al darse la homogenización térmica de la muestra.

7.5. Discusión general de resultados

Teniendo presente que al final de cada uno de los subapartados precedentes se ha incluido una breve evaluación sobre los resultados concretos de cada grupo, a continuación se procede a evaluar los resultados con una perspectiva más amplia, dirigida a la evaluación de los objetivos generales de la investigación, concretada en el siguiente apartado de Conclusiones.

Así, en primer lugar, se han de considerar los propios sistemas materiales evaluados, en sus distintos formatos o grupos de muestras. Dado que el foco último se sitúa en recubrimientos protectores, resulta inmediato que la vía de obtención de los mismos que ofrezca mayores espesores ofrece un atractivo mayor, de cara a maximizar su eventual vida útil. Además, cuanto mayor sea el espesor, mayor es el margen de maniobra experimental para aplicar el procesado láser, siendo más fácil poder evaluar gradaciones

en los efectos de los parámetros considerados, contribuyendo a desentrañar tendencias e interrelaciones de factores.

Con esto presente, resulta claro que la vía de obtención por suspensiones acuosas de polvos (*slurries*) es la más interesante por permitir la aplicación de múltiples capas, sin contar su versatilidad en cuanto a recubrir geometrías complejas y piezas extensas con distintas variantes técnicas de aplicación.

En contraste las vías de obtención por CVD-FBR y *sputtering* no permiten obtener capas de espesores tan interesantes desde el punto de vista experimental, adoleciendo de limitaciones y riesgos intrínsecos que lastran su uso. Así, por ejemplo, en el caso del *sputtering* aumentar el espesor requiere largos tiempos de aplicación, con lo que el riesgo de contaminación del cátodo de la cámara se eleva notablemente, afectando a la operatividad del equipo y a su disponibilidad para otros procesos en los que se pretenda depositar elementos distintos al *contaminante*.

Por otra parte, la técnica de CVD-FBR presenta limitaciones no solo en cuanto a las dimensiones y la geometría de las muestras a recubrir (tanto porque quepan en su interior como porque se recubran de forma uniforme). Además de esto, al operar en discontinuo respecto a la fase sólida y en continuo respecto a los gases, se propicia un paulatino consumo de la fracción reactiva del lecho, afectando a la generación de los precursores generados *in situ*.

De tal modo, al alargar la operación buscando obtener mayores espesores, se desarrolla un desplazamiento del equilibrio intrínseco entre la velocidad de deposición y la del ataque colateral del exceso de reactivos ácidos (generadores de los precursores). Por ello, la duración de cada *batch* (y por tanto el espesor resultante) ha de acotarse para no minar la calidad del recubrimiento obtenido.

La diversidad de vías de obtención del sistema material a estudio, Fe-Al, resulta de particular interés por llevar la experimentación a un rango de muestras más amplio, con mayores irregularidades y diversidad de posibles defectos en sus capas. De tal modo, dicha diversidad acerca la experimentación a sistemas más reales, más próximos a los que se puede encontrar en la práctica industrial, siendo por tanto un factor positivo antes que un inconveniente para el proceso de aleación por láser.

La disponibilidad de la equipación láser, adaptada a las circunstancias según la sucesión de resultados obtenida, ha permitido enfocar con detalle el efecto del modo de láser pulsante y el *cuasicontinuo*. La identificación de las componentes del régimen de ablación, en relación al control de atmósfera, facilitó comprobar los cambios del efecto de fragmentación mecánica asociado a la formación de plasmas de distinta intensidad tras sobrepasar el umbral de ablación.

En línea también con lo planteado al respecto del espesor de los *slurries*, el fenómeno de fragmentación mecánica resultó particularmente revelador en dichas muestras, al concentrarse en las grietas preexistentes (intrínsecas a la relajación de tensiones durante el curado de las capas). Además, en relación a la gradación de la ablación, se ha comprobado que el control de atmósfera mediante el inertizando con Ar resulta suficiente para minimizar el efecto de la presencia de fuentes oxidantes en la interacción láser-materia, asegurando a este respecto la estabilización del fundido.

Además del modo del láser, se ha podido comprobar el efecto de un aspecto técnico clave como es el diámetro del *spot* del láser, muy particularmente en el procesado con el láser de diodo. En la Tabla 3 se incluye la comparación entre los tres láseres empleados de dos parámetros de interés, el propio diámetro del *spot* y la calidad del haz en términos de su distribución energética. Si bien este último parámetro resultaría realmente mucho más determinante para la calidad de los acabados en operaciones de, por ejemplo, micromecanizado de superficies, en el contexto de esta investigación no resulta tan determinante.

Sin embargo, el diámetro de *spot* sí resulta crucial pues permite calcular la irradiancia neta en superficie y relacionarla con los efectos inducidos observables. En este sentido, para ilustrar esto, se puede tomar en consideración el grupo de muestras Al-SPUT, comparando ambos láseres (de diodo de 300 W y YAG de 100 W, en valores nominales de potencia) en tratamientos en modo continuo con los mismos parámetros de velocidad de avance del portamuestras y de barrido (p.e. Al-SPUT-1-6A y Al-SPUT-2-16, **6.2.3**).

Así, tomando una base de cálculo de 1 segundo y considerando los valores efectivos de potencia de cada tratamiento, se puede calcular el área total barrida por unidad de tiempo (suma de la asociada al movimiento de barrido y al avance del portamuestras) y, dividiendo ambas magnitudes, determinar la irradiancia teórica.

En esta estimación se ha de incluir una compensación o corrección de la longitud del barrido respecto a la de la muestra, aplicada para minimizar el efecto de acumulación energética asociada a la frenada del barrido bidireccional en los extremos de la línea (ya avanzada en el apartado precedente). Aplicando dicha corrección geométrica se obtiene la irradiancia incidente que para el tratamiento con YAG (Al-SPUT-2-16) y el de diodo (Al-SPUT-1-6A) alcanzaría de forma aproximada valores de $81,8 \text{ W/cm}^2$ y $22,5 \text{ W/cm}^2$, respectivamente.

Considerando la reflectancia estimada para el Al a la temperatura ambiente (ver Figura 39, **6.1.2**), los valores de irradiancia absorbida caerían drásticamente, hasta $4,09$ y $1,57 \text{ W/cm}^2$, respectivamente. En este punto habría que incluir también una corrección del efecto de la temperatura en la absorción del Al frente al infrarrojo cercano (ver Figura 25, **2.4.5**), dado que se produce un precalentamiento del material por delante del frente de fusión. Así, incluyendo dicha corrección de la absorción (del orden del 30%), se calcularía lo que podría definirse como la irradiancia absorbida neta, resultando en $5,32 \text{ W/cm}^2$ para el tratamiento con YAG y $2,04 \text{ W/cm}^2$ para el análogo con el láser de diodo.

Si bien parecería contradictorio que con el tratamiento de menor irradiancia (con diodo) se haya incurrido en la destrucción de la precapa y con el de mayor irradiancia no (aleando de forma controlada y muy aceptable), es preciso dar contexto a los tratamientos.

En el tratamiento con diodo, aún de menor irradiancia, implica un calentamiento muy rápido del conjunto de la superficie por tratar dado que su *spot* es aproximadamente 9 veces mayor que el del YAG. Si bien en el caso del YAG también se produce un precalentamiento por delante del frente de barrido de haz lineal, este es sumamente local en comparación al del diodo. En éste último caso, de forma prácticamente súbita se precalientan extensas áreas de la precapa por tratar, definiendo zonas afectadas por calor, ZAC, por delante del frente de barrido. Este efecto térmico, en las ZAC, resulta extenso en área pero es sumamente superficial, no llegando a penetrar en profundidad.

Dicha superficialidad propicia el desarrollo de un acusado gradiente térmico entre la precapa precalentada y el sustrato, induciendo su agrietamiento y, eventualmente, facilitando su delaminación. Con este marco, al avanzar el barrido de haz lineal del

diodo, además de no alcanzar la irradiancia precisa para fundir y alear de forma efectiva precapa y sustrato, se propicia que la radiación incida en segmentos donde el sustrato haya podido quedar expuesto por el agrietamiento de la precapa. Este hecho supone un drástico cambio en el régimen de absorción energética (al ser el sustrato base Fe), incrementando notablemente la temperatura local, lo que contribuiría aún más a desestabilizar la interacción del barrido del láser en las ZAC aún por tratar directamente.

Este contexto explicaría el conjunto de las micrografías superficiales y transversales correspondientes a los tratamientos del subgrupo Al-SPUT-1 donde se incurrió en la destrucción de la precapa, apreciándose extensas áreas de sustrato expuesto, así como zonas de aleación, sumamente irregulares en textura, extensión y espesor.

Por contra, en el caso del tratamiento análogo con YAG (Al-SPUT-2-16), el área precalentada resulta ser mucho más reducida, limitando el efecto del agrietamiento notablemente. Además, dado que dicho tratamiento presenta una irradiancia absorbida neta un 160% superior al análogo con diodo, se logra la fusión de la precapa y su interacción efectiva con el sustrato, resultando así en una homogenización completa de la capa aleada resultante, minimizando el desarrollo de grietas y defectos.

En esta línea, entrando en la evaluación de la calidad del acabado superficial, primeramente se ha de relativizar particularmente los resultados correspondientes a tratamientos donde se ha perdido gran parte o incluso la totalidad de la capa (caso, p.e, del subgrupo Al-Fe-SLUR-1), precisamente al incurrir en un régimen de ablación, antes señalado.

Precisado esto, la evaluación rugosimétrica del grupo Al-SPUT-2 arroja interesantes resultados, sobre la base de no incurrir en pérdida de capa y de desarrollar la aleación con el sustrato de forma efectiva. Si bien los resultados obtenidos denotan que es posible obtener capas con una rugosidad media superficial ligeramente inferior (2%, caso de Al-SPUT-2-17) a la de la precapa, es muy significativa la reducción en los valores extremos (P-V, cerca del 80% para el mismo tratamiento); denotando una intensa homogenización superficial, corroborada con microscopía superficial por la práctica ausencia de grietas o defectos de calado.

Continuando con la evaluación de las capas, es preciso señalar que los tratamientos láser de los grupos Fe-Al-CVD y Fe-Al-SLUR, en cierta medida aproximativos, no han

arrojado resultados satisfactorios en cuanto al proceso de aleado con el sustrato, toda vez que en esos grupos ya se había conformado el recubrimiento difusional basado en el sistema Fe-Al. Aún pese a esto, no se logró inducir aleación alguna que condujera a reconstruir composicional o microestructuralmente la capa.

Por contra, estos avances sí fueron concretados en el procesado del grupo Al-SPUT-2, fundamentado sobre la base de promover la aleación del sustrato base Fe con un fundido de Al puro, y no mediante una mezcla Fe-Al preexistente (como en Fe-Al-CVD y Fe-Al-SLUR). Los resultados globales del grupo Al-SPUT-2 son muy positivos, obteniéndose espesores de capa aleada de aproximadamente el doble que los de la precapa de aluminizado. Además, se logró evidenciar, gracias al revelado, el desarrollo microestructural en dicha capa, exhibiendo una marcada orientación en relación al avance del barrido de haz en línea.

Los granos generados, de tipo columnar, presentan anchuras considerables, tendiendo a estrecharse paulatinamente en la sección más externa de la capa. En este tramo superior también se evidencia una agudización de la orientación granular. Dado que, de cara a maximizar las prestaciones como recubrimiento protector, interesaría que los granos mas externos ofrecieran una menor densidad de límites de grano (áreas de ataque preferente), resultaría interesante estudiar el efecto de la ralentización del avance del portamuestras. De este modo se suavizaría el gradiente térmico en el tramo superior de la capa, contribuyendo a que los granos mantuvieran una mayor verticalidad.

Si bien en el caso extremo podría bajarse mucho la velocidad de avance del frente de resolidificación (ver Figura 33) buscando desarrollo monocristalino, esto sería muy costoso en tiempo, además de requerir una compensación energética (elevando la velocidad de barrido de haz) para mantener un grado significativo de interacción del fundido con el sustrato. Sin embargo, modificar el binomio de velocidades para promover la extensión del control de la direccionalidad granular puede acarrear efectos indeseados que requieren ponderación previa.

En línea con esto último, la consecuente alteración de la intensidad, penetración y duración del influjo térmico al sustrato desde el fundido, supondría presumiblemente un cambio significativo de la especiación de la capa aleada resultante. Este efecto podría alterar la especiación a lo largo de misma, no siendo esto necesariamente negativo.

La especiación obtenida en la práctica totalidad de tratamientos del grupo de muestras Al-SPUT-2 incluye el intermetálico FeAl o variantes de composición similar. En algunos casos se han identificado otros intermetálicos Fe-Al con mayor proporción de Fe. Puesto que el análisis por DRX se limitó a aproximadamente la mitad del espesor de capa aleada, resulta plausible que en el tramo más interno de la capa se den especies más ricas en Fe. Esto resultaría positivo en base a inducir una disminución de los gradientes termomecánicos entre el sustrato y el recubrimiento, maximizando su carácter protector.

Además de los intermetálicos Fe-Al, se ha identificado positivamente en las capas aleadas de los tratamientos del grupo Al-SPUT-2 la presencia de diversos intermetálicos de Cr, tanto con Al como con Fe, e incluso posiblemente en forma de intermetálicos ternarios. Mediante microscopía electrónica se constató el afino y distribución de éstos intermetálicos, conformando precipitados globulares, distribuidos tanto intergranular como intragranularmente. El afino y distribución de éstos ha de estudiarse con más detalle, reconociéndose un cierto factor predominante asociado a la oscilación térmica acoplada al movimiento de barrido del haz. En último término resultaría sumamente interesante incrementar la concentración global de Cr en la capa, pero particularmente su disponibilidad efectiva vía afino y distribución en la matriz.

La disponibilidad de medios materiales, muestras y equipación (láser en particular) ha orientado de forma sustantiva el desarrollo de la investigación. Este hecho no ha sido precisamente un aspecto negativo, más bien todo lo contrario.

En este sentido, por ejemplo, la dispar disponibilidad (en el tiempo y en volumen) de los sistemas de muestras (Fe-Al-CVD, Fe-Al-SLUR y Al-SPUT) ha conducido a procesar probetas dispares en cuanto a morfología, composición y especiación. Esto ha abierto la vía a ponderar con más perspectiva distintos efectos experimentales que han resultado relevantes.

Este es el caso, por ejemplo, del modo pulsante (y del cuasicontínuo) respecto a los grupos de muestras de Fe-Al-CVD y Fe-Al-SLUR, pudiendo relativizar el fenómeno de fragmentación mecánica acoplado al régimen de ablación en relación al espesor de referencia de las capas. Así, de haber usado solo muestras con capas de espesor reducido (caso del grupo Fe-Al-CVD), habría sido más complicado comprobar los

cambios en el grado de fragmentación en relación al rango de variabilidad de los parámetros experimentales.

En línea con lo anterior, el no aplicar control de atmósfera en parte de las primeras series experimentales permitió comprobar las diferencias en profundidad inducidas por distintos modos de ablación, de distinta severidad. En este sentido, de haber aplicado siempre control de atmósfera con alto vacío, no se habría podido evaluar con tanta precisión el efecto de los distintos grados de fragmentación mecánica asociados al plasma dentro del modo ablativo.

Ahondando en el sentido general apuntado, al hilo del control de atmósfera, de haber contado siempre con control de atmósfera con un vacío moderado (cuyo puerto óptico es reducido por necesidades de diseño), no se habría habilitado una cámara complementaria para inertizar en vez de generar vacío. A raíz de esto devinieron varios aspectos positivos, de diverso calado.

De forma inmediata, al contar con una ventana óptica mucho más amplia en la cámara de inertizado, se facilitó la aplicación del modo de barrido de haz lineal, sin tener que modificar el ángulo de incidencia para maximizar el número de muestras tratadas (no teniendo que romper el vacío).

Esto no resulta trivial, no ya por el consumo de tiempo experimental (más de 10 horas para alcanzar el vacío) sino por mantener la reproducibilidad experimental pues, como se expuso oportunamente, al modificar el ángulo de incidencia se altera la reflectividad de la superficie irradiada (ya de por sí baja en el caso del Al) en función de su rugosidad, modificando en último término la potencia neta absorbida. Colateralmente, poder procesar más muestras en cada sesión experimental agiliza significativamente el diseño experimental, pudiendo evaluar más factores o rangos de variación de los mismos.

Además es especialmente reseñable que, a diferencia de equipación de alto vacío, la cámara de inertizado sí resulta transportable sin mayores complicaciones. De tal modo se pudo ampliar el rango de equipos láser disponibles, situados algunos en localizaciones distintas a las habituales, como es el caso de los últimos láseres empleados (el de diodo y el YAG de 100 W, puestos a disposición por ROFIN en su sede de Pamplona). Preparando las muestras y la cámara inertizada con antelación se



pudo realizar varias visitas.

En la perspectiva global de lo expuesto antes, los condicionantes experimentales descritos no han de ser vistos como aparentes limitaciones, sino más bien como oportunidades a ser aprovechadas para maximizar la comprensión del proceso estudiado.





CONCLUSIONES



8. CONCLUSIONES

1. El trabajo de investigación de Tesis ha abordado el tratamiento con láser de recubrimientos basados en el sistema Fe-Al. Se han procesado distintos tipos de muestras recubiertas, variando tanto el método de deposición como la composición de la capa resultante. Se han aplicado distintos tratamientos térmicos mediante láser a fin de desarrollar el proceso de aleación entre el recubrimiento inicial y el sustrato base Fe, un acero de media aleación, grado P92.
2. Variando condiciones experimentales como, p.e., la atmósfera de proceso o los parámetros dinámicos de la equipación láser (al caso, velocidad de barrido de haz, superposición de las pasadas de haz, etc.) se pudo secuenciar la comprensión del procesado con láser del sistema estudiado. Gracias a esto, se ha logrado discernir el peso relativo de los parámetros experimentales, identificando así las pautas operativas requeridas para profundizar en la mejora última de los recubrimientos resultantes.
3. Dichas pautas se enfocan de forma inmediata en la estabilización del proceso de fundido y aleación, lo que influyen directamente en la homogenización de la capa aleada, disminuyendo su densidad de defectos. Así mismo, se ha incidido particularmente en la modulación del desarrollo microestructural de la capa resolidificada, aspecto clave en el rendimiento último del sistema protector obtenido.
4. Ya en particular, los buenos resultados del grupo de muestras Al-SPUT-2, con precapa de aluminizado, suponen un notable avance de cara a controlar de forma efectiva el proceso de aleación de sustratos base Fe (como el acero P92) con capas ricas en Al.
5. Dicho avance final se sustentó en el estudio preliminar de sistemas de muestras basados en capas consolidadas Fe-Al, con intermetálicos como FeAl y Fe₂Al₅. Gracias al trabajo con estos sistemas se pudo ponderar la entrada en régimen de ablación, significando sus componentes fenomenológicas en relación a la gradación del efecto sobre las muestras.

6. En este preciso sentido se constató también la contribución al deterioro de las capas por efecto del choque termomecánico asociado al modo de operación pulsante y, de forma análoga, por el modo cuasicontinuo, basado en muy altas frecuencias de repetición.
7. Así mismo, la incorporación de un control de atmósfera, con un vacío moderado, operó en el mismo sentido, favoreciendo el discernimiento del efecto del modo ablativo en sus variantes de intensidad. En relación al proceso de aleado, la adaptación de las circunstancias experimentales en cuanto al control de atmósfera llevó a comprobar que el vacío no es estrictamente necesario, pudiendo operar alternativamente con una atmósfera inerte.
8. En línea con esto, el uso de equipación de control de atmósfera más versátil favoreció aplicar un manejo experimental mucho más flexible, ahorrando costes temporales como, especialmente, habilitando el uso de fuentes láser alternativas; resultando éstas ser decisivas en el avance exitoso de la investigación de Tesis.
9. Estos avances se concretan en cuatro puntos centrales. Primeramente, establecer las bases para profundizar en el control de la direccionalidad de los desarrollos microestructurales de la capa aleada durante su resolidificación. En segundo lugar, generar una capa aleada de espesor significativo, el doble que el de la precapa original de aluminizado.
10. En tercer lugar, además de lograr lo anterior sin incurrir en pérdidas materiales de capa, se han inducido cambios superficiales relevantes, obteniendo interfases externas con densidades muy bajas de defectos. A nivel cuantitativo esto se manifestó en la reducción de los parámetros de rugosidad evaluados respecto a la muestra sin tratar: un 2% en la rugosidad promedio y cerca de un 80% en los valores extremos (P-V), siendo éste indicador directo de la presencia de defectos críticos, tales como segregaciones, macrogrietas o delaminaciones extensivas.
11. En cuarto lugar, se ha consolidado el desarrollo de intermetálicos de interés (como en el caso de FeAl) en, al menos, la mitad más externa del espesor de capa. En esta línea, se han identificado también diversos intermetálicos con Cr, resultando de muy particular interés por su contribución al carácter protector de un recubrimiento. En este sentido, se ha establecido una base consistente para

poder evaluar con garantías el control de la disponibilidad efectiva del Cr en la capa, incidiendo en su afino, su dispersión y su distribución, tanto a lo largo del espesor de capa como en la propia matriz compleja Fe-Al.

12. La velocidad de barrido del haz guarda relación directa con la penetración del efecto térmico del tratamiento láser. De tal modo, a menor velocidad de barrido de haz se produce un mayor aporte de energía por unidad de superficie. Análogamente, en modo de barrido de haz lineal, una menor velocidad de avance del portamuestras (asimilable a la velocidad del frente de fusión/resolidificación) aumenta el aporte térmico en profundidad. En modo de barrido de haz el aporte térmico del procesado láser se halla dominado por la velocidad del barrido, siguiéndole el porcentaje de solapamiento.
13. En cuanto al efecto del modo de barrido de haz lineal respecto al convencional barrido de haz, no se han logrado identificar cambios a nivel textural, microestructural o composicional. Este hecho se ha relacionado con las reducidas dimensiones de las muestras tratadas. De tal modo, ambos modos de operación suponen la rápida homogenización térmica de las muestras, minimizando así los gradientes termomecánicos entre las zonas afectadas por el calor, lo que determinaría que las diferencias resulten despreciables a esta escala.

9. PLANTEAMIENTO DE TRABAJOS FUTUROS

Tomando perspectiva de la investigación de Tesis, a continuación se plantean varios aspectos de interés, a tener en consideración de cara a ampliar el estudio de la mejora de los recubrimientos protectores base Fe-Al.

Estas vías de desarrollo se enfocan a tres niveles. En un primer nivel se ha de ahondar en el conocimiento del proceso de aleado no ya binario (Fe-Al) sino ternario Fe-Al-Cr. Sobre esta base de conocimientos se podrá establecer un control efectivo que permita plantear análisis de sensibilidad, orientados a maximizar el carácter protector.

En un segundo nivel se abordaría la mejora de la parte óptica del procesado láser, particularmente orientada al cambio de escala. En esta línea se habría de ampliar el rango de aplicabilidad del procesado láser, afrontando cambios en la geometría y dimensiones de las piezas e, incluso su aplicación *in situ* a nivel industrial, en operaciones de reparación y mantenimiento, de especial interés práctico. En consonancia con procesar piezas de mayores dimensiones, se posibilitaría la comparación efectiva entre el modo de barrido lineal y el barrido de haz.

En un tercer nivel, derivado de los dos anteriores, se habría de plantear el estudio de la durabilidad de los recubrimientos optimizados, buscando en lo posible incorporar evaluaciones en atmósferas reales (o cuanto menos simuladas), evaluando su comportamiento tanto en el *lado fuego*, en el *lado vapor*, como, incluso, ambos medios a la vez. Estos estudios han de resultar realistas en cuanto a la temperatura de ensayo, no ya por su cota sino por su variación.

En este sentido se habría de comparar el efecto del servicio con ciclos de temperatura acusados (análogos a los propios de la actividad industrial, p.e. en calderas) y en isoterma. Complementariamente, según los resultados alcanzados, habría que abordar el ensayo bajo condiciones supercríticas del lado vapor, pudiendo así estudiar la aplicabilidad bajo las condiciones operativas de los diseños más modernos de las centrales energéticas con combustibles convencionales.

Respecto a la primera vía de estudio, se ha de partir, obviamente, de la propia base que ofrece el presente trabajo de investigación. Así, dado que en las capas aleadas el perfil de distribución de Al presenta un tramo más externo más rico, cabría la posibilidad de desarrollar la experimentación a fin de maximizar la interacción de ese *exceso* de Al con

el Fe, homogenizando la capa composicionalmente. De forma implícita, la modificación de la interacción del *pool* de fundido con el sustrato, asociada a alterar el binomio de velocidades de barrido de haz y del avance del portamuestras, ha de abordar ineludiblemente el cambio en la geometría del *pool* de fundido.

Esto último se relaciona con precisar asegurar un alto grado de mezcla del fundido, contribuyendo a que las corrientes convectivas derivadas del efecto Marangoni favorezcan en lo posible un flujo de materia próximo al turbulento. Las diferencias de densidad y viscosidad entre el Al y el Fe fundidos podrían llegar a ser una barrera, condicionada además por el límite en el modo de interacción del láser.

De tal forma, incrementar la agitación del fundido mediante un mayor aporte energético (sea vía potencia nominal, velocidades de barrido o de avance) puede hacer al sistema inestable, exponiéndolo a caer en un régimen ablativo, de difícil control en presencia de fundidos extensos. Las evaluaciones en este sentido son complejas, siendo consecuentemente limitadas las fuentes bibliográficas que abordan la modelización detallada del *pool* de fundido.

El margen de estudio respecto a modular la especiación en relación al transporte de materia desde el sustrato resulta también peculiarmente de interés. Este enfoque es doble, tanto de cara a la consolidación de la capa aleada durante la resolidificación, como respecto a su ulterior puesta en servicio. La presencia de elementos como N, provengan del sustrato o de un enriquecimiento específico en su superficie previa al aluminizado, abriría la posibilidad de que la formación de nitruros de Al y de Fe pudiera actuar como barreras difusionales.

Dichas barreras podrían ralentizar el flujo de Fe desde las capas internas ya resolidificadas hacia la interfase con el frente de resolidificación. De tal modo se podría llegar a incidir en los cambios de especiación de los intermetálicos Fe-Al a lo largo del espesor decapa. Colateralmente respecto al papel del N en el sistema Fe-Al, según la geometría del *pool* de fusión, podría garantizarse una cierta concentración de N en la interfase con el sustrato, con la idea de que durante la puesta en servicio de los recubrimientos se redujeran las pérdidas de Al desde la capa de intermetálicos hacia el sustrato (e indirectamente la dilución de la capa de intermetálicos con Fe del sustrato, dada la mayor difusividad del Fe que del Al).

Además de afrontar la minimización de las pérdidas *internas* durante el servicio por difusión del Al en el sustrato, cabría igualmente abordar minimizar las pérdidas externas, particularmente por delaminación. Si bien el contenido en Cr del sustrato es relativamente significativo (y en la perspectiva de no cambiar necesariamente a sustratos austeníticos más ricos en Cr), cabría estudiar la adición de Cr a la propia precapa de Al.

En este sentido se podrían evaluar distintas adiciones totales, así como distribuirlas a distintos niveles de profundidad. Dada la complejidad de la técnica de *sputtering* para aplicar sistemas multicapa con distintos elementos, cabría abordar otras vías de aplicación de la precapa, como por ejemplo vía *slurry*, aplicando el curado térmico por láser en vez de en horno. Esta vía permitiría, de entrada, incrementar el espesor de capa, abriendo muy considerablemente el margen de maniobra experimental.

Sin embargo, la concurrencia de determinadas especies químicas empleadas en las suspensiones acuosas de polvos, supondría una fuente de inestabilidad a estudiar. La descomposición térmica de éstos (sin contar su reactividad en el fundido) podría propiciar la liberación de gases tanto por delante del frente de fusión (alterando la rugosidad de la precapa, con implicaciones ópticas) como dentro o hacia el fundido, desestabilizando críticamente el *pool* de fundido al desarrollarse eventuales plasmas a partir de las emanaciones gaseosas.

Por último, en la perspectiva de una parte del siguiente punto de interés, cabría retomar el estudio de recubrimientos Fe-Al obtenidos por *slurry* con tratamiento térmico convencional, por horno. Para ello, dando por supuesto el control de atmósfera, habría que contar de entrada con una fuente láser de potencia suficiente, como la empleada en Al-SPUT-2 (100W), de mayor potencia que la usada en Fe-Al-SLUR (20W).

En dicho estudio cabría evaluar múltiples aspectos, siempre sobre la base de inducir la fusión completa de la capa y controlar su resolidificación desde la interfase con el sustrato. A partir de ahí se habría de abordar el control de la orientación granular como el cambio de la especiación, buscando intermetálicos Fe-Al de menor contenido en Al (tipo FeAl y Fe₃Al) e incluso graduar la especiación en profundidad.

Respecto al segundo nivel o vía de estudio resulta perentorio modificar el sistema láser para adaptarlo a dimensiones considerablemente mayores que las usadas en esta Tesis y,

particularmente, variando la geometría de las piezas, no ya con tubos sino con transiciones entre tubos y planos, considerablemente más realistas. Para lograr esto se ha de plantear el uso de láseres menos exigentes en cuanto a sus dimensiones y especialmente flexibles en cuanto a su adaptación espacial.

La oportuna modificación de los diseños láser aplicados, adaptativos a piezas dimensionalmente variables, garantizaría la homogenización del aporte térmico y del *pool* de fusión, habilitando el uso efectivo del modo de barrido lineal. En este sentido, procesando muestras de tamaño real sería finalmente viable comparar de forma precisa las diferencias clave entre el modo de barrido lineal y el barrido de haz. Esta adaptabilidad sería sumamente de interés en la realidad industrial, donde los espacios diáfanos son escasos y las distribuciones de elementos a procesar son intrincadas.

En paralelo a este procesado a gran escala e incluso in situ, habría de implementarse un control de atmósfera mediante *gas shielding*, haciendo circular un flujo continuo sobre la superficie tratada para minimizar la oxidación, de efectos catastróficos como ya se expuso con anterioridad. El gas a emplear ha de resultar completamente inerte, como el Ar, no sirviendo el N₂ (pese a su menor precio) por el riesgo de descontrolar por completo el procesado laser por la formación de diversos nitruros.

El caudal de gas ha de ser suficiente como para que, de producirse ablación, no se dé una agitación (derivada de la pluma de eyección de plasma) tal que permita la entrada de oxígeno a las inmediaciones del área irradiada. Cabe apuntar aquí que la ablación no es siempre indeseada, como ocurre, por ejemplo, en una operación de limpieza superficial de restos de capa y de productos de corrosión.

En esta línea, podría plantearse ampliar el procesado láser en operaciones de mantenimiento y reparación de piezas recubiertas (con fallo en servicio o cercano éste), limpiando la superficie y habilitándola para aplicar una nueva capa protectora. Ésta nueva capa, por ejemplo, tipo *slurry*, podría llegar a aplicarse in situ, al igual que el propio curado, empleando para ello tratamientos láser. Esta conjunción sería sumamente interesante industrialmente, simplificando sensiblemente las operaciones de mantenimiento, además de acortar los tiempos muertos implícitos.

En consonancia con los dos puntos o vías generales anteriores, cabría estudiar el efecto del precalentamiento de las muestras o piezas. Esta opción ayudaría a suavizar los

gradientes de temperatura en las piezas, tanto superficialmente (por delante y por detrás del frente de fusión/resolidificación) como en profundidad, lo que abriría la puerta a un control más fino de, por ejemplo, la orientación granular en la interfase externa (aspecto clave), la coherencia con el sustrato o la distribución y afino de las reservas de Cr (en forma de intermetálicos). Según la escala de aplicación, los medios disponibles para realizar ese precalentamiento son múltiples, pudiendo adaptarse cada diseño concreto a, p. e., aspectos clave como las restricciones dimensionales asociadas a la escala laboratorio.

Ya por último, al respecto del tercer nivel de ampliación experimental, han de plantearse ensayos de degradación de los sistemas materiales con mejores resultados. En primera instancia habría de abordarse la estabilidad del sistema de intermetálicos Fe-Al. En este sentido, con ensayos en atmósfera inerte podría evaluarse el cambio en la especiación de los intermetálicos Fe-Al, manteniendo las temperaturas de servicio de interés industrial durante prolongados tiempos, asimilables en lo posible a los tiempos de vida estimados para el servicio de los sustratos.

Esto daría pie a comprobar varios factores experimentales a ser estudiados. Por ejemplo, se podría evaluar el efecto de promover la formación de barreras difusionales respecto a las pérdidas de Al en el sustrato y, en paralelo, la dilución con Fe del sustrato de la capa de intermetálicos. Sobre la base de lo anterior, cabría el diseño de ensayos incluyendo tanto diversas mezclas de especies agresivas, sólidas y gaseosas, como modificaciones de temperatura (en isoterma y con ciclos térmicos de distinta severidad) e incluso de presión (vapor de agua en condiciones supercríticas).

En última instancia, dada la diversidad de alternativas, habría de plantearse la adaptación de las alternativas de ensayo a la normativa correspondiente, estableciendo una gradación en las prioridades de los aspectos o propiedades a comprobar con los ensayos normativos. De tal modo, pueden hallarse extensas recopilaciones de normativa específica (281, 282), de donde escoger las normas de mayor interés, como podría ser el caso de: *Standard Guide for Corrosion Tests in High Temperature or High Pressure Environment, or Both* (ASTM G111-97(2013)), *Standard Guide for Conducting Corrosion Tests in Field Applications* (ASTM G4-01(2014)), *Corrosion of metals and alloys - Test method for thermal-cycling exposure testing under high-temperature corrosion conditions for metallic materials* (ISO 13573:2012) y *Corrosion of metals*

and alloys - Test method for high temperature corrosion testing of metallic materials by embedding in salt, ash, or other solids (ISO 17248:2015).

Ya por último se ha de señalar la posibilidad de ampliar las alternativas de caracterización de muestras, incorporando, por ejemplo, evaluaciones plenamente cuantitativas de la composición de las capas, mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS*), así como la espectroscopía de emisión de descarga luminiscente (*Glow-discharge Optical Emission Spectroscopy, GDOES*).

Además habría que buscar equipación de difracción de rayos X por incidencia rasante que posibilitara modificar el ángulo de incidencia para modular la penetración en función del espesor total de la capa aleada, eliminando la interferencia del sustrato base Fe en la identificación de intermetálicos Fe-Al y Fe-Cr.

De cara a las evaluaciones de campo, en condiciones de servicio reales, habría igualmente que ampliar la caracterización de la capa en términos de dureza, procediendo para ello a la caracterización en profundidad mediante micro y nanoindentación, apuntando tanto a los intermetálicos Fe-Al como a los diversos precipitados identificados, ricos en Cr.

Cabría, además, proceder a una sistematización de la evaluación rugosimétrica de los recubrimientos optimizados, buscando correlacionar la calidad del acabado con el espesor de la capa aleada. Este aspecto resulta particularmente de interés de cara a abordar un eventual cambio de escala, en el procesado láser de piezas industriales, ofreciendo así un parámetro de calidad para la evaluación en línea del avance del procesado láser, particularmente en las áreas más sensibles, p.e.: cambios de sección, cambios de geometría o en uniones disimilares.





BIBLIOGRAFÍA



10. BIBLIOGRAFIA

1. **KAWAHARA, Y.** High temperature corrosion mechanism and effect of alloying elements for materials used in waste incineration environment. *Corrosion Science*. 2002, Vol. 44, 2, pp. 223-245.
2. **NATESAN, K.** High-temperature corrosion in power-generating systems. *Proceeding of International Conference on Corrosion 'CONCORN' 97*. 1997, pp. 24-35.
3. **GOWARD, G. W.** Progress in coatings for gas turbine airfoils. *Surface & Coatings Technology*. 1998, Vols. 108-109, pp. 73-79.
4. **BOSE, S.** *High Temperature Coatings*. Elsevier Science & Technology Books, 2007.
5. **CLARKE, D. R., OECHSNER, M., PADTURE, N. P.** Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. *Materials Research Society*. 2012, Vol. 37, 10, pp. 891-898.
6. **AGÜERO, A.** Progress in the development of coatings for protection of new generation steam plant components. *Energy Materials*. 2008, Vol. 3, 1, pp. 35-44.
7. **SANGEETA, D., FARR, H. J.** Metal slurry coatings on substrates and related articles. *US-006613445B2*. 2003.
8. **KELLY, Y., ARNELL R. D.** Magnetron sputtering - A review of recent developments and applications. *Vacuum*. 2000, Vol. 56, pp. 159-172.
9. **CZYRSKA-FILEMONOWICZ, A., ZIELINSKA-LIEPIC, A., ENNIS, P.J.** Modified 9% Cr steels for advanced power generation - Microstructure and properties. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2006, Vol. 19, 2, pp. 43-48.
10. **VISWANATHAN, R., BAKKER, W.** Materials for ultrasupercritical coal power plants - Turbine materials - Part I. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2001, Vol. 10, 1, pp. 81-95.
11. **JUNAK, G., CIESLA, M.** Low-cycle fatigue of P91 and P92 steels used in the power engineering industry. *Archives of Materials Science and Engineering*. 2011, Vol. 48, 1, pp. 19-24.
12. **EHLERS, J., YOUNG, D. J., SMAARDIJK, E. J., TYAGI, A. K.** Enhanced oxidation of the 9% Cr steel P91 in water vapour containing environments. *Corrosion Science*. 2006, Vol. 48, pp. 3428-3454.
13. **VISWANATHAN, R., PURGERT, R., RAO, U.** Materials technology for advanced coal Power plants. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2005, Vol. 14, 3, pp. 281-291.
14. **ZHANG, Z., HOLLOWAY, G., MARSHALL, A.** Properties of T/P92 steel weld metals for ultra super critical (USC) power plant. *Int. J. of Microstructure and Materials Properties*. 2011, Vol. 6, 1-2, pp. 20 - 39.
15. **YIN, K., QIU, S., ZHANG, Q., ZHANG, L.** Corrosion behavior of ferritic-martensitic steel P92 in supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids*. 2009, Vol. 50, pp. 235-239.
16. **BERDOVSKY, Y. N.** *Intermetallics Research Progress*. John Wiley & Sons, 2008.
17. **SKOGLUND, H., KNUTSON-WEDEL, M., KARLSSON, B.** Diffusion of Al during hot consolidation of FeAl. *Acta Materialia*. 2006, Vol. 54, 15, pp. 3853-3861.
18. **SENDEROWSKI, C.** Nanocomposite Fe-Al intermetallic coating obtained by gas detonation spraying of milled self-decomposing powder. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2014, Vol. 23, 7, pp. 1124-1134.
19. **GUILEMANY, J. M., CINCA, N., DOSTA, S., LIMA, C. R. C.** High-temperature oxidation of Fe40Al coatings obtained by HVOF thermal spray. *Intermetallics*. 2007, Vol. 15, pp. 1384-1394.
20. **CHAKRABORTY, S. P., SHARMA, I. G., SURI, A. K., BOSE, D. K.** Studies on preparation, characterization and evaluation of properties of Fe₃Al-based alloy of composition Fe-16Al-5.44Cr-1Nb-0.5C. *Journal of Materials Processing Technology*. 2001, Vol. 115, pp. 413-422.

21. **MATYSIK, P., JOZWIAK, S., CZUJKO, T.** Characterization of low-symmetry structures from phase equilibrium of Fe-Al system—Microstructures and mechanical properties. *Materials*. 2015, Vol. 8, pp. 914-931.
22. **VISWANATHAN, R., BAKKER, W.** Materials for ultrasupercritical coal power plants - Turbine materials - Part II. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2001, Vol. 10, 1, pp. 96-101.
23. **ABANG, R., LISKA, A., KRAUTZA, H. J.** Fireside corrosion of superheater materials under oxy-coal firing conditions. *Energy Procedia*. 2013, Vol. 40, pp. 304 – 311.
24. **BEDNARCZYK, I., KUC, D., NIEWIELSKI, G.** The structure of FeAl and Fe₃Al-5%Cr intermetallic phase -based alloys after hot deformation processes. *International Scientific Journal*. 2008, Vol. 30, 1, pp. 5-8.
25. **HAYES, R. W.** Preliminary characterization of the room temperature fracture behavior of monolithic and composite FeAl₃-Fe₂Al₅. *Scripta Metallurgica Materialia*. 1995, Vol. 32, 3, pp. 433-437.
26. **DANG-NGOC-CHAN, C., C. HUVIER, C., DINHUT, J.F.** High temperature corrosion of some B2 iron aluminides. *Intermetallics*. 2001, Vol. 9, pp. 817–826.
27. **KUPKA, M., PREWENDOWSKI, M.** Dynamic recrystallization in a Fe–40 at.% Al alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007, Vol. 437, pp. 367–372.
28. **HAUSILD, P., SIEGL, J., MÁLEK, P., SÍMA, V.** Effect of C, Ti, Zr and B alloying on fracture mechanisms in hot-rolled Fe–40 (at.%)Al. *Intermetallics*. 2009, Vol. 17, pp. 680–687.
29. **EMAMI, M., SHAHVERDI, H. R., HAYASHI, S., TORKAMANY, M. J.** A Combined Hot Dip Aluminizing-Laser Alloying Treatment to Produce Iron-Rich Aluminides on Alloy Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2013, Vol. 44, pp. 3176-3185.
30. **NISHINO, Y., KUMADA, C., ASANO, S.** Phase stability of Fe₃Al with addition of 3d transition elements. *Scripta Materialia*. 1997, Vol. 36, 4, pp. 461-466.
31. **ZHANG, Y., PINT, B. A., GARNER, G. W., COOLEY, K. M., HAYNES, J. A.** Effect of cycle length on the oxidation performance of iron aluminide coatings. *Surface & Coatings Technology*. 2004, Vols. 188–189, pp. 35–40.
32. **ZAMANZADE, M., BARNOUSH, A., MOTZ, C.** A review on the properties of iron aluminide Intermetallics. *Crystals*. 2016, Vol. 6, 10, pp. 1-29.
33. **MORRIS, D. G., MUÑOZ-MORRIS, M. A.** A re-examination of the pinning mechanisms responsible for the stress anomaly in FeAl intermetallics. *Intermetallics*. 2010, Vol. 18, 7, pp. 1348-1352.
34. **MORRIS, D. G., MUÑOZ-MORRIS, M. A.** The stress anomaly in FeAl–Fe₃Al alloys. *Intermetallics*. 2005, Vol. 13, 12, pp. 1269–1274.
35. **MORRIS, D. G., LIU, C. T., GEORGE, E. P.** Pinning of dislocations and the origin of the stress anomaly in FeAl alloys. *Intermetallics*. 1999, Vol. 7, 9, pp. 1059–1068.
36. **MORRIS, D. G., MUÑOZ-MORRIS, M. A.** Strengthening at intermediate temperatures in iron aluminides. *Materials Science and Engineering A*. 1997, Vols. 239 – 240, pp. 23–38.
37. **MORRIS, D. G.** Possibilities for high-temperature strengthening in iron aluminides. *Intermetallics*. 1998, Vol. 6, 7–8, pp. 753-758.
38. **MORRIS, D. G., MUÑOZ-MORRIS, M. A., CHAO, J.** Development of high strength, high ductility and high creep resistant iron aluminide. *Intermetallics*. 2004, Vol. 12, 7-9, pp. 821-826.
39. **RISANTI, D., DEGES, J., FALAT, L., KOBAYASHI, S., KONRAD, J., PALM, M., POTER, B., SCHNEIDER, A., STALLYBRASS, C., STEIN, F.** Dependence of the brittle-to-ductile transition temperature (BDTT) on the Al content of Fe–Al alloys. *Intermetallics*. 2005, Vol. 13, 12, pp. 1337–1342.
40. **MORRIS, D. G., MUÑOZ-MORRIS, M. A.** Dislocation processes leading to the stress anomaly in B2-type Fe-40%Al single crystals. *Intermetallics*. 1997, Vol. 5, 4, pp. 245-328.



41. **MESSERSCHMIDT, U., MARTSCH, M., DIETZSCH, Ch.** The flow stress anomaly in Fe–43at%Al single crystals. *Intermetallics*. 2006, Vol. 14, 6, pp. 607–619.
42. **LI, D., LIN, D., LIU, Y.** Effect of temperature on the tensile properties and dislocation structures of FeAl alloys. *Materials Science and Engineering A*. 1998, Vol. 249, 1–2, pp. 206–216.
43. **MORRIS, D. G., GUTIÉRREZ-URRUTIA, I., MUÑOZ-MORRIS, M. A.** The high-temperature creep behaviour of an Fe–Al–Zr alloy strengthened by intermetallic precipitates. *Scripta Materialia*. 2007, Vol. 57, 6, pp. 449–452.
44. **MARTÍNEZ, M., VIGUIER, B., MAUGIS, P., LACAZE, J.** Relation between composition, microstructure and oxidation in iron aluminides. *Intermetallics*. 2006, Vol. 14, pp. 1214-1220.
45. **KUPKA, M.** High temperature strengthening of the FeAl intermetallic phase-based alloy. *Intermetallics*. 2006, Vol. 14, pp. 149-155.
46. **JENG, Y.-L., LAVERNIAA, E.J., HAYESB, R.M., WOLFENSTINE, J.** Creep behavior of Al-rich Fe–Al intermetallics. *Materials Science and Engineering A*. 1995, Vol. 192/193, pp. 240-248.
47. **YAMAMOTO, Y., BRADY, M. P., SANTELLA, M. L., BEI, H., MAZIASZ, P. J., PINT, B.A.** Overview of strategies for high-temperature creep and oxidation resistance of alumina-forming austenitic stainless steels. *Metallurgical and Materials Transaction A*. 2011, Vol. 42, 4, pp. 922-931.
48. **MAZIASZ, P. J., LIU, C.T, GOODWIN, G. M.** Overview of the development of Fe–Al intermetallic alloys. *Proceedings of the Second International Conference on Heat-Resistant Materials*. 1995.
49. **DEEVI, S. C., SIKKA, V. K.** Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications. *Intermetallics*. 1996, Vol. 4, 5, pp. 339-427.
50. **CALONNE, O., FRACZKIEWICZ, A., LAUCHET, F.** Yield strength anomaly in B2-ordered FeAl alloys: role of boron. *Scripta mater*. 2000, Vol. 43, pp. 69–75.
51. **MORRIS, D. G., GUTIÉRREZ-URRUTIA, I., MUÑOZ-MORRIS, M. A.** High temperature creep behaviour of an FeAl intermetallic strengthened by nanoscale oxide particles. *International Journal of Plasticity*. 2008, Vol. 24, pp. 1205–1223.
52. **EMAMI, M., HADAVI, S. M. M., HAYASHI, S., SHAHVERDI, H. R.** High temperature performance of an FeAl laser coated 9Cr1Mo steel. *Oxidation of Metals*. 2013, Vol. 80, 4-5, pp. 437–451.
53. **STOLOFF, N. S.** Iron aluminides - present status and future prospects. *Materials Science and Engineering A*. 1998, Vol. 258, pp. 1-14.
54. **MURALIDHARAN, G., BLUE, C. A., SIKKA, V. K., DAHATRE, N. B.** Surface modification of 4340 steel with iron aluminides using high-energy-density processes. *Materials Science and Technology - Association for iron and steel technology*. 2004, Vol. 2, pp. 357-366.
55. **MORRIS, D. G., MUÑOZ-MORRIS, M. A.** The influence of microstructure on the ductility of iron aluminides. *Intermetallics*. 1999, Vol. 7, 10, pp. 1121–1129.
56. **PALM, M.** Concepts derived from phase diagram studies for the strengthening of Fe–Al-based alloys. *Intermetallics*. 2005, Vol. 13, 12, pp. 1286–1295.
57. **SHAHVERDI, H.R., GHOMASHCHI, M.R., SHABESTARI, S., HEJAZI, J.** Microstructural analysis of interfacial reaction between molten aluminum and solid iron. *Journal of Materials Processing Technology*. 2002, Vol. 124, 3, pp. 345-352.
58. **COHRON, J. W., LIN, Y., ZEE, R. H., GEORGE, E. P.** Room-temperature mechanical behavior of Fe–Al - Effect of stoichiometry, environment and boron addition. *Acta Materialia*. 1998, Vol. 46, 17, pp. 6245-6256.
59. **BABU, S.S., MARTUKANITZ, R.P., PARKS, K.D., DAVID, S.A.** Toward prediction of microstructural evolution during laser surface alloying. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2002, Vol. 33, pp. 1189-1200.

60. MUDALI, U. K., BHUVANESWARAN, N., SHANKAR, P., RAJ, B. Corrosion behaviour of intermetallic aluminide coatings on nitrogen-containing austenitic stainless steels. *Corrosion Science*. 2004, Vol. 46, pp. 2867–2892.
61. BARNOUSH, A., VEHOFF, H. Recent developments in the study of hydrogen embrittlement - Hydrogen effect on dislocation nucleation. *Acta Materialia*. 2010, Vol. 58, 16, pp. 5274-85.
62. LIU, C. T., GEORGE, E. P., MAZIASZ, P. J., SCHNEIBEL, J. H. Recent advances in B2 iron aluminide alloys - Deformation, fracture and alloy design. *Materials Science and Engineering A*. 1998, Vol. 258, 1-2, pp. 84-98.
63. AGARWAL, A., BALASUBRAMANIAM, R. Role of surface passive films in the hydrogen embrittlement of iron aluminides. *Bull. Mater. Sci.* 1994, Vol. 19, 1, pp. 91-102.
64. MAZIASZ, P. J., ALEXANDER, D. J., WRIGHT, J. L. High strength, ductility, and impact toughness at room temperature in hot-extruded FeAl alloys. *Intermetallics*. 1997, Vol. 5, 7, pp. 547-562.
65. STOLOFF, N. S. Environmental embrittlement of iron aluminide. *Intermetallics*. 1994, Vol. 2, 2, pp. 75-87.
66. HOTAR, A., PALM, M. Oxidation resistance of Fe-25Al-2Ta (at.%) in air. *Intermetallics*. 2010, Vol. 18, 7, pp. 1390-1395.
67. BARNOUSH, A., DAKE, J., KHERADMAND, N., VEHOFF, H. Examination of hydrogen embrittlement in FeAl by means of in situ electrochemical micropillar compression and nanoindentation techniques. *Intermetallics*. 2010, Vol. 18, 7, pp. 1385-1389.
68. LIN, D., LI, D., LIU, Y. Superplasticity in large-grained FeAl-based intermetallic alloys. *Intermetallics*. 1998, Vol. 6, 4, pp. 243-256.
69. BYSTRZYCKI, J., VARIN, R. A. Environmental sensitivity and mechanical behavior of boron-doped Fe-45at.%Al intermetallic in the temperature range from 77 to 1000K. *Materials Science and Engineering A*. 1999, Vol. 270, 2, pp. 151-161.
70. CHAN, C. D. N., HUVIER, C., DINHUT, J. F. High temperature corrosion of some B2 iron aluminides. *Intermetallics*. 2001, Vol. 9, 9, pp. 817-826.
71. BALASUBRAMANIAM, R. Alloy development to minimize room temperature hydrogen embrittlement in iron aluminides. *J. Alloys Compd.* 1997, Vols. 253–254, pp. 148–151.
72. LIU, C. T., STRINGER, J., MUNDY, J. N., HORTON, L. L., ANGELINI, P. Ordered intermetallic alloys: an assessment. *Intermetallics*. 1997, Vol. 5, 8, pp. 579-596.
73. MORRIS, D. G., MUÑOZ-MORRIS, M. A., CHAO, J. Development of high strength, high ductility, and high creep resistant iron aluminide. *Intermetallics*. 2004, Vol. 12, pp. 821–826.
74. MORRIS, D. G. Possibilities for high-temperature strengthening in iron aluminides. *Intermetallics*. 1998, Vol. 6, pp. 753-758.
75. WANG, X., WOOD, J. V., SUI, Y. Formation of intermetallic compound in iron-aluminum alloys. *Journal of Shanghai University*. 1998, Vol. 2, 4, pp. 305-310.
76. SASTRY, D. H., PRASAD, Y. V. R. K., DEEVI, S. C. Influence of temperature and strain rate on the flow stress of an FeAl Alloy. *Materials Science and Engineering A*. 2001, Vol. 299, pp. 157–163.
77. FRACZKIEWICZ, A., GAY, A.-S., BISCONDI, M. On the boron effect in FeAl (B2) intermetallic alloys. *Materials Science and Engineering A*. 1998, Vol. 258, pp. 108-114.
78. DEEVI, S. C., SWINDEMAN, R. W. Yielding, hardening and creep behavior of iron aluminides. *Materials Science and Engineering A*. 1998, Vol. 258, pp. 203-210.
79. MORRIS, D. G., MUÑOZ-MORRIS, M. A. The influence of microstructure on the ductility of iron aluminides. *Intermetallics*. 1999, Vol. 7, pp. 1121-1129.



80. MORRIS, D. G., MUÑOZ-MORRIS, M. A.. Refinement of second phase dispersions in iron aluminide intermetallics by high-temperature severe plastic deformation. *Intermetallics*. 2012, Vol. 23, pp. 169-176.
81. JOHANSSON, P., UHRENIUS, B., WILSON, A., STAHLBERG, U. Processing, fabrication, and mechanical properties of Fe₃Al based PM alloys. *Powder Metallurgy*. 1996, Vol. 39, 1, pp. 53-58.
82. CEBULSKI, J., LALIK, S. Kinetics of corrosion on the intermetallic phase matrix FeAl in high temperature. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2013, Vol. 57, 1, pp. 7-14.
83. PINT, B. A., ZHANG, Y., HAYNES, J. A., WRIGHT, I. G. Extended alloy lifetimes through improved coating performance and reactive element optimization. *Proc. 20th. Annual Conf. Fossil Energy Materials, U. S. Department of Energy*. 2006.
84. AGARWAL, A., BALASUBRAMANIAM, R. Fracture characteristics of alloyed iron aluminides. *Practical Metallography*. 1996, Vol. 33, 9, pp. 453-466.
85. SENDEROWSKI, C., BOJAR, Z., WOLCZNSKI, W., PAWLOWSKI, A. Microstructure characterization of D-gun sprayed Fe–Al intermetallic coatings. *Intermetallics*. 2010, Vol. 18, 7, pp. 1405-1409.
86. SCHNEIBEL, J. H., RUHE, H., HEILMAIER, M., SAAGE, H., GONCHARENKO, M., LOBODA, P. Low cycle fatigue of Fe₃Al-based iron aluminide with and without Cr. *Intermetallics*. 2010, Vol. 18, 7, pp. 1369-1374.
87. KRATOCHVIL, P., VODICKOVA, V., HAKL, J., VLASAK, T., HANUS, P., PESICKA, J. High temperature mechanical properties of Fe₂₈Al₄Cr alloy with additives TiB₂ and Zr. *Intermetallics*. 2010, Vol. 18, 7, pp. 1365-1368.
88. DOBES, F., PESICKA, J., KRATOCHVIL, P. Creep of Fe–18Al–4Cr alloy with zirconium addition. *Intermetallics*. 2010, Vol. 18, 7, pp. 1353-1356.
89. SKOGLUND, H., WEDEL, M. K., KARLSSON, B. Processing of fine-grained mechanically alloyed FeAl. *Intermetallics*. 2004, Vol. 12, 7-9, pp. 977–983.
90. ZHANG, W. J., SUNDAR, R. S., DEEVI, S. C. Improvement of the creep resistance of FeAl-based alloys. *Intermetallics*. 2004, Vol. 12, 7-9, pp. 893–897.
91. MUÑOZ-MORRIS, M. A., GARCÍA-OCA, C., MORRIS, D. G. Microstructure and room temperature strength of Fe-40Al containing nanocrystalline oxide particles. *Acta Mater*. 2003, Vol. 51, 17, pp. 5187-5197.
92. MIGNONE, A., FRANGINI, S., LA-BARRERA, A., TASSA, O. High temperature corrosion of B2 iron aluminides. *Corros. Sci*. 1998, Vol. 40, 8, pp. 1331-1347.
93. SALAZAR, M., ALBITER, A., ROSAS, G., PÉREZ, R. Structural and mechanical properties of the AlFe intermetallic alloy with Li, Ce and Ni additions. *Mater. Sci. Eng. A*. 2003, Vol. 351, 1-2, pp. 154-159.
94. ABDOLAHI, B., SHAHVERDI, H. R. , TORKAMANY, M. J., EMAMI, M. Improvement of the corrosion behavior of low carbon steel by surface alloying. *Applied Surface Science*. 2011, Vol. 257, 23, pp. 9921–24.
95. SIMAS, P., SAN-JUAN, J., NÓ, M. L. High-temperature relaxation analysis in a fine-grain B2 FeAl intermetallic. *Intermetallics*. 2010, Vol. 18, 7, pp. 1348-1352.
96. WASILOWSKA, A., BARTSCH, M., STEIN, F., PALM, M., SZTWIERTNIA, K. Plastic deformation of Fe–Al polycrystals strengthened with Zr-containing Laves phases: I. Microstructure of undeformed materials. *Materials Science and Engineering A*. 2004, Vol. 380, 1–2, pp. 9–19.
97. WASILOWSKA, A., BARTSCH, M., STEIN, F., PALM, M., SZTWIERTNIA, K. Plastic deformation of Fe–Al polycrystals strengthened with Zr-containing Laves phases: Part II. Mechanical properties. *Materials Science and Engineering A*. 2004, Vol. 381, 1–2, pp. 1-15.

98. **MORRIS, D. G., MUÑOZ-MORRIS, M. A.** High creep strength, dispersion-strengthened iron aluminide prepared by multidirectional high-strain forging. *Acta Materialia*. 2010, Vol. 58, 18, pp. 6080–6089.
99. **GROSDIDIER, T., TIDU, A., LIAO, H.-L.** Nanocrystalline Fe-40Al coating processed by thermal spraying of milled powder. *Scr. Mater.* 2001, Vol. 44, 3, pp. 387-393.
100. **MURALIDHARAN, G., BLUE, C. A., SIKKA, V. K., DAHOTRE, N. B.** Surface modification of 4340 steel with iron aluminides using high-energy-density processes. *MS&T '04: Continuous Casting Fundamentals, Engineered Steel Surfaces, and Modeling and Computer Applications in Metal Casting, Shaping and Forming Processes*. 2004, Vol. 2.
101. **KRASNOWSKI, M., KULIK, T.** Nanocrystalline FeAl matrix composites reinforced with TiC obtained by hot-pressing consolidation of mechanically alloyed powders. *Intermetallics*. 2007, Vol. 15, 10, pp. 1377-1383.
102. **YANG, Y., BAKER, I.** The influence of vacancy concentration on the mechanical behavior of Fe-40Al. *Intermetallics*. 1998, Vol. 6, 3, pp. 167-175.
103. **KANG, B. S. J., CISLOIU, R.** Evaluation of fracture behavior of iron aluminides. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*. 2006, Vol. 45, pp. 25–40.
104. **FERREIRA, P. I., COUTP, A. A., DE PAOLA, J. C. C.** The effects of chromium addition and heat treatment on the microstructure and tensile properties of Fe-24Al (at. %). *Materials Science and Engineering A*. 1995, Vols. 192-193, pp. 165-169.
105. **HUANG, Y. D., YANG, W. Y., SUN, Z. Q.** Effect of the alloying element chromium on the room temperature ductility of Fe₃Al intermetallics. *Intermetallics*. 2001, Vol. 9, pp. 119-124.
106. **AGÜERO, A., MUELAS, R., PASTOR, A., OSGERBY, S.** Long exposure steam oxidation testing and mechanical properties of slurry aluminide coatings for steam turbine components. *Surface & Coatings Technology*. 2005, Vol. 200, pp. 1219-1224.
107. **AGÜERO, A., MUELAS, R., GUTIÉRREZ, M., VAN VULPER, R., OSGERBY, S., BANKS, J.P.** Cyclic oxidation and mechanical behaviour of slurry aluminide coatings for steam turbine components. *Surface & Coatings Technology*. 2005, Vol. 201, pp. 6253-6260.
108. **PINT, B.A., ZHANG, Y., WALKER, L. R., WRIGHT, I. G.** Long-term performance of aluminide coatings on Fe-base alloys. *Surface & Coatings Technology*. 2007, Vol. 202, 4-7, pp. 637-642.
109. **OPILA, E.** High temperature materials corrosion challenges for energy conversion technologies. *Electrochemical Society Interface*. 2013, Vol. 22, 4, pp. 69-73 .
110. **AGÜERO, A., GUTIÉRREZ, M., GONZÁLEZ, V.** Long term diffusion studies in Fe aluminide coatings deposited by slurry application on ferritic steel. *Defect and Diffusion Forum*. 2009, Vols. 289-292, pp. 243-251.
111. **AGÜERO, A., SPIRADEK, K., HOFINGER, S., GUTIÉRREZ, M., MUELAS, R.** Microstructural evolution of slurry Fe aluminide coatings during high temperature steam oxidation. *Materials Science Forum*. 2008, Vols. 595-598, pp. 251-259.
112. **LIU, Z., GAO, W., WANG, F.** Oxidation behaviour of FeAl intermetallic coatings produced by magnetron sputter deposition. *Scripta Materialia*. 1998, Vol. 39, 11, pp. 1497–1502.
113. **LANG, F., YU, Z., GEDEVANISHVILI, S., DEEVIC, S. C., NARITA, T.** Isothermal oxidation behavior of a sheet alloy of Fe-40at.%Al at temperatures between 1073 and 1473 K. *Intermetallics*. 2003, Vol. 11, 7, pp. 697–705.
114. **LANG, F., YU, Z., GEDEVANISHVILI, S., DEEVIC, S. C., HAYASHI, S., NARITA, T.** Corrosion behavior of Fe-40Al sheet in N₂-11.2O₂-7.5CO₂ atmospheres with various SO₂ contents at 1273 K. *Intermetallics*. 2003, Vol. 11, 2, pp. 135–141.
115. **SCHNEIBEL, J. H. , RÜHEA, H., HEILMAIER, M., SAAGE, H., GONCHARENKO, M., LOBODA, P.** Low cycle fatigue of Fe₃Al-based iron aluminide with and without Cr. *Intermetallics*. 2010, Vol. 18, 7, pp. 1375-1378.



116. **TORTORELLI, P. F., NATESAN, K.** Critical factors affecting the high-temperature corrosion performance of iron aluminides. *Mater. Sci. Eng. A*. 1998, Vol. 258, 1-2, pp. 115-125.
117. **SZCZUCKA, B., FORMANEK, B., HERNAS, A.** Growth of corrosion products on thermally sprayed coatings with intermetallic phases in aggressive environments. *J. Mater. Process. Technol.* 2005, Vols. 164-165, pp. 930-934.
118. **NATESAN, K.** Corrosion performance of iron aluminides in mixed-oxidant environments. *Mater. Sci. Eng. A*. 1998, Vol. 258, 1-2, pp. 126-134.
119. **CHANG, Y.-Y., TSAUR, C.-C., ROCK, J. C.** Microstructure studies of an aluminide coating on 9Cr-1Mo steel during high temperature oxidation. *Surface & Coatings Technology*. 2006, Vol. 200, pp. 6588-6593.
120. **GODLEWSKA, E.** Effect of molybdenum on high-temperature corrosion of Fe-Al intermetallics. *Intermetallics*. 2006, Vol. 14, pp. 280-286.
121. **HAN, G., CHO, W. D.** High-temperature corrosion of Fe₃Al in 1% Cl₂-Ar. *Oxidation of Metals*. 2002, Vol. 58, 3-4, pp. 391-413.
122. **KIM, I., CHO, W. D.** High-temperature corrosion of Fe₃Al in chlorine-containing environments. *Materials Science and Engineering A*. 1999, Vol. 264, pp. 269-278.
123. **MARTÍNEZ, M., VIGUIER, B., MAUGIS, P., LACAZE, J.** Relation between composition, microstructure and oxidation in iron aluminides. *Intermetallics*. 2006, Vol. 14, pp. 1214-1220.
124. **ARABI-JESHVAGHANI, R., EMAMI, M., SHAFIEE, O., SHAHVERDI, H.R.** Study on formation and characterization of iron aluminide coatings on 9Cr-1Mo steel substrate. *Surface & Coatings Technology*. 2014, Vol. 240, 365-372.
125. **LÓPEZ, M. F., ESCUDERO, M. L.** Corrosion behaviour of FeAl-type intermetallic compounds. *Electrochimica Acta*. 1998, Vol. 43, 7, pp. 671-678.
126. **XU, C.-H., GAO, W., HE, Y.-D.** High temperature oxidation behaviour of FeAl intermetallics - Oxide scales formed in ambient atmosphere. *Scripta Materialia*. 2000, Vol. 42, pp. 975-980.
127. **XU, C.-H., GAO, W., LI, S.** Oxidation behaviour of FeAl intermetallics - The effect of Y on the scale spallation. *Corrosion Science*. 2001, Vol. 43, pp. 671-688.
128. **CEBULSKI, J., MICHALIK, R., LALIK, S.** Heat treatment influence on corrosion resistance of Fe₃Al intermetallic phase based alloy. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. Vol. 18, 1-2, PP. 59-62.
129. **GUILEMANY, J. M., LIMA, C. R. C., CINCA, N., MIGUEL, J. R.** Studies of Fe-40Al coatings obtained by high velocity oxy-fuel. *Surf. Coat. Technol.* 2006, Vol. 201, 5, pp. 2072-2079.
130. **WANG, H.-T., LI, C.-J., YANG, G.-J., LI, C.-X., ZHANG, Q., LI, W.-Y.** Microstructural characterization of cold-sprayed nanostructured FeAl intermetallic compound coating and its ball-milled feedstock powders. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2007, Vol. 16, 5-6, pp. 669-676.
131. **LANG, F., YU, Z., GEDEVANISHVILI, S., DEEVIC, S. C., NARITA, T.** Cyclic oxidation behavior of Fe-40Al sheet. *Intermetallics*. 2004, Vol. 12, 4, pp. 451-458.
132. **XU, C. H., GAO, W., GONG, H.** Oxidation behaviour of FeAl intermetallics. The effects of Y and/or Zr on isothermal oxidation kinetics. *Intermetallics*. 2000, Vol. 8, 7, pp. 769-779.
133. **ZHANG, Y., PINT, B.A., COOLEY, K.M., HAYNES, J.A.** Effect of nitrogen on the formation and oxidation behavior of iron aluminide coatings. *Surface & Coatings Technology*. 2005, Vol. 200, 5-6, pp. 1231-35.
134. **XU, C.-H., GAO, W., HYLAND, M., GONG, H.** Characterization of high temperature corrosion products on FeAl intermetallics by XPS. *Corrosion Science*. 2001, Vol. 43, pp. 1891-1903.
135. **WEI, S., XU, B., WANG, H., JIN, G., LU, H.** Comparison on corrosion-resistance performance of electro-thermal explosion plasma spraying FeAl-based coatings. *Surface & Coatings Technology*. 2007, Vol. 201, 9-11, pp. 5294-5297.



136. YANG, G.-J., WANG, H.-T., LI, C.-J., LI, C.-X. Effect of annealing on the microstructure and erosion performance of cold-sprayed FeAl intermetallic coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2011, Vol. 205, 23-24, pp. 5502–5509.
137. SHEN, P. Z., HE, Y. H., GAO, H. Y., ZOU, J., XU, N. P., JIANG, Y., HUANG, B. Y., LIU, C. T. Development of a new graded-porosity FeAl alloy by elemental reactive synthesis. *Desalination.* 2009, Vol. 249, pp. 29–33.
138. DEEVI, S. C., SIKKA, V. K. Nickel and iron aluminides - An overview on properties, processing, and application. *Intermetallics.* 1996, Vol. 4, pp. 357-375.
139. XIAO, C., CHEN, W. Sulfidation resistance of CeO₂-modified FeAl coatings at 700°C. *Surface & Coatings Technology.* 2006, Vol. 201, 6, pp. 3625–3632.
140. LANG, F., YU, Z., GEDEVANISHVILI, S., DEEVIC, S. C., HAYASHI, S., NARITA, T. Sulfidation behavior of Fe-40Al sheet in H₂-H₂S mixtures at high temperatures. *Intermetallics.* 2004, Vol. 12, 4, pp. 469–475.
141. ARTZ, E., BEHR, R., GOHRING, E., GRAHLE, P., MASON, R. P. Dispersion strengthening of intermetallics. *Materials Science and Engineering A.* 1997, Vols. 234-236, pp. 22-29.
142. LUER, K. R., DUPONT, J. N., MARDER, A. R. High-temperature sulfidation of Fe₃Al thermal spray coatings at 600 degree C. *Corrosion.* 2000, Vol. 56, 2, pp. 189-198.
143. BANOVIC, S. W., DUPONT, J. N., MARDER, A. R. The effect of aluminum content on the corrosion behavior of Fe-Al alloys in reducing environments at 700 °C. *Metall. Mater. Trans. A.* 2000, Vol. 31, 7, pp. 1805-1917.
144. RODRÍGUEZ-DÍAZ, R. A., URUCHURTU-CHAVARÍN, J., PORCAYO-CALDERÓN, J., LÓPEZ-OGLESBY, J. M. Hot corrosion behavior of FeAl intermetallic compound modified with Ti, and Cr in molten salt mixture KCl-ZnCl₂. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013, Vol. 8, pp. 7257 - 7273.
145. PILLAI, S. R., SHANKAR, P., SUBBA-RAO, R. V., SIVAI-BARASI, N., KUMARAVEL, S. Diffusion annealing and laser surface alloying with aluminium to enhance corrosion resistance of carbon steels. *Materials Science and Technology.* 2001, Vol. 12, 10, pp. 1249-1252.
146. TORTORELLI, P. F., BISHOP, P. S. Influence of compositional modifications on the corrosion of iron aluminides by molten nitrate salts. *Oak Ridge National Laboratory Report - ORNL-RTM-11598.* 1991.
147. AMAYA, M., M.A. ESPINOSA-MEDINA, M. A., PORCAYO-CALDERON, J., MARTÍNEZ, L. High temperature corrosion performance of FeAl intermetallic alloys in molten salts. *Materials Science and Engineering A.* 2003, Vol. 349, 1–2, pp. 12–19.
148. GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, J. G., LUNA-RAMÍREZ, A., SALAZAR, M., PORCAYO-CALDERÓN, J., ROSAS, G., MARTÍNEZ-VILLAFañE, A. Molten salt corrosion resistance of FeAl alloy with additions of Li, Ce and Ni. *Materials Science and Engineering A.* 2005, Vol. 399, 1-2, pp. 344–350.
149. MONTEALEGRE, M. A., GONZÁLEZ-CARRASCO J. L. Influence of the yttria content on the oxidation behaviour of the intermetallic Fe₄₀Al Alloy. *Intermetallics.* 2003, Vol. 11, pp. 169–175.
150. TOKEL, Z., VIEFHAUS, H., GRABKE, H. J. Initial stages of oxidation of a 9CrMoV-steel role of segregation. *Applied Surface Science.* 2000, Vol. 165, 1, pp. 23–33.
151. WANG, F. The effect of nanocrystallization on the selective oxidation and adhesion of Al₂O₃ scales. *Oxid. Met.* 1997, Vol. 48, 3-4, pp. 215-224.
152. PINT, B. A., WALKER, L. R., WRIGHT, I. G. Characterization of the breakaway Al content in alumina-forming alloys. *Materials at high temperatures.* 2004, Vol. 21, 3, pp. 175–185.
153. LYSZKOWSI, R., BYSTRZYCKIM, J., PIOCINSKI, T. Processing maps for hot working of FeAl-based alloy. *Intermetallics.* 2010, Vol. 18, 7, pp. 1344–1347.

154. **PINT, B. A., LEIBOWITZ, J., DE-VAN, J. H.** The effect of an oxide dispersion on the critical Al content in Fe-Al alloys. *Oxidation of Metals*. 1999, Vol. 51, 1, pp. 181–197.
155. **HANUS, P., BARTSCH, E., PALMA, M., KREIN, R., BAUER-PARTENHEIMER, K., JANSCHKEK, P.** Mechanical properties of a forged Fe–25Al–2Ta steam turbine blade. *Intermetallics*. 2010, Vol. 18, 7, pp. 1379–1384.
156. **PALDEY, S., DEEVI, S. C.** Cathodic arc deposited FeAl coatings: properties and oxidation characteristics. *Mater. Sci. Eng. A*. 2003, Vol. 355, 1-2, pp. 208–215.
157. **MASAHASHI, N., WATANABE, S., NOMURA, N., SEMBOSHI, S., HANADA, S.** Laminates based on an iron aluminide intermetallic alloy and a CrMo steel. *Intermetallics*. 2005, Vol. 13, 7, pp. 717–726.
158. **GAO, W., LI, Z., WU, Z., LI, S., HE, Y.** Oxidation behavior of Ni₃Al and FeAl intermetallics under low oxygen partial pressures. *Intermetallics*. 2002, Vol. 10, 3, pp. 263–270.
159. **KRUKOVSKIY, P., METEL, M., AGÜERO, A., MUELAS, R., KOLARIK, V.** Diffusion and lifetime modeling for slurry aluminide coating on P92 at 650° C with a computational and experimental approach. *Materials and Corrosion*. 2016, Vol. 67, 12, pp. 1245–1350.
160. **STREHL, G., BEAVEN, P., LESAGE, B., BORCHARDT, G.** Two calculations concerning the critical aluminium content in Fe₂₀Cr₅Al alloys. *Materiales and Corrosion*. 2005, Vol. 56, 11, pp. 778–784.
161. **PILLAI, S. R., BARASI, N. S., KHATAK, H. S.** Behavior of oxide scale on 9Cr–1Mo steel under varying external stresses. *Oxidation of Metals*. 2000, Vol. 53, 1-2, pp. 193–220.
162. **KOBAYASHI, S., YAKOU, T.** Control of intermetallic compound layers at interface between steel and aluminum by diffusion-treatment. *Materials Science and Engineering A*. 2002, Vol. 338, 1-2, p. 44–53.
163. **AKDENIZ, M. V., MEKHRABOV, A. O.** The effect of substitutional impurities on the evolution of Fe-Al Diffusion Layer. *Acta Materialia*. 1998, Vol. 46, 4, pp. 1185–1192.
164. **TIWARI, G. P., MEHROTRA, R.S.** Kirkendall effect and mechanism of self-diffusion in B2 intermetallic compounds. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2012, Vol. 43, pp. 3654–3662.
165. **NAKAMURA, R., TAKASAWA, K., YAMAZAKIM, Y., IJIMA, Y.** Single-phase interdiffusion in the B2 type intermetallic compounds NiAl, CoAl and FeAl. *Intermetallics*. 2002, Vol. 10, pp. 195–204.
166. **SALAMON, M., FUKS, D., MEHRER, H.** Interdiffusion and Al self-diffusion in iron-aluminides. *Defect and Diffusion Forum*. 2005, Vols. 237–240, pp. 444–449.
167. **REDDY, B. V., DEEVI, S. C.** Thermophysical properties of FeAl (Fe-40 at. % Al). *Intermetallics*. 2000, Vol. 8, pp. 1369–1376.
168. **SARKAR, S., RAJ, P. M., CHAKRABORTY, S., PHANIKUMAR, G., CHATTOPADHYAY, K., DUTTA, P.** Transport phenomena in laser surface alloying. *Journal of Materials Science*. 2003, Vol. 38, pp. 155–164.
169. **RAJ, P. M., SARKAR, S., CHAKRABORTY, S., PHANIKUMAR, G., DUTTA, P., CHATTOPADHYAY, K.** Modelling of transport phenomena in laser surface alloying with distributed species mass source. *International Journal of Heat and Fluid Flow*. 2002, Vol. 23, pp. 298–307.
170. **SHISHKOVSKIY, I., MISSEMER, F., KAKOVKINA, N., SMUROV, I.** Intermetallics synthesis in the Fe–Al system via layer by layer 3D laser cladding. *Crystals*. 2013, Vol. 3, pp. 517–529.
171. **PANG, L., KUMAR, K. S.** Effect of heat treatment on the microstructure of an Fe-40Al-0.7C-0.5B alloy. *Materials Science and Engineering A*. 1998, Vol. 258, 1-2, pp. 161–166.
172. **TEMIZEL, G., OZENBAS, M.** Intermetallic phase formation at Fe-Al film interfaces. *Turkish Journal of Engineering & Environmental Science*. 2007, Vol. 31, pp. 71–78.



173. MENGUCCI, P., MAJNI, G., DI-CRISTOFORO, A., CHECCHETTO, R. MIOTELLO, A., TOSELLO, C., PRINCIPI, G. Structural evolution of Fe–Al multilayers submitted to thermal annealing. *Thin Solid Films*. 2003, Vol. 433, 1-2, pp. 205–210.
174. CHENG, W.-J., CHANG, Y.-Y., WANG, C.-J. Observation of high-temperature phase transformation in the using EBSD. *Surface & Coatings Technology* . 2008, Vol. 203, pp. 401–406.
175. ZHU, X., YAO, Z., GU, X., CONG, W., ZHANG, P. Microstructure and corrosion resistance of Fe-Al intermetallic coating on 45 steel synthesized by double glow plasma surface alloying technology. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2009, Vol. 6, 1-2, pp.20 - 39.
176. TRICARICO, L., SPINA, R. Mechanical strength of FeAl structural transition joints subject to thermal loading. *International Scientific Journal*. 2009, Vol. 37, 2, pp. 85-93.
177. BADARUDDIN, M., SUPRIADIA, H. Improvement of the high temperature oxidation of 1.10Cr-1.10Cr 0.25Mo steel at 850 °C by hot-dip Al coating. *Procedia Engineering*. 2012, Vol. 50, pp. 640 – 648.
178. AGUDO, L., EYEDI, D., SCHMARANZER, C. H., ARENHOLZ, E., JANK, N., BRUCKNER, J., PYZALLA, A. R. Intermetallic Fe-x--Al-y phases in a steel Al-alloy fusion weld. *J. Mater. Sci.* . 2007, Vol. 42, pp. 4205–4214.
179. BOUCHE, K., BARBIER, F., COULET, A. Intermetallic compound layer growth between solid iron and molten aluminium. *Materials Science and Engineering A*. 1998, Vol. 249, 1-2, pp. 167–175.
180. CHENG, W.-J., WANG, C.-J. Effect of chromium on the formation of intermetallic phases in hot-dipped aluminide Cr–Mo steels. *Applied Surface Science* . 2013, Vol. 277, pp. 139– 145.
181. BOUAYAD, A., GEROMETTA C., BELKEBIR, A., AMBARI, A. Kinetic interactions between solid iron and molten aluminium . *Materials Science and Engineering A*. 2003, Vol. 363, pp. 53–61.
182. GLASBRENNER, H., WEDEMEYER, O. Comparison of hot dip aluminised F82H-mod. steel after diferent subsequent heat treatments. *Journal of Nuclear Materials*. 1998, Vol. 257, 3, pp. 274-281.
183. STETSON, A. R., BRETNALL, W. D., MUTASIN, Z., HSU, L. L. Corrosion resistant seal coat composition and methos of forming. *US-005279650A*. 1994.
184. PÉREZ, F. J., HIERRO, M. P., PEDRAZA, F., GÓMEZ, C., CARPINTERO, M.C. Aluminizing and chromizing bed treatment by CVD in a fluidized bed reactor on austenitic stainless steels. *Surface and Coatings Technology*. 1999, Vols. 120–121, pp. 151–157.
185. PÉREZ, F. J., HIERRO, M. P., PEDRAZA, F., CARPINTERO, M.C., GÓMEZ, C. Chromising of stainless steels by the use of CVD-FBR technology. *Surface and Coatings Technology*. 2004, Vol. 184, pp. 47-54.
186. PEDRAZA, F., GÓMEZ, C., CARPINTERO, M.C., HIERRO, M. P., PÉREZ, F. J.,. On the aluminisation of stainless steel by CVD in fluidised beds. *Surface and Coatings Technology*. 2005, Vol. 190, pp. 223-230.
187. SÁNCHEZ, L., BOLÍVAR, F. J., HIERRO, M. P., PÉREZ, F. J. Effect of Ce and La additions in low temperature aluminization process by CVD–FBR on 12%Cr ferritic-martensitic steel and behaviour in steam oxidation. *Corrosion Science*. 2008, Vol. 5, pp. 2318–2326.
188. BROSSARD, J. M., HIERRO, M. P., TRILLEROS, J. A., CARPINTERO, M. C., SANCHÉZ, L., BOLÍVAR, PÉREZ, F. J. Heat treatment of codeposited aluminium–silicon coatings on ferritic steels by CVD-FBR technology. *Surface & Coatings Technology*. 2007, Vol. 201, pp. 5743–5750.
189. PÉREZ, F. J., HIERRO, M. P., TRILLEROS, J. A., CARPINTERO, M. C., SÁNCHEZ, L. S., BOLÍVAR, F. J. Aluminum and aluminum-silicon coatings on ferritic steels by CVD-FBR technology. *Materials Chemistry and Physics*. 2006, Vol. 97, pp. 50–58.
190. PÉREZ, F. J., HIERRO, M. P., TRILLEROS, J. A., CARPINTERO, M. C., SÁNCHEZ, L., BROSSARD, J. M., BOLÍVAR, F. J. Iron aluminide coatings on ferritic steels by CVD-FBR technology. *Intermetallics*. 2006, Vol. 14, pp. 811–817.

191. SÁNCHEZ, L., BOLÍVAR, F. J., HIERRO, M. P., TRILLEROS, J. A., PÉREZ, F. J. Effects of reactive gaseous mixture and time on the growth rate and composition of aluminium diffusion coatings by CVD-FBR on 12Cr-ferritic steel. *Surface & Coatings Technology*. 2007, Vol. 201, pp. 7626–7634.
192. SANJURJO, A., LAU, K., WOOD, B. Chemical vapor deposition in fluidized bed reactors. *Surface and Coatings Technology*. 1992, Vols. 54-55, pp. 219-223.
193. PINT, B. A., ZHANG, Y., TORTORELLI, P., HAYNES, J. A., WRIGHT, I. G. Defining failure criteria for extended lifetime metallic coatings. *Fossil Energy Program Annual Progress Report -US DOE - ORNL/TM-2002/122*. 2002.
194. KARCZEWSKI, K., JOZWIAK, S., CHOJNACKI, M., BOJAR, Z. The influence of different additives on the kinetics of self-propagating high-temperature synthesis during the sintering process of Fe and Al elemental powders. *Intermetallics*. 2010, Vol. 18, 7, pp. 1401-1404.
195. TONGSRI, R., DASHWOOD, R., MCSHANE, H. Microstructure and solidification of Al-Fe-(V, Si) alloy powders. *Science Asia*. 2004, Vol. 30, pp. 33-41.
196. KEMPEN, K., THUIS, L., VRANCKEN, B., BULS, S., VAN HUMBEECK, J., KRUTH, J.-P. Producing crack-free, high density M2 HSS parts by selective laser melting- preheating the base plate. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*. 2013, Vol. 12, 6, pp. 131-139.
197. SONG, S., DONG, S., CODDET, P., LIAO, H., CODDET, C. Fabrication and microstructure characterization of selective laser-melted FeAl intermetallic parts. *Surface & Coatings Technology*. 2012, Vol. 206, pp. 4704–4709.
198. TOMIDA, S., NAKATA, K. Fe–Al composite layers on aluminum alloy formed by laser surface alloying with iron powder. *Surface and Coatings Technology*. 2003, Vols. 174-175, pp. 559–563.
199. XIANG, Z. D., DATTA, P. K. Pack aluminisation of low alloy steels at temperatures below 700° C. *Surface and Coatings Technology*. 2004, Vol. 184, 1, pp. 108–115.
200. MADANIPOUR, H., SOLTANIEH, M., NAYEBPASHAEE, N. Investigation of the formation of Al, Fe, N intermetallic phases during Al pack cementation followed by plasma nitriding on plain carbon steel. *Materials and Design*. 2013, Vol. 51, pp. 43–50.
201. PHANIKUMAR, G., BASU, B., CHAKRABORTY, S., CHATTOPADHYAY, K., DUTTA, P., MUJUMDER, J. Laser surface alloying of aluminum on iron substrate - Experiments and numerical simulation. *Proceedings of Euromat 1999, European Congress on Advanced Materials and Processes*. 1999, pp. 425-430.
202. GODLEWSKA, E., SZCZEPANIK, S., MANIA, R., KRAWIARZ, J., KOZINSKI, S. FeAl materials from intermetallic powders. *Intermetallics*. 2003, Vol. 11, 4, pp. 307–312.
203. DUTTA, R. S., MAJUMDAR, S., LAIK, A., SINGH, K., KULKARNI, U. D., SHARMA, I. G., DEY, G. K. Formation and characterization of aluminide coatings on alloy 800 substrate. *Surface and Coatings Technology*. 2011, Vol. 205, 19, pp. 4720–4725.
204. HOUNGNIU, C., CHEVALIER, S., LARPIN, J. P. High-temperature-oxidation behavior of iron–aluminide diffusion coatings. *Oxid. Met.* 2006, Vol. 65, 5-6, pp. 409–438.
205. CINCA, N., GULEMANY, J. M. Thermal spraying of transition metal aluminides: An overview. *Intermetallics*. 2012, Vol. 24, pp. 60-72.
206. JI, G., ELKEDIMC, O., GROSDIDIER, T. Deposition and corrosion resistance of HVOF sprayed nanocrystalline iron aluminide coatings. *Surface & Coatings Technology*. 2005, Vol. 190, pp. 406–416.
207. BLACKFORD, J. R., BUCKLEY, R. A., JONES, H., SELLARS, C. M., MACCARTNEY, D. G., HORLOCK, A. J. Spray deposition of an iron aluminide. *J. Mater. Sci.* 1998, Vol. 33, 17, pp. 4417-4421.
208. SHARMA, G., AWASTHI, R., CHANDRA K. A facile route to produce Fe-Al intermetallic coatings by laser surface alloying. *Intermetallics*. 2010, Vol. 18, 11, pp. 2124-2127.

209. **CORDIER-ROBERT, C., GROSIDIER, T., JI, G., FOCT, J.** Mössbauer and X-ray diffraction characterization of Fe₆₀Al₄₀ coatings prepared by thermal spraying. *Hyperfine Interact.* 2006, Vol. 168, pp. 951-957.
210. **MUSALEK, R., KOVARIK, O., SKIBA, T., HAUSILD, P., KARLIK, M., COLMENARES-ANGULO, J.** Fatigue properties of Fe-Al intermetallic coatings prepared by plasma spraying. *Intermetallics.* 2010, Vol. 18, 7, pp. 1415-1418.
211. **SKIBA, T., HAUSILD, P., KARLIK, M., VANMEENSEL, K., VLEUGELS, J.** Mechanical properties of spark plasma sintered FeAl intermetallics. *Intermetallics.* 2010, Vol. 18, 7, pp. 1410-1414.
212. **FAN, P., RIDDLE, E., FANG, Z. Z., SOHN, H. Y.** Iron aluminide coatings by an in-situ reaction process. *Surface & Coatings Technology.* 2008, Vol. 202, 24, pp. 6090-6094.
213. **STONNER, T., HANZEL, D., BARETZKY, B., LIEB, K.-L., SHAAF, P.** Characterization and oxidation of magnetron sputtered Fe-Al intermetallic alloys. *Hyperfine Interactions.* 1998, Vol. 112, 1-4, pp. 155-160.
214. **TRICARICO, L., SPINA, R.** Experimental investigation of laser beam welding of explosion-welded steel/aluminum structural transition joints. *Materials Design.* 2010, Vol. 31, pp. 1981-1992.
215. **YAN, S., HONG, Z., WATANABE, T., JINGGUO, T.** CW/PW dual-beam YAG laser welding of steel/aluminum alloy sheets. *Optics and Lasers in Engineering.* 2010, Vol. 48, pp. 732-736.
216. **SIERRA, G., PEYREB, P., DESCHAUX-BEAUME, F., STUART, D., FRAS, G.** Steel to aluminium key-hole laser welding. *Materials Science and Engineering A.* 2007, Vol. 447, pp. 197-208.
217. **PALEOCRASSAS, A. G., TU, J. F.** Inherent instability investigation for low speed laser welding of aluminum using a single-mode fiber laser. *Journal of Materials Processing Technology.* 2010, Vol. 210, pp. 1411-1418.
218. **ZHANG, Z., LI, X., DONG, H.** Plasma-nitriding and characterization of FeAl₄₀ iron aluminide. *Acta Materialia.* 2015, Vol. 86, pp. 341-351.
219. **MAJUMDAR, J. D., MANNA, I.** Laser processing of materials. *Sadhana.* 2003, Vol. 28, 3-4, pp. 495-562.
220. **La-HOZ, R.** Tratamiento Superficial por Láser. [aut. libro] J. A., JORDANA-RÍOS, R., CASTRO-CORELLA, M., CASALS-BUSTOS, J. M. PUÉRTOLAS-RÁFALES. *Tecnología de Superficies en Materiales.* Síntesis, 2010.
221. **NOWAKOWSKI, K.** *Laser Induced Surface Modification of Aluminium Alloys.* Worcester Polytechnic Institute, 2004.
222. **KANNATEY-ASIBU, E.** *Principles of Laser Materials Processing.* John Wiley & Sons, 2009.
223. **STEEN, W. M.** *Laser Material Processing.* Springer, 2010.
224. **BAÜERLER, D.** *Laser Processing and Chemistry.* Springer, 2011.
225. **SCHAAFF, P.** *Laser Processing of Materials: Fundamentals, Applications and Developments.* Springer, 2010.
226. **BROWN, M. S.** *Laser Precision Microfabrication - Chap. 4 - Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification.* s.l. : Springer, 2010. Series in Materials Science vol. 135, pp 91-120.
227. **NAEEM, M.** Heat-treatment with lasers. *Heat Treating Progress - ASM.* 2005, pp. 47-51.
228. **STEEN, W., WATKINS, K.** Coating by laser surface treatment. *Journal de Physique IV.* 1993, Vol. 3, 9, pp. 581-590.
229. **DAHOTRE, N. B.** *Lasers in Surface Engineering.* ASM International, 2002. Surface Engineering Series Volume 1.

230. **VOLLERTSEN, F., PARTES, K., MEIJER, J.** State of the art of laser hardening and cladding. *Proceedings of the Third International WLT-Conference on Lasers in Manufacturing*. 2005.
231. **YASA, E., KRUTH, J.-P.** Microstructural investigation of selective laser melting 316L stainless steel parts exposed to laser re-melting. *Procedia Engineering*. 2011, Vol. 19, pp. 389 – 395.
232. **XU, W. L., YUE, T. M., MAN, H. C.** NdYAG laser surface melting of aluminium alloy 6013 for improving pitting corrosion fatigue resistance. *Journal of Materials Science*. 2008, Vol. 43, pp. 942–951.
233. **YUE, T. M., YANA, L. J., CHANA, C. P., DONGA, C. F., MANA, H. C., PANG, G. K. H.** Excimer laser surface treatment of aluminum alloy AA7075 to improve corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*. 2004, Vol. 179, pp. 158–164.
234. **VIEJO, F., COY, A. E., GARCÍA-GARCÍA, F. J., LIU, Z., SKELDON, O., THOMPSON, G. E.** Relationship between microstructure and corrosion performance of AA2050-T8 aluminium alloy after excimer laser surface melting. *Corrosion Science*. 2010, Vol. 52, pp. 2179–2187.
235. **PARIONA, M. M., TELEGINSKI, V., DOS-SANTOS, K., DOS-SANTOS, E. L. R., CAMARGO-DE-LIMA, A. A.-O., RIVA, R.** AFM study of the effects of laser surface remelting on the morphology of Al–Fe aerospace alloys. *Materials Characterization*. 2012, Vol. 74, pp. 64–76.
236. **VEREZUB, O., KALAZI, Z., BUZA, G., VEREZUB, N. V., KAPTAY, G.** Classification of laser beam induced surface engineering technologies and in situ synthesis of steel matrix surface nanocomposites. *Surface Engineering*. Vol. 27, 6, pp. 428-435.
237. **SHAO, T. M., LIN, X. C., ZHOU, M.** Absorption of some powder materials to YAG laser. *Science in China A*. 2001, Vol. 44, pp. 489-494.
238. **JEEVANANDAM, P., MULUKUTLA, R. S., PHILLIS, M., CHAUDHURI, S., ERICKSON, L. E., KLABUNDE, K. J.** Near infrared reflectance properties of metal oxide nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*. 2007, Vol. 111, pp. 1912-1918.
239. **BERGSTRÖM, D.** *The absorption of laser light by rough metal surfaces*. Luleå University of Technology, 2008.
240. **RUBENCHIK, A. M., WU, S. S. Q., KANZ, V. K., LEBLANC, M. M., LOWDERMILK, W. H.** Temperature-dependent 780-nm laser absorption by engineering grade aluminum, titanium, and steel alloy surfaces. *Optical Engineering*. 2014, Vol. 53, 12, pp. 122506/1-8.
241. **BYSAKH, S., MITRA, S. K., PHANIKUMAR, G., MAZUMDER, J., DUTTA, P., CHATTOPADHYAY, K.** Characterization of microstructure in laser-surface-alloyed layers of aluminum on nickel. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2003, Vol. 34, pp. 2621-2631.
242. **GUPTA, A. K., GALUN, R., PHANIKUMAR, G.** Microstructure evolution during laser surface cladding and remelting of Al-10wt%Bi-10wt%Cu. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2007, Vol. 60, 2-3, pp. 299-302.
243. **ANSARI, M., SOHI, M. H., SOLTANI, R., TORKAMANY, M. J.** Laser surface alloying of aluminum with chromium powder by pulsed Nd:YAG laser. *Iran International Aluminum Conference (IIAC2014)*. 2014.
244. **PHANIKUMAR, G., DUTTA, P., GALUN, R., CHATTOPADHYAY, K.** Microstructural evolution during remelting of laser surface alloyed hyper-monotectic Al–Bi. *Materials Science and Engineering A*. 2004, Vol. 371, pp. 91–102.
245. **ANSARI, M., SOHI, M. H., SOLTANI, R., TORKAMANY, M. J.** Effect of pulsed Nd:YAG laser re-melting on chromium surface alloyed AA6061-T6 aluminum. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2016, Vol. 83, 1, pp. 285–291.
246. **D'AMATO, C., BETTS, J. C., BUHAGIAR, J.** Laser surface alloying of an A356 aluminium alloy using nickel and Ni-Ti-C A corrosion study. *Surface & Coatings Technology*. 2014, Vol. 244, pp. 194–202.
247. **RATHOD, M. J., KUTSUNA, M.** Joining of aluminum alloy 5052 and low-carbon steel by laser roll welding. *Welding Journal*. 2004, Vol. 83, 1, pp. 16s-26s.



248. **TORKAMANY, M. J., TAHAMTAN, S., SABBAGHZADEH, J.** Dissimilar welding of carbon steel to 5754 aluminum alloy by Nd-YAG pulsed laser. *Materials and Design*. 2010, Vol. 31, pp. 458–465.
249. **CHEN, C. M., KOVACEVIC, R.** Joining of Al 6061 alloy to AISI 1018 steel by combined effects of fusion and solid state welding. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*. 2004, Vol. 44, pp. 197–208.
250. **WECKMAN, D. C., KERR, H. W., LIU, J. T.** The effects of process variables on pulsed Nd-YAG laser spot welds - Part II. AA 1100 Aluminum and comparison to AISI 409 stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1997, Vol. 28, pp. 687-700.
251. **DING, J., LI, F., QU, F., PEYRE, P., FABBRO, R.** Investigations on laser brazing AA6056 Al alloy to XC18 low-carbon steel. *Chinese Optics Letters*. 2005, Vol. 3, pp. 458–465.
252. **RICHTER, K., BOSTANJOGLO, G., DOMMASCHK, R., MAYRHOFER, R., PÄTHE, D., WEBER, H.** Comparative study of aluminum and steel welding with CW and repetitively Q-switched Nd:YAG lasers. *Proceedings of SPIE, the International Society for Optical Engineering*. 1996, Vol. 2789, pp. 12-20.
253. **ASSUNCAO, E., GANGULY, S., YAPP, D., WILLIAMS, S.** Conduction mode - Broadening the range of applications for laser welding. *Proceedings of 63rd Annual Assembly & International Conference of the International Institute of Welding*. 2010, pp. 705-709.
254. **LIPPOLD, J. C.** Solidification behavior and cracking susceptibility of pulsed-laser welds in austenitic stainless steels. *Welding Research Supplement*. 1994, pp. 129s-139s.
255. **DAVID, S. A., HORTON, J. A., McKAMEY, C. G., ZACHARIA, T., REED, R. W.** Weldability of iron aluminides. *Welding Research Supplement*, 372-s. 1989, pp. 372s-381s.
256. **ZHU, L.-N., XU, B.-S., WANG, H.-D., WANG, C.-B.** Microstructure and nanoindentation measurement of residual stress in Fe-based coating by laser cladding. *J. Mater. Sci.* 2012, Vol. 47, 5, pp. 2122–2126.
257. **GU, H.** *Influences of Energy Density on Porosity and Microstructure of Selective Laser Melted 17-4PH Stainless Steel*. Universidad de Texas, 2013. Solid Freeform Fabrication Proceedings.
258. **WONG, T. T.** The surface character and substructure of aluminium alloys by laser-melting treatment. *Journal of Materials Processing Technology*. 1997, Vols. 66, nº. 1-3, pp. 172-178.
259. **TARASOVA, T. V.** Distribution of elements in the molten pool produced by laser alloying. *Metal Science and Heat Treatment*. 2002, Vol. 44, 3-4, pp. 124-127.
260. **CHATTOPADHYAY, K., BISWAS, K., BYSAKH, S., PHANIKUMAR, G., WEISHEIT, A., GALUN, R., MORDIKE, B.** Quasicrystalline coatings through laser processing: A study on process optimisation and microstructure evolution. *MRS Proceedings*. 2000, Vol. 643, K15.3.
261. **ION, J. C.** *Laser Processing of Engineering Materials - Principles, Procedure and Industrial application*. Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
262. **HEGGE, H. J., DE-HOSSON, J. TH. M.** The influence of convection on the homogeneity of laser-applied. *Journal of Materials Science*. 1991, Vol. 26, pp. 711-714.
263. **ORERA, V. M., PEÑA, J. I., OLLETE, P. B., MERINO, R. I., LARREA, A.** Growth of eutectic ceramic structures by directional solidification methods. *Journal of Crystal Growth*. 2012, Vol. 360, pp. 99–104.
264. **RAZAVI, R. S., GORDANI, G. R.** *Laser Surface Treatments of Aluminum Alloys., Cap. 6 - Laser Surface Treatments of Aluminum Alloys*. InTech, 2011.
265. **HUAMÁN-MAMANI, F. A., JIMÉNEZ-MELENDO, M., MESA, M. C., OLLETE, P. B.** Microstructural stability at elevated temperatures of directionally solidified Al₂O₃-Er₃Al₅O₁₂ eutectic. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012, Vol. 536S, S527– S531.

266. **EDDINGER, K. B., MOSSER, M. F., HUGHES, E., MYERS, R. E.** Phosphate bonded aluminum coatings, US 006074464 A. 2000.
267. **MILANIAK, M. S., ORZEL, D. J., LAMN, F. P., DESAULNIERS, D. E.** Aqueous slurry coating system for aluminide coatings, US 005366765 A. 1994.
268. **JACKSON, A. E., WILLIAMS, E. W.** Method of providing an aluminum coating on a steel substrate, US 002884729. 1975.
269. **SAKAKIBARA, T., OKAZAKI, H.** Process for forming multi-layer coatings, US 4268542. 1981.
270. **MARTINENGO, P. C., CARUGHI, C.** Process for producing protective coatings on metals and metal alloys for use at high temperature, US 4241113. 1980.
271. **MOSSER, M. F., EDDINGER, K. B.** Environmentally friendly coating compositions, bonding solutions, and coated parts, US 005803990 A. 1998.
272. **AGÜERO, A., GONZÁLEZ, V., GUTIÉRREZ, M., KNÖDLER, R., MUELAS, R., STRAUB, S.** Comparison between field and laboratory steam oxidation testing on aluminide coatings on P92. *Materials and Corrosion*. 2011, Vol. 62, 6, pp. 561-568.
273. **AGÜERO, A., GUTIÉRREZ, M., GONZÁLEZ, V.** Deposition process of slurry iron aluminide coatings. *Materials at High Temperatures*. 2008, Vol. 25, 4, pp. 257-265.
274. **AGÜERO, A., MUELAS, R.** Steam oxidation of slurry aluminide coatings on ferritic steels for advanced coal-fired steam power plants. *Materials Science Forum*. 2004, Vols. 461-464, pp 957-964.
275. **BERGSTRÖM, D., POWELL, J., KAPLAN, A. F. H.** The absorptance of steels to Nd:YLF and Nd:YAG Laser light at room temperature. *Applied Surface Science*. 2007, Vol. 253, 11, pp. 5017-5028.
276. **ASTM, AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS -** Microetching metals and alloys - E407-07. 2015.
277. *ASM Handbook, Vol. 9 - Metallography and microstructures*. ASM INTERNATIONAL, 2004.
278. **DAVIS, J. R.** *ASM Specialty handbook - Aluminum and aluminum alloys*. ASM INTERNATIONAL, 1993.
279. **GLADUSH, G.** *Physics of laser materials processing: Theory and experiment*. Springer, 2011.
280. **MUSAZZI, S., PERINI, U.** *Laser-induced breakdown spectroscopy - Theory and applications*. s.l. : Springer Series in Optical Sciences 182, 2014.
281. International Organization for Standardization, ISO. *ISO/TC 156 - Corrosion of metals and alloys*. [En línea] <https://www.iso.org/committee/53264/x/catalogue/>.
282. ASTM International. *Subcommittee G01.05 on Laboratory Corrosion Tests*. [En línea] <https://www.astm.org/COMMIT/SUBCOMMIT/G0105.htm>.
283. **ANGUREL, L. A., DÍEZ, J. C., de-la-FUENTE G. F.** Laser induced cylindrical zone melting of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ superconductors. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2009, Vol. 635, pp. 1767-1772.
284. **de-FRANCISCO, I., BEA, J. A., VEGAS, A., CARDA, J. B., de-la-FUENTE, G. F.** In-situ laser synthesis of Nd-Al-O coatings: the role of sublattice cations in eutectic formation. *Acta Cryst.* 2015, Vol. B71, pp. 95-111.
285. **GURAUSKIS, J., LANNIKOV, V., de-la-FUENTE, G. F., MERINO, R. I.** Laser-assisted, crack-free surface melting of large eutectic ceramic bodies. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011, Vol. 31, pp. 1251-1256.
286. **GUTIÉRREZ, F., DOMÍNGUEZ, A., LENNIKOV, V., de-la-FUENTE, G. F.** Influence of thermal effects produced by laser treatment on the tribological behavior of porcelain ceramic tiles. *Key Engineering Materials*. 2010, Vol. 423, pp. 41-46.



287. **LARREA, A., de-la-FUENTE, G. F., MERINO, R. I., ORERA, V. M.** ZrO₂-Al₂O₃ eutectic plates produced by laser zone melting. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002, Vol. 22, pp. 191-198
288. **LENNIKOV, V. V., PEDRA, J. M., GÓMEZ, J. J., de-la-FUENTE, G. F., CARDA, J. B.** In situ synthesis of composite MTiO₃eAl₂O₃ coatings via laser zone melting. *Solid State Sciences*. 2007, Vol. 9, pp. 404-409.
289. **MORA, M., DíEZ, J. C., LÓPEZ-GASCÓN, C. I., MARTÍNEZ, E., de-la-FUENTE, G. F.** Laser textured Bi-2212 in planar geometries. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2003, Vol. 13, 2, pp. 3198-3191.
290. **LAHOZ, R., ESPINÓS, J. P., de-la-FUENTE, G. F., GONZÁLEZ-ELIPE, A. R.** "In situ" XPS studies of laser induced surface cleaning and nitridation of Ti. *Surface & Coatings Technology*. 2008, Vol. 202, pp. 1486-1492.
291. **ESTEPA, L. C., de-la-FUENTE, G. F.** Continuous furnace with coupled laser for the surface treatment of materials. WO 2007/101900 A1. 2007.
292. **WESSEL, J. K.** *The Handbook of Advanced Materials - Enabling New Designs*. Wiley-Interscience, 2004.
293. **GRABKE, H. J., SCHUTZE, M.** *Oxidation of Intermetallics*. Wiley-VCH, 1998.
294. **KLAM, C., MILLET, J. P., MAZILLE, H., GRAS, J. M.** Chemical vapor deposition of silicon onto iron and steel substrates - Oxidation and corrosion properties of coated materials. *Materials and Manufacturing Processes*. 1991, Vol. 6, 3, pp. 451-467.
295. **NOVAK, P., KRIZ, J., MICHALCOVA, A., VOJTECH, D.** Microstructure evolution of Fe-Al-Si and Ti-Al-Si alloys during high-temperature oxidation. *Materials Science Forum*. 2014, Vol. 782, pp. 353-358.
296. **PÉREZ, F. J., HIERRO, M. P., CARPINTERO, M. C., BOLIVAR, F. J.** Aluminum and silicon co-deposition by the chemical vapor deposition in fluidized bed reactor technique as a precursor of protective coatings of mullite. *Surface and Coatings Technology*. 2004, Vol. 184, pp. 361-369.

