

Estudio de la reactividad a alta temperatura de aleaciones ligeras sobre recubrimientos cerámicos

Ana Ramos Masana

<http://hdl.handle.net/10803/669953>

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. The access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.

TESIS DOCTORAL

Título Estudio de la reactividad a alta temperatura de aleaciones ligeras sobre recubrimientos cerámicos

Realizada por Ana Ramos Masana

en el Centro IQS School of Engineering

y en el Departamento Ingeniería Química y Ciencia de Materiales

Dirigida por Dr. Carles Colominas Guàrdia

RESUMEN

La interacción entre metales fundidos y las superficies de materiales cerámicos o metálicos es protagonista en diversos procesos de fabricación, tales como la inyección de aleaciones ligeras, la fundición de hierro o la síntesis de materiales compuestos metal-cerámicos (MMC, *Metal Matrix Composites*). Esta interacción se traduce en un fenómeno de mojado en mayor o menor medida de la superficie, hecho que puede modularse mediante la aplicación de tratamientos superficiales. El proceso de inyección de aleaciones de aluminio es probablemente uno de los procesos con metales fundidos con más impacto industrial.

En el presente trabajo se han estudiado experimentalmente el proceso de mojado por Al₉Si₃Cu y aluminio puro fundidos de muestras de acero recubiertas utilizando el método de la gota yaciente en vacío en un equipo de ángulo de contacto diseñado y construido ex profeso para este proyecto. Por un lado se han ensayado recubrimientos de capa delgada depositados por la técnica MS-PVD (*Magnetron Sputtering Physical Vapor Deposition*) o HIPIMS-PVD (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*) de TaN, TiB₂, TiN y TiN/TiAlN. Por otro lado, se han utilizado recubrimientos gruesos depositados por HVOF (*High Velocity Oxyfuel*) de Cr₃C₂-NiCr y WC-CoCr.

La evolución del ángulo y el radio de contacto se han estudiado mediante el registro de secuencias de imágenes y se han determinado las curvas de mojabilidad mediante el posterior tratamiento y análisis de imágenes.

El mecanismo de mojado se ha determinado a partir de las curvas de mojabilidad y de la caracterización metalográfica de la superficie y de las secciones transversales que muestran la evolución de la interfase líquido-sólido y la formación de compuestos intermetálicos.

Se discuten el efecto de la aleación, de la composición y morfología del recubrimiento y en la mojabilidad del sistema y se comparan los resultados obtenidos con la mojabilidad en sistemas no recubiertos.

Los resultados muestran que los recubrimientos retardan la reacción entre el sustrato metálico y el aluminio fundido.

RESUM

La interacció entre metalls fosos i les superfícies de materials ceràmics o metàl·lics és protagonista en diversos processos de fabricació, com ara la injecció d'aliatges lleugers, la foneria de ferro o la síntesi de materials compostos metall-ceràmics (MMC, *Metal Matrix Composites*). Aquesta interacció es tradueix en un fenomen de mullat en major o menor mesura de la superfície, fet que es pot modular mitjançant l'aplicació de tractaments superficials. El procés d'injecció d'aliatges d'alumini és probablement un dels processos amb metalls fosos amb més impacte industrial.

En el present treball s'han estudiat experimentalment el procés de mullat per Al₉Si₃Cu i alumini pur fosos sobre mostres d'acer recobertes utilitzant el mètode de la gota jacent en buit en un equip d'angle de contacte dissenyat i construït expressament per a aquest projecte. D'una banda s'han assajat recobriments de capa prima dipositats per la tècnica MS-PVD (*Magnetron Sputtering Physical Vapor Deposition*) o HiPIMS-PVD (*High Power*

Impulse Magnetron Sputtering) de TaN, TiB₂, TiN i TiN/(Ti,Al)N. D'altra banda, s'han utilitzat recobriments gruixuts dipositats per HVOF (*High Velocity Oxyfuel*) de Cr₃C₂-NiCr i WC-CoCr.

L'evolució de l'angle i el radi de contacte s'han estudiat mitjançant el registre de seqüències d'imatges i s'han determinat les corbes de mullabilitat mitjançant el posterior tractament i anàlisi d'imatges.

El mecanisme de mullat s'ha determinat a partir de les corbes de mullabilitat i de la caracterització metal·logràfica de la superfície i de les seccions transversals que mostren l'evolució de la interfase líquid-sòlid i la formació de compostos intermetàl·lics.

Es discuteixen l'efecte de l'aliatge, de la composició i morfologia del recobriment en la mullabilitat de el sistema i es comparen els resultats obtinguts amb la mullabilitat en sistemes no recoberts.

Els resultats mostren que els recobriments retarden la reacció entre el substrat metàl·lic i l'alumini fos.

ABSTRACT

The interaction between molten metals and the surfaces of ceramic or metallic materials is the key in various manufacturing processes, such as the injection of light alloys, iron foundry or the synthesis of metal-ceramic composite materials (MMC, Metal Matrix Composites). This interaction translates into a phenomenon of wettability to a greater or lesser extent of the surface, which can be modulated by the application of surface treatments. The process of injection of aluminum alloys is probably one of the processes with molten metals with more industrial impact.

In the present work, the wetting process for Al9Si3Cu and pure aluminum were analyzed experimentally with coated steel samples using the sessile drop method in vacuum in a contact angle device designed and constructed specifically for this project. On one hand, thin coating deposits deposited by the MS-PVD (Magnetron Sputtering Physical Vapor Deposition) or HiPIMS-PVD (High Power Impulse Magnetron Sputtering) of TaN, TiB₂, TiN and TiN/(Ti,Al)N. On the other hand, thick coatings deposited by HVOF (High Velocity Oxyfuel) of Cr₃C₂-NiCr and WC-CoCr have been used.

The evolution of the angle and the contact radius have been studied by recording sequences of images and the wettability curves have been determined through the subsequent treatment and image analysis.

The wetting mechanism has been determined from the wettability curves and the metallographic characterization of the surface and the cross sections that show the evolution of the liquid-solid interface and the formation of intermetallic compounds.

The effect of the alloy, the composition and morphology of the coating in the wetting behavior are discussed, and the results are compared to those obtained with uncoated system.

The results show that coatings delay the reaction between the metal substrate and the molten aluminum.

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis no hubiera sido posible sin la ayuda de un gran número de personas, a las que quiero dar mi más sincero agradecimiento.

Quiero agradecer en primer lugar a Carles Colominas Guardia, director de mi tesis, su ayuda y consejos, por tener siempre una solución simple a problemas que a mí me parecían insalvables y sobre todo quiero agradecerle su confianza durante todos estos años.

Al Dr. Josep Anton Picas, de la Universitat Politècnica de Catalunya por el suministro de las probetas recubiertas por proyección térmica. Al Dr. Juan Carlos Sánchez López, del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-US) por los ensayos de rayado. Al Dr. José Fernández Palacio, de la Asociación de la Industria Navarra, por los ensayos de nanoindentación.

A Flubetech S.L. y en especial a Victor Cot, Francesc Montalà y Sandra Bueno por los recubrimientos PVD sobre las probetas y por hacerme siempre un hueco en vuestro laboratorio incluso cuando venía sin demasiado preaviso.

A todos los estudiantes que en algún momento han invertido su tiempo y sus energías en los ensayos de mojabilidad, Víctor, Marc, Rebeca, Carla, Ignasi y Laura.

A todos los compañeros de trabajo del IQS, que en algún momento se han parado a preguntar ¿qué tal la tesis? y que siempre han tenido palabras de ánimo. Ahora sí, ya está.

Querría hacer especial mención a Tomàs Baldi y a Neus Sala que han vivido/ sufrido en primera persona los últimos meses/ año de tesis y que han creado el mejor ambiente de grupo que se pueda desear.

Se dice que para educar a un hijo hace falta la tribu entera. Este trabajo es el reflejo de que también es necesaria una tribu entera para acabar una tesis, sobre todo si hay niños pequeños implicados. Querría dedicar especialmente esta tesis a toda mi tribu que ha estado a mi lado durante todos estos años.

A toda la familia Harth, y especialmente a Elfriede, por haber cuidado de nosotros cuando hemos ido a Frankfurt de vacaciones y mis vacaciones se centraban en ir de casa a la biblioteca y de la biblioteca a casa.

A mis padres, porque ellos también han invertido infinitas horas en esta tesis, corriendo a recoger niños, cuidando y mimándolos en su casa. En definitiva llegando allá donde yo no llegaba. Me maravilla constantemente vuestra capacidad para hacer que parezca fácil. Os quiero mucho.

Y finalmente, a mis hijos, Erik e Irene por su paciencia a lo largo de todo este largo camino y por recordarme constantemente que los días son largos, pero que los años son muy cortos. La vida es tan bonita a vuestro lado... Y de manera muy especial a Matthias, mi compañero de vida. Danke Schatz, es hätte wirklich nicht möglich gewesen ohne deine Unterstützung. Ich freue mich auf unsere „ohne-Thesis“ Leben.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|--|------------|
| RESUMEN/ RESUM/ ABSTRACT..... | I |
| AGRADECIMIENTOS..... | III |
| 1. MOTIVACIÓN Y ESTADO DEL ARTE | 1 |
| 1.1 INYECCIÓN DE ALUMINIO..... | 4 |
| 1.2 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES..... | 6 |
| 1.3 RECUBRIMIENTOS | 8 |
| 1.3.1 PVD..... | 8 |
| 1.3.2 HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) | 15 |
| 1.4 MOJABILIDAD..... | 17 |
| 1.4.1 Mojabilidad en equilibrio | 17 |
| 1.4.2 Mojabilidad dinámica: Mojabilidad no reactiva | 19 |
| 1.4.3 Mojabilidad dinámica: Mojabilidad disolutiva..... | 21 |
| 1.4.4 Mojabilidad dinámica: Mojabilidad reactiva | 22 |
| 1.5 MOJABILIDAD SOBRE RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS | 25 |
| 1.5.1 Ensayos de inmersión | 26 |
| 1.5.2 Ensayos mojabilidad por gota sésil..... | 27 |
| 2. OBJETIVOS..... | 31 |
| 3. MATERIALES Y MÉTODOS..... | 35 |
| 3.1 SUBSTRATOS | 35 |
| 3.1.1 Acero AISI H13..... | 35 |
| 3.1.2 Acero AISI 4340 | 37 |
| 3.2 ALEACIONES DE ALUMINIO..... | 37 |
| 3.2.1 Aluminio de alta pureza | 37 |
| 3.2.2 Aluminio Al9Si3Cu | 38 |
| 3.3 RECUBRIMIENTOS | 38 |
| 3.3.1 PVD Magnetron Sputtering | 38 |
| 3.3.2 High Velocity Oxy Fuel (HVOF) | 42 |
| 3.4 ENSAYOS DE MOJABILIDAD..... | 44 |
| 3.4.1 Equipo empleado..... | 44 |
| 3.4.2 Procedimiento experimental | 45 |
| 3.4.3 Representación de las curvas de mojabilidad | 46 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 3.5 | TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN..... | 47 |
| 3.5.1 | Microscopia | 47 |
| 3.5.2 | Análisis Superficial..... | 48 |
| 3.5.3 | Caracterización Morfológica | 50 |
| 3.5.4 | Caracterización Mecánica..... | 53 |
| 4. | DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN EQUIPO DE MOJABILIDAD | 59 |
| 4.1. | PROTOTIPO 1 | 61 |
| 4.1.1. | Diseño | 61 |
| 4.1.2. | Prueba del prototipo 1 | 63 |
| 4.1.3. | Evaluación del prototipo 1..... | 65 |
| 4.2. | PROTOTIPO 2 | 66 |
| 4.2.1. | Diseño | 66 |
| 4.2.2. | Prueba del prototipo 2 | 69 |
| 4.2.3. | Evaluación del prototipo 2..... | 70 |
| 4.3. | PROTOTIPO 3 | 73 |
| 4.3.1. | Diseño | 73 |
| 4.3.2. | Prueba del prototipo 3 | 75 |
| 4.3.3. | Evaluación del prototipo 3..... | 78 |
| 4.4. | OPTIMIZACIÓN DEL ANÁLISIS DE IMAGEN Y SECUENCIAS | 79 |
| 4.4.1. | Registro de imágenes..... | 79 |
| 4.4.2. | Calibración de las imágenes..... | 79 |
| 4.4.3. | Determinación de los parámetros geométricos de la gota..... | 80 |
| 4.4.4. | Análisis de secuencias. | 83 |
| 4.4.5. | Optimización del análisis de secuencias..... | 84 |
| 5. | MOJABILIDAD SOBRE RECUBRIMIENTOS HVOF | 89 |
| 5.1 | RECUBRIMIENTOS WC-CoCr..... | 89 |
| 5.1.1. | Caracterización de los recubrimientos | 89 |
| 5.1.2. | Ensayos de mojabilidad..... | 92 |
| 5.1.3. | Descripción del sistema WC-CoCr - AlSiCu..... | 94 |
| 5.1.4. | Caracterización de las muestras tras la mojabilidad | 103 |
| 5.1.5. | Mecanismo de la mojabilidad..... | 110 |
| 5.2 | RECUBRIMIENTOS Cr ₃ C ₂ -NiCr | 113 |
| 5.2.1. | Caracterización microestructural del recubrimiento..... | 113 |
| 5.2.2. | Ensayos de mojabilidad..... | 115 |
| 5.2.3. | Descripción del sistema NiCr-AlSiCu en equilibrio..... | 117 |
| 5.2.4. | Caracterización de las muestras tras la mojabilidad | 120 |

| | | |
|-----------------|---|------------|
| 5.3 | SIMPLIFICACIÓN DEL SISTEMA $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ | 127 |
| 5.3.1. | Curvas de mojabilidad | 128 |
| 5.3.2. | Caracterización microestructural | 128 |
| 5.3.3. | Mecanismo de la mojabilidad NiCr-AlSiCu | 134 |
| 5.3.4. | Mecanismo de la mojabilidad $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr-AlSiCu}$ | 135 |
| 5.4 | COMPARACIÓN ENTRE HVOF $\text{Cr}_2\text{C}_3\text{-NiCr}$ y WC-CoCr | 136 |
| 5.5 | CONCLUSIONES | 138 |
| 6. | MOJABILIDAD SOBRE RECUBRIMIENTOS TiB_2/ TaN | 143 |
| 6.1 | CONDICIONES DE DEPOSICIÓN | 143 |
| 6.2 | CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS..... | 144 |
| 6.2.1. | Caracterización de la superficie del recubrimiento | 144 |
| 6.2.2. | Microestructura de los recubrimientos | 147 |
| 6.3 | ESTUDIOS DE MOJABILIDAD..... | 151 |
| 6.3.1. | Caracterización después de los ensayos de mojabilidad | 153 |
| 6.4 | DISCUSIÓN..... | 158 |
| 6.4.1. | Sustratos no recubiertos..... | 158 |
| 6.4.2. | Muestras recubiertas | 158 |
| 6.4.3. | Ángulo de contacto inicial | 159 |
| 6.4.4. | Etapas inicial | 160 |
| 6.4.5. | Avance controlado por reacción..... | 162 |
| 6.4.6. | Mecanismo de la mojabilidad..... | 165 |
| 6.5 | CONCLUSIONES | 166 |
| 7. | CONCLUSIONES..... | 171 |
| ANEXO I. | MOJABILIDAD CON ALEACIONES AlSiCu..... | 177 |
| I.1 | DESCRIPCIÓN DE LOS SISTEMAS REACTIVOS | 177 |
| I.1.1 | FASES BINARIAS: Al (Si, Cu) + Fe | 177 |
| I.1.2. | Fases ternarias Al (Si, Cu) + Fe | 179 |
| I.2 | REACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS CON ALUMINIO PURO | 180 |
| I.2.1 | Acero H13 + Al99 | 181 |
| I.2.2 | Recubrimientos PVD TiN y TiN-(Ti,Al)N | 182 |
| I.3 | MECANISMO DE MOJABILIDAD SOBRE RECUBRIMIENTOS PVD CON ALUMINIO 99 | 188 |
| I.4 | REACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS CON AlSiCu | 192 |
| I.4.1 | Acero H13 | 192 |
| I.4.2 | TiN PVD | 194 |

ÍNDICE

| | |
|--|------------|
| I.5 MOJABILIDAD DE RECUBRIMIENTOS PVD CON AISiCu | 199 |
| I.6 CONCLUSIONES | 200 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 201 |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | 217 |
| ÍNDICE DE TABLAS..... | 227 |

CAPÍTULO 1
MOTIVACIÓN Y ESTADO DEL ARTE

1. MOTIVACIÓN Y ESTADO DEL ARTE

El uso de aluminio en la industria automovilística se ha incrementado de manera constante desde 1975. Desde 2015 el uso de piezas fabricadas con aluminio en coches y camiones ligeros ha pasado de 180kg/vehículo a 210kg/ vehículo en 2020 y se espera que siga aumentando hasta 255kg/vehículo en 2028 llegando a ser un 16% del peso total del vehículo [1], pasando a ser el material con mayor crecimiento en el mercado de la automoción [2].

La razón de este incremento es que la principal estrategia que están aplicando los fabricantes en la industria del transporte para aumentar la eficiencia de combustible y cumplir con la legislación de emisiones es la reducción de peso del vehículo [2]. El principal enfoque para esta reducción de peso es el empleo de aleaciones de aluminio seguido del uso de plásticos, composites y aceros de alta resistencia. En vehículos eléctricos, la reducción de peso también es crítica. Se estima que el uso de aluminio puede incrementar la autonomía de estos vehículos en la misma proporción en la que reduce el peso [3].

Otra razón para el uso de aluminio es su alta reciclabilidad. Desde 1886, año en el que se descubrió el proceso Hall-Héroult de producción del aluminio, más de un billón de toneladas de aluminio han sido producidas, de las cuales un 75% aún están en uso productivo [4]. Actualmente es posible reciclar hasta el 99% de las piezas de un vehículo fabricadas con aluminio, reduciendo hasta un 95% la energía necesaria para la producción primaria [5] y compensando los gastos asociados a la destrucción de los vehículos que deben cubrir los productores e importadores de vehículos según la Directiva 2000/53 / EC (The "ELV Directive") [6].

Por lo que respecta a la resistencia a la oxidación, el aluminio presenta una ventaja frente al acero, ya que el aluminio reacciona en contacto con el oxígeno del aire para dar lugar a una capa de óxido de aluminio. Esta capa, que es adherente y protectora, se regenera automáticamente al ser rayada y es incolora, al contrario de la oxidación del hierro que se desprende, generando nuevas superficies susceptibles de ser oxidadas y que, además, tiene un color característico. Con ello, un aluminio correctamente aleado y tratado puede resistir ambientes acuosos y moderadamente salinos que le otorga propiedades de resistencia a la corrosión superiores a las del hierro y sus aleaciones [7].

El 60% en peso del aluminio presente en los coches proviene de piezas fabricadas por moldeo. El resto de piezas están fabricadas por estampación (18%), extrusión (11%) y forjado (5%).

El moldeo de piezas en metales ligeros se realiza por moldeo en arena, microfusión (investment casting), fundición en moldes permanentes o por inyección. El uso de una u otra técnica está limitado, generalmente, por consideraciones económicas y de acabado.

El moldeo en arena se basa en el vertido de metal fundido en un molde en forma de cavidad donde se solidifica. El molde está hecho de partículas de arena unidas con un

aglutinante inorgánico [8]. Es un proceso muy versátil y puede producir piezas fundidas de extrema complejidad en una amplia gama de aleaciones de aluminio. Permite la fabricación de grandes piezas de más de 50 kg y con algunas piezas de hasta 100 m³ [9]. En esta técnica, la inversión en maquinaria es mínima, pero las piezas no se pueden producir con bajas tolerancias lo que implica realizar mecanizados posteriores que encarecen la fabricación.

El proceso de microfundición, o *investment casting* también se basa en el vertido del metal fundido en un molde. Pero la particularidad de este método es la formación del molde. Un patrón de la pieza hecho con cera, se sumerge en una pasta de cerámica fina sílice y alúmina. El molde se seca y se calienta dentro de un horno para que se derrita la cera dejando un molde de cáscara de cerámica en el que se vierte el metal fundido [8]. Este método se utiliza para la fundición de precisión en la fabricación de piezas de forma compleja que requieren menores tolerancias, paredes más delgadas y un mejor acabado de la superficial [10]. En los procesos de fundición que utilizan moldes desechables, como arena o yeso, el molde es destruido parcialmente por el calor del metal fundido o cuando la pieza se extrae del molde [11].

La fundición en molde permanente es un proceso para producir un gran número de piezas fundidas utilizando un solo molde reutilizable. El proceso de fundición consiste simplemente en verter un metal fundido en un molde donde se enfría y solidifica. A continuación, se abre el molde, se retira la pieza fundida y se vuelve a utilizar el molde. El molde está hecho de un material metálico resistente a altas temperaturas como el acero de trabajo en caliente, que puede resistir los ciclos de calentamiento y enfriamiento repetidos [8]. Los moldes permanentes requieren una inversión inicial en maquinaria, pero permiten tolerancias menores. Debido al enfriamiento forzado, las piezas pueden ser fabricadas en ciclos de producción mucho más cortos comparados con el moldeo en arena.

1.1 INYECCIÓN DE ALUMINIO

La inyección de aluminio es un proceso donde un émbolo accionado hidráulicamente inyecta metal líquido en un molde de acero reutilizable a alta presión (típicamente superior a 7MPa) [11]. Durante la fundición a presión de aluminio, el aluminio fundido a temperaturas de 670–710°C se inyecta en el molde a velocidades entre 20 y 90 m·s⁻¹ [12] (Figura 1-1). Es un proceso de producción en serie para la producción de piezas geoméricamente complejas con tolerancias dimensionales ajustadas y con alta calidad superficial. Este proceso requiere una inversión inicial muy elevada pero la vida de un molde es de unos 100.000–300.000 ciclos de fundición, aunque algunas matrices fallan incluso después de 5.000–25.000 ciclos [13].

En el proceso de inyección, el metal fundido se presiona desde una cámara de fundición (Figura 1-1.2) a través de uno o más canales de fundición a la cavidad de un molde permanente de acero donde toma la forma que determina la matriz y se solidifica (Figura 1-1.3). Estos moldes de fundición a presión consisten en dos mitades para que la pieza de fundición pueda ser retirada del molde. La mitad del molde del lado de alimentación

está montada sobre una placa fija en el lado rígido de la máquina de fundición a presión, mientras que la mitad del molde del lado del eyector está montada en una placa móvil colocada en el otro lado (Figura 1-1.4). Antes de cerrar, las mitades se rocían con un agente desmoldante para que luego la pieza moldeada se pueda liberar fácilmente del molde y las placas no se sobrecalienten (Figura 1-1.5). Dependiendo del tamaño de las piezas fundidas, se pueden realizar hasta 300 ciclos de fundición por hora.

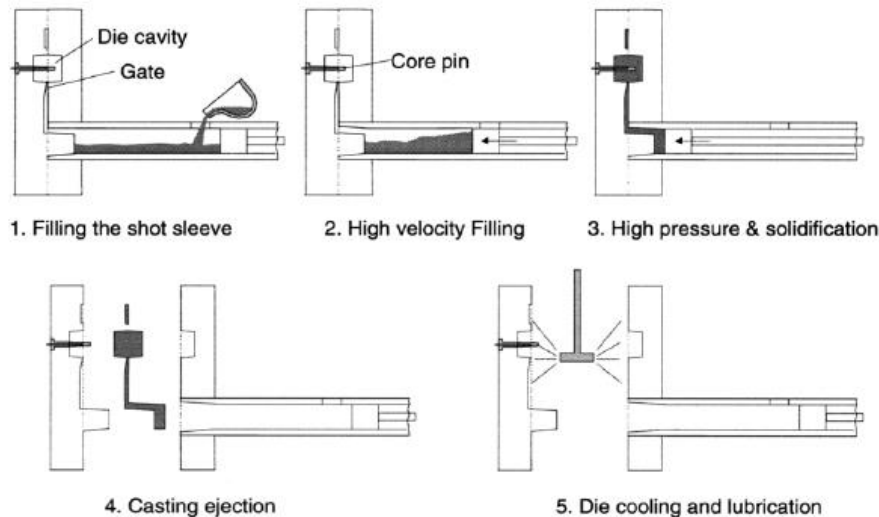


Figura 1-1. Proceso de inyección a alta presión de aluminio [14].

El principal problema asociado a esta técnica es la durabilidad del molde. Las altas velocidades de entrada del metal fundido pueden dar lugar a la erosión del molde; la interacción química entre aluminio con el acero del molde da lugar a corrosión y soldadura (die soldering) y, finalmente, los ciclos térmicos asociados a la inyección y eyección de las piezas pueden generar defectos en la superficie del molde como la formación de finas grietas superficiales o llevar al fallo catastrófico del molde debido a la fatiga térmica [15].

La formación de finas grietas superficiales debido a los ciclos térmicos se denomina *heat check* y da lugar a marcas en la superficie de las piezas y baja calidad dimensional. La solución a este problema pasa por la eliminación de las marcas por tratamiento posterior de cada una de las piezas, por reparación mediante material de aporte de la matriz o, en casos extremos, por el reemplazo de la matriz por una nueva [13,16]. Este proceso es especialmente grave en elementos esbeltos como los noyos, con mayores velocidades de calentamiento y enfriamiento.

Otra causa de defectos en los moldes en inyección de aluminio es el denominado *die soldering* y es el resultado de la reacción interfacial entre el aluminio y el material del molde. Tiene lugar cuando el metal fundido entra a alta velocidad y destruye el recubrimiento protector (recubrimiento y/o lubricante) de la superficie del molde. En este caso, el aluminio entra en contacto con la superficie del molde y el hierro se disuelve en el metal fundido y seguidamente se forma una capa de compuestos intermetálicos. De

esta manera, el aluminio fundido se adhiere a la superficie del material del molde y permanece incluso después de la eyección de la pieza. Dado que el principal objetivo de la inyección de aluminio es la minimización del tiempo de ciclo para mejorar la productividad y disminuir costes operacionales, el *die soldering* implica el malfuncionamiento de los punzones/*die inserts (pins)* y con ello la necesidad de ser reemplazados o reparados implicando una reducción en la producción [13].

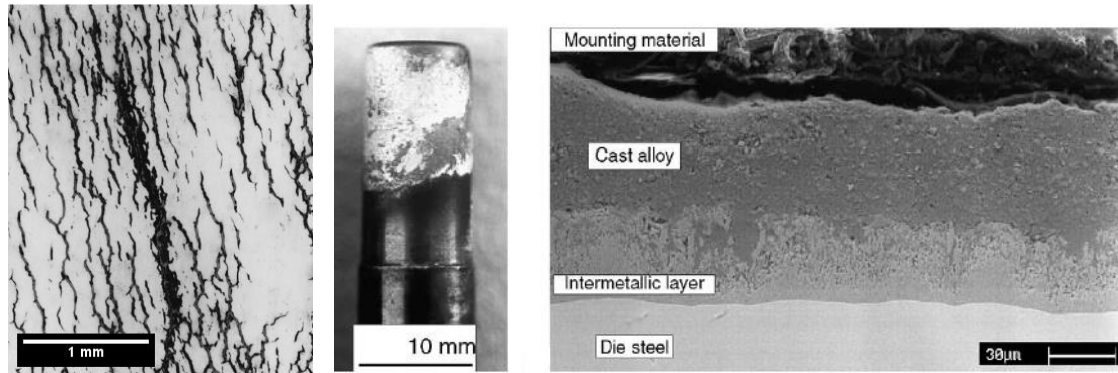


Figura 1-2. Defectos en moldes. a. Heat check [17]. b. Die soldering [18]

1.2 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES

El molde es un elemento central en el proceso de inyección de aluminio. Para aumentar la calidad de las piezas generadas por inyección es necesario que éstas presenten microestructuras de grano fino que se consigue con enfriamientos rápidos. Para ello, los moldes se enfrían en ciertas partes mediante refrigeración, acortando así los tiempos de producción y proporcionando, a su vez, ventajas económicas [19].

Las herramientas utilizadas en el proceso de fundición a presión están inevitablemente expuestas a altas cargas térmicas y mecánicas y deben ser capaces de soportarlas permanentemente. Es por ello que se fabrican con aceros de trabajo en caliente que se caracterizan por alta resistencia al desgaste, alta ductilidad, alta resistencia al calor, alta resistencia al desgaste en caliente y buena conductividad térmica.

Para minimizar estos efectos y prolongar la vida útil de la herramienta, se dispone de dos enfoques: la aplicación regular de agentes lubricantes sobre la superficie de la matriz o molde para evitar la soldadura [5] o bien la modificación permanente de la superficie mediante un tratamiento superficial o aporte de un recubrimiento.

- APLICACIÓN DE AGENTES DESMOLDANTES

En inyección de aluminio, los agentes desmoldantes aplicados actúan de barrera térmica y física [20]. Se emplean generalmente suspensiones de grafito, sulfuro de molibdeno o nitruro de boro cúbico [21] en agua que funcionan como agente desmoldante y como refrigerante ya que el agua, al evaporarse, enfría la superficie del molde caliente a la vez que se forma la película de desmoldante [20].

La alternativa es el uso de desmoldantes base aceite que permiten alcanzar mayores temperaturas en la superficie del molde, por su menor carácter refrigerante. La ventaja

que presenta el uso de estos lubricantes es que una mayor temperatura se encuentra relacionada generalmente con acabados superficiales de mayor calidad y mayores rendimientos [22].

Los agentes desmoldantes se aplican directamente al molde. Este procedimiento aumenta el tiempo de fabricación y debe repetirse de uno a cada cinco ciclos. Además, el agente desmoldante se acumula en el molde y se adhiere, por lo que el molde debe limpiarse periódicamente con un disolvente o detergente, lo que es costoso y reduce el tiempo efectivo de producción [23].

Otros inconvenientes que presenta la aplicación de lubricantes es que el agente desmoldante se aplica sobre el molde de acero caliente y esto incrementa la fatiga térmica. También puede generar corrosión en la superficie, incrementando la rugosidad del molde y con ello disminuyendo la calidad superficial de la pieza y dificultando o incluso impidiendo la eyección de la misma del molde [24]. Por otro lado, si la pieza producida tiene aplicaciones biocompatibles, deberá ser aprobada por las entidades competentes y es necesario demostrar la compatibilidad del agente desmoldante [22].

- MODIFICACIÓN SUPERFICIAL PERMANENTE

Como alternativa a la aplicación regular de lubricantes, se propone en la literatura la modificación permanente de los moldes, ya sea mediante tratamientos superficiales como la nitruración o mediante el recubrimiento de la superficie del molde con una capa protectora ya sea depositada por PVD (*Physical Vapor Deposition*, sección 1.3) o proyección térmica (HVOF, sección 1.3.2).

Bernocchi et al. analizaron el rendimiento de punzones de acero en inyección de aluminio (Al9Si3Cu) recubiertos por CrC, CrN o (Ti,Al)N líneas reales de producción. Todos los punzones en inyección resistieron más ciclos de inyección que los inicialmente (10.000) planeados, siendo el (Ti,Al)N el recubrimiento que aportó una mayor protección al ataque por aluminio llegando a 22000 ciclos de inyección. A pesar de que en todos los casos se describió la presencia de soldaduras de aluminio en la superficie del punzón, especialmente en los recubiertos por CrC, y que el recubrimiento CrN falló por desgaste erosivo, los resultados fueron descritos como alentadores. [25]

Gulizia et al. compararon los resultados de ensayos acelerados de inyección a alta presión sobre punzones de acero H13 recubiertos por diversos recubrimientos PVD (TiN, TiCN, CrN) con diferentes rugosidades, muestras nitruradas y muestras sin ningún tratamiento. Las muestras nitruradas y sin tratar presentaron soldadura significativa después de los ensayos acelerados, mientras que en los punzones recubiertos por PVD no fue visible la presencia de adhesiones aunque sí que se observó la aparición de grietas sobre todo en los recubrimientos CrN [14].

El uso de recubrimientos depositados por proyección térmica en moldes y punzones para inyección está descrito por Gibbons y Hansel donde demuestran que los recubrimientos HVOF son más adecuados que los recubrimientos generados por plasma atmosférico debido a la menor rugosidad y porosidad y mayor dureza, adhesión y homogeneidad de los recubrimientos [26].

En los siguientes apartados se describen aquellos aspectos relevantes para la discusión del fenómeno de la mojabilidad de aluminio fundido sobre superficies. En el apartado 1.3 se presentan distintas técnicas de deposición de recubrimientos. El apartado 1.4 contiene varios modelos para describir distintos tipos de mojabilidad de superficies. Finalmente, el apartado 1.5 recoge el estado del arte en ensayos de mojabilidad de metales fundidos sobre materiales cerámicos.

1.3. RECUBRIMIENTOS

Los recubrimientos permiten la deposición en la superficie de una pieza de materiales distintos del propio de la pieza. Se clasifican generalmente en capas delgadas (con un espesor inferior a pocas micras) y gruesas (superiores a unas decenas de micras).

En general se describen cinco familias de recubrimientos: galvánicos (*electro/electroless plating*), Deposición Química en fase Vapor (CVD), Deposición Física en fase Vapor (PVD), proyección térmica y deposición pulsada por Laser (PLD) [27].

De estas cinco técnicas, la deposición física en fase vapor y la proyección térmica son de interés en esta tesis. Las principales características de los recubrimientos depositados por estas técnicas se detallan a continuación.

1.3.1. PVD

Los procesos de deposición física en fase vapor (PVD) son procesos de deposición en los que el material se vaporiza a partir de una fuente sólida o blanco en forma de átomos o moléculas y se transporta en forma de vapor a través de un gas o plasma a baja presión hasta el sustrato, donde condensa en forma de recubrimientos con espesores en el rango de unos pocos nanómetros a miles de nanómetros [28].

A. TIPOS DE PROCESOS PVD

Los procesos de PVD pueden clasificarse según el mecanismo de vaporización de los átomos que puede ser térmico, por arco, o por pulverización (*sputtering*).

En los procesos de PVD térmico, la vaporización se da por calentamiento del cátodo hasta temperaturas en las que la presión de vapor es apreciable que genera una nube de vapor que acaba impactando sobre el sustrato formando el recubrimiento.

En la técnica de deposición por arco, se utiliza un arco eléctrico para vaporizar material de un electrodo mediante la aplicación de una corriente eléctrica de elevada intensidad y bajo voltaje que impacta en el electrodo calentándolo y provocando que éste expulse material en forma de átomos evaporados por un calentamiento local muy intenso [28].

Por otro lado, en los procesos de *sputtering* PVD, la vaporización del cátodo tiene lugar mediante el bombardeo con iones de alta energía. Generalmente, los iones de alta energía, son de Ar^+ y se generan en un plasma que se sitúa entre el cátodo (blanco) y el sustrato y son acelerados mediante un campo eléctrico hacia el cátodo (Figura 1-3). El impacto provoca que los iones transfieran su energía y momento a los átomos de la

superficie del blanco, dando lugar a la eyección de algunos de los átomos del blanco y a electrones secundarios que a su vez son acelerados hacia el plasma. Los electrones secundarios, una vez en el plasma, colisionan con los átomos de Ar, produciendo nuevos iones de Ar^+ que vuelven a ser acelerados hacia el blanco.

Los blancos se fabrican con los materiales que se desean depositar sobre la superficie del sustrato. Los materiales conductores pueden depositarse utilizando una fuente de alimentación de corriente continua (DC) y los aislantes pueden depositarse utilizando una fuente de alimentación de radiofrecuencia (RF). Adicionalmente, en el denominado *reactive sputtering* se introducen en la cámara de PVD, adicionalmente al argón, gases de reacción como nitrógeno, oxígeno o acetileno (o metano) que llevan a la deposición de los nitruros, óxidos o carburos, respectivamente, del metal del cátodo (ver Figura 1-3) [29].

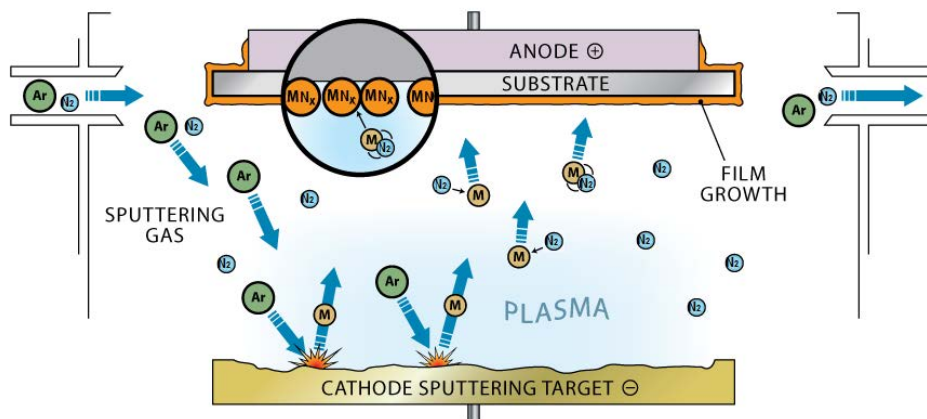


Figura 1-3. Esquema del proceso de PVD sputtering reactivo, adaptado de [30]

Los procesos de sputtering pueden combinarse con la presencia de un campo magnético perpendicular al campo eléctrico (*magnetron sputtering*) [28]. Este campo magnético, a menudo con una intensidad de campo en el rango de $10^2 - 10^3$ Gauss, sirve para confinar los electrones secundarios en una región cercana al cátodo [31]. Mediante el posicionamiento de los imanes, se hace circular los electrones en un circuito próximo a la superficie del cátodo, lo que genera un plasma de alta densidad. Esto incrementa la eficiencia de la ionización inicial y permite trabajar a presiones más bajas, lo que reduce la incorporación del gas en el recubrimiento y la pérdida de energía de los átomos arrancados del cátodo por colisiones con el gas presente dando lugar a velocidades de deposición más altas [28].

Finalmente, según el modo de aplicación del voltaje (BIAS) que se aplica entre cátodo y sustrato, las diferentes técnicas de *sputtering* se diferencian diversos sub-grupos: corriente directa (DC), radiofrecuencia (RF), plasma pulsado, HiPIMS... [32]

B. MORFOLOGÍA DE LOS RECUBRIMIENTOS

El proceso formación de un recubrimiento en procesos de deposición desde la fase vapor es un caso clásico de nucleación heterogénea [33] y puede representarse en tres pasos [34]. Primero, los átomos que inciden sobre el sustrato transfieren energía cinética a la red y quedan adsorbidos en la superficie del sustrato. A continuación, estos átomos adsorbidos, denominados *adatoms*, difunden sobre la superficie, que presenta múltiples sitios de adsorción de diferente estabilidad o potencial químico determinado por la estructura atómica de la red y por la química de la superficie, hasta que son desorbidas, por evaporación o *sputtering* o, más comúnmente, quedan atrapados en sitios de red de baja energía que dependen, entre otros, de la densidad de *adatoms*, del estado de deformación de la superficie o la curvatura de la superficie [35]. Finalmente, los átomos incorporados reajustan sus posiciones dentro de la red por procesos de difusión en volumen [34].

A partir de los átomos inicialmente depositados, y según la interacción entre los átomos del sustrato y del recubrimiento, pueden darse tres modos de crecimiento [33]:

- a. **Capa a capa:** Capas de material crecen sobre de las ya depositadas. La interacción entre el sustrato y los átomos del recubrimiento es mayor que entre átomos del recubrimiento adyacentes (modelo Frank-van der Merwe).
- b. **Islas:** se generan sobre el sustrato islas tridimensionales sobre el sustrato. la interacción entre los átomos del recubrimiento es mayor que entre el recubrimiento y los átomos del sustrato. (modelo Volmer-Weber).
- c. **Capa + isla:** primero se forman una o dos monocapas seguidas de la formación de islas individuales (modelo Stranski-Krastanov).

Una vez se han generado los primeros nanómetros del recubrimiento (1-20nm), el crecimiento que vendrá determinado por el ensombrecimiento, la difusión superficial, la difusión en masa y la recristalización del material, dará lugar a la estructura final del recubrimiento [33].

La microestructura de las películas depositadas por PVD es altamente dependiente de las condiciones de deposición ya que controlan la energía que se aporta al recubrimiento para su crecimiento [36]. Por un lado, es crítica la temperatura del sustrato T , ya que afecta a la energía transferida a los adátomos durante el crecimiento de la capa y que es decisiva para la activación de los procesos de difusión superficial y másica. Por otro lado, también se debe considerar el flujo de partículas de plasma que llegan a la superficie del recubrimiento y que transfieren su energía a los adátomos. La energía de estas partículas y el flujo de las mismas es función de la distancia blanco-sustrato y de la presión del sistema [28].

Esta relación entre los parámetros de deposición y la microestructura de las capas depositadas ha llevado a la generación de los tres diagramas de zonas que se explican a continuación:

Movchan y Demchishin identificaron tres tipos de microestructuras en recubrimientos depositados por evaporación en función de la temperatura homóloga ($T_h = T/T_m$) donde T es la temperatura de crecimiento del recubrimiento y T_m la temperatura de fusión del

material depositado (ambas en Kelvin) [37]. Según su análisis, se podían observar tres zonas de temperatura (Figura 1-4a), cada una de las cuales estaba caracterizada por un tipo distinto de microestructura [37,38]:

En la zona I, a $T_h < 0.3$ para metales, 0.24 para óxidos, la movilidad atómica es baja, lo que lleva a la nucleación continua de granos. Esto da como resultado una estructura de grano fino de textura y granos fibrosos, apuntando en la dirección del flujo de vapor y terminando en punta redondeada. Hay una alta densidad imperfecciones en la red y poros en los límites del grano.

En la zona II, a $0.3 < T_h < 0.45$, la difusión en superficie empieza a ser importante y el recubrimiento consiste en granos columnares uniformes separados por límites de grano. El tamaño de grano crece con T_h y puede extenderse a lo largo de todo el espesor del recubrimiento. La superficie de las columnas presenta morfología facetada.

A temperaturas superiores $T_h > 0.5$, en la denominada zona III, la difusión en masa y la recristalización lleva a recubrimientos densos con granos grandes y fronteras de grano macladas. Los granos pueden ser equiaxiales o columnares según la estructura y la distribución de tensiones en el inicio de la deposición [34].

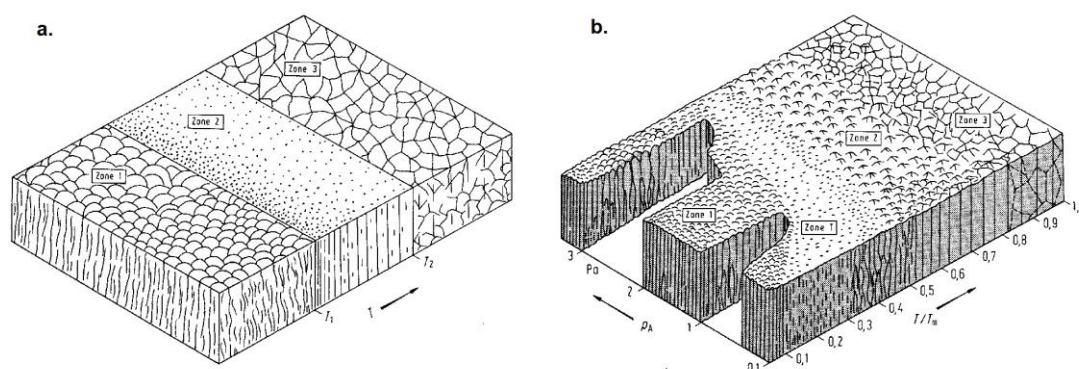


Figura 1-4. Representación esquemática de la dependencia de la estructura de los recubrimientos en función de la temperatura de sustrato según a. Movchan y Demchishin y b. Thornton [39]

Debido a la generalización del uso de magnetron sputtering, **Thortorn** amplía el diagrama (Figura 1-4b) para acomodar el efecto de la presión del sistema en su diagrama [37]. Adicionalmente a las tres zonas definidas por Movchan y Demchishin, describe la zona T correspondiente una zona de transición entre la fase I y II, que sólo es observable en deposición asistida por iones y cuya estructura es equivalente a la forma que toma la zona I en el límite de T/T_m igual a 0 sobre un sustrato infinitamente liso [34]. La estructura de la zona T es la estructura interna de los cristalitas de la zona I y está caracterizada por un carácter fibroso y poco definido. Thornton describe que el rango en el que la fase T difiere entre los métodos PVD térmicos o sputtering debido a la alta energía cinética de los iones en el plasma y de los átomos pulverizados.

Finalmente **Anders** [37] describe un nuevo diagrama de estructuras por zona en la que se incluye las estructuras obtenidas mediante el uso de iones de alta energía, como en el caso de la aplicación de altos flujos de iones como en el caso de HiPIMS.

En este diagrama (Figura 1-5) se representa la morfología de los recubrimientos en función de la temperatura generalizada T^* (en una escala logarítmica) que incluye la temperatura del sustrato y cualquier cambio causado por la energía potencial de las partículas que llegan a la superficie, junto con una energía normalizada E^* (también en una escala logarítmica) que describe el desplazamiento y el calentamiento por la energía cinética del bombardeo de partículas. Además, en el tercer eje se presenta un espesor efectivo t^* que incluye las consecuencias de la densificación y la pulverización catódica, incluso hasta los efectos de ataque iónico [37].

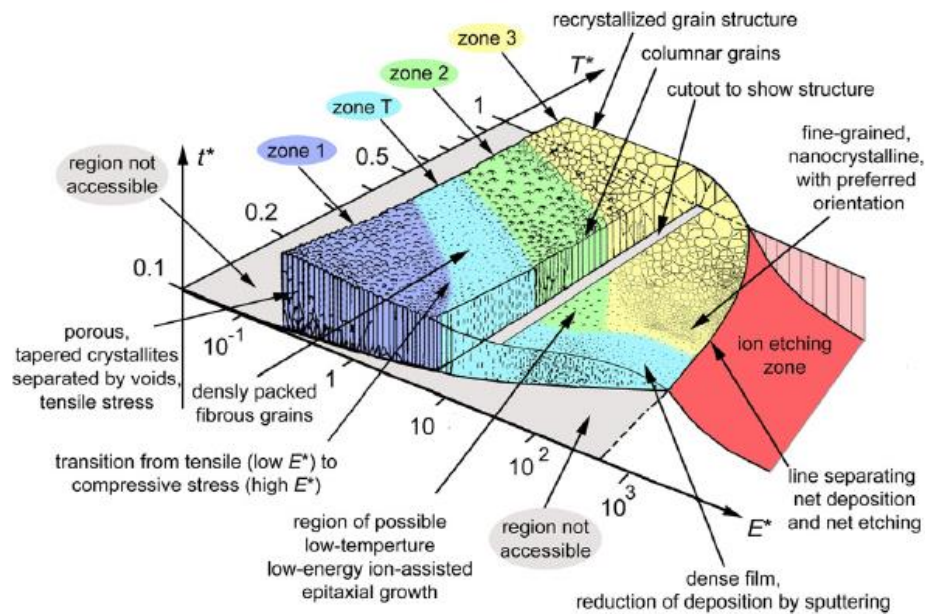


Figura 1-5. Diagrama estructural de zona aplicable a la deposición energética en función de la temperatura generalizada T^* , energía normalizada E^* y del espesor de capa t^* [37]

Con el aumento de la temperatura del sustrato, se observa una transición de una fase porosa (zona 1) a granos fibrosos densamente empaquetados (zona T), seguido de una zona de crecimiento columnar (zona 2) y finalmente una estructura de grano recristalizado (zona 3) o una zona de cristales individuales. Como resultado del bombardeo de iones, la energía térmica se sustituye por energía cinética, lo que permite una morfología similar a diferentes combinaciones de energía y temperatura [40].

La mayoría de los recubrimientos PVD se depositan en condiciones que permiten obtener recubrimientos con granos columnares orientados aproximadamente paralelos a la dirección de crecimiento. Sin embargo, no todos los granos se extienden en todo el espesor del recubrimiento, lo que indica que algunos los granos se nuclean durante el crecimiento del recubrimiento. Esto es debido a que los recubrimientos presentan impurezas y defectos que limitan el crecimiento de los granos o nuclean nuevos. La impureza más común es el oxígeno, mientras que el defecto más común son las microgotas. El número y el tamaño de las microgotas dependen de los parámetros de deposición [41].

C. PARÁMETROS DE CONTROL DE LA DEPOSICIÓN

Tal y como se ha descrito en el apartado b la microestructura de los recubrimientos se desarrolla en función de la energía del sistema, y ésta depende directamente de los parámetros de la deposición del recubrimiento.

Los parámetros de control del proceso que se pueden modificar son el BIAS, la potencia aplicada a los cátodos, la presión de gas, la temperatura de la muestra y finalmente en el caso de los recubrimientos HiPIMS, la frecuencia y la duración del pulso.

Los parámetros de deposición determinan las propiedades estructurales y mecánicas. Las variables estructurales afectadas por el proceso de fabricación son el tamaño de grano, los parámetros de celda, el número y tamaño de defectos, la densidad del recubrimiento, la textura y la morfología columnar del mismo. Entre las propiedades mecánicas afectadas cabe destacar la dureza, la adhesión y la resistencia a fractura.

En la Figura 1-6 se muestra la influencia de los distintos parámetros de control en las propiedades de los recubrimientos PVD.

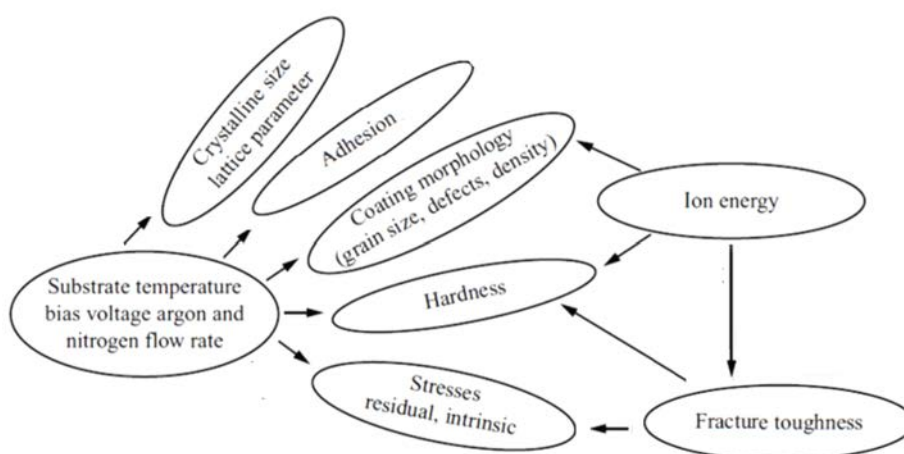


Figura 1-6. Influencia de los parámetros de deposición en las propiedades de los recubrimientos PVD [41]

En los recubrimientos de crecimiento asistido por partículas energéticas, la evolución del recubrimiento siempre se asocia con una orientación preferente o textura cristalina y el desarrollo de esta textura durante el crecimiento posterior [40].

Es frecuente el cambio de textura preferente en función de los parámetros de deposición de los recubrimientos, ya sea tiempo, temperatura o bias.

Oh et al, y Xi et al. describen el cambio de textura de (200) a (111) en función del espesor de capa en recubrimientos TiN depositados por PE-CVD RF-MS [42]. Shen et al. en recubrimientos de $(Al_{1.5}CrNb_{0.5}Si_{0.5}Ti)_{50}N_{50}$ en el que detectan un cambio de textura preferente de (111) a (200) en función del BIAS [43]. Pelleg et al. describen la orientación preferente de recubrimientos TiN (200) en caso de temperaturas bajas del sustrato y/o bajos espesores de capa y la (111) en caso de espesores de capa mayores o altas temperaturas [44].

El desarrollo de la orientación preferente generalmente se explica por aspectos termodinámicos o cinéticos. Consideraciones termodinámicas tienen en cuenta la minimización de la energía total, que es la suma de la energía de la superficie, la energía de deformación. En recubrimientos TiN, los granos con orientación (200) de baja energía superficial crecen inicialmente, pero a medida que se acumula un exceso de energía de deformación, la dirección de crecimiento cambia a la dirección (111) [45].

Las propiedades mecánicas están altamente influenciadas por la dirección principal de crecimiento. Combarriere et al. describen que recubrimientos de TiN depositados por magnetron sputtering reactivo presentan diferentes propiedades mecánicas según la orientación preferente. Mientras que los recubrimientos con textura (111) presentan durezas de 20GPa pero baja resistencia a la erosión, los recubrimientos con textura (200) presentan alta dureza (25GPa) y a su vez buena resistencia a la erosión [46].

D. HIGH POWER IMPULSE MAGNETRON SPUTTERING

En magnetron sputtering convencional, las principales especies depositantes son neutras y la gran mayoría de los iones provienen del plasma de argón y solo un 1% del material pulverizado se ioniza [40]. Sin embargo, los iones metálicos son atractivos para deposición de recubrimientos, ya que permiten un mejor control de las propiedades de la capa a través de la transferencia de energía y de momento y que pueden ser influenciados de manera más eficiente mediante la aplicación de potencial (BIAS) y los campos magnéticos pueden ser empleados para dirigir el flujo de material al sustrato[47,48].

En HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering), se aplican pulsos cortos de alta potencia sobre el blanco a baja frecuencia de repetición, mientras se mantiene la potencia promedio aproximadamente 2 órdenes de magnitud más baja que la potencia máxima pero del mismo orden que la aplicada en DC-MS [36,47]. Esto genera un plasma altamente ionizado de manera que el material del blanco no solo se pulveriza sino que también se ioniza durante el proceso de deposición.

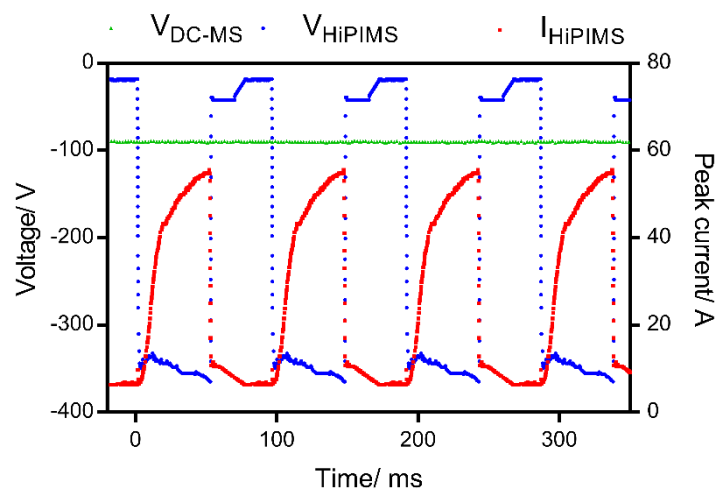


Figura 1-7. Representación de los pulsos de intensidad (rojo) y el voltaje (azul) en los procesos HiPIMS. El voltaje del proceso en modo DC-MS (verde) se muestra como referencia

Los altos flujos de material ionizado en HiPIMS permiten controlar la formación de fases cristalinas [36] y un mejor control del crecimiento de la película al controlar la energía y la dirección de las especies de deposición dando lugar a recubrimientos adherentes, densos y superficies más lisas [49,50].

1.3.2 HVOF (High Velocity Oxygen Fuel)

Las técnicas de proyección térmica se basan en la deposición de recubrimientos metálicos o no metálicos mediante la fusión por temperatura del material de partida en forma de polvo, hilos o barras y que se ve acelerado mediante un flujo de gas a presión generando un haz de partículas que incide sobre la superficie de recubrir [51]. Al impactar sobre la superficie, las partículas quedan adheridas sobre el sustrato y se acumulan hasta el espesor final del recubrimiento que puede ser desde 50 μ m hasta varios milímetros [27].

El proceso se basa en la generación de un flujo de gas de alta energía con una antorcha o pistola al aire o en atmósfera controlada. En los procesos de proyección térmica solamente se recubren las zonas orientadas a la antorcha, lo que permite depositar los recubrimientos en áreas extensas o muy limitadas [52], pero no es posible recubrir cavidades profundas en las que la pistola no pueda entrar [27].

Las principales ventajas de la proyección térmica es que se pueden depositar todos los materiales que presenten fase líquida o suficiente ductilidad por debajo de su temperatura de descomposición con un bajo impacto térmico del sustrato, lo que permite recubrir materiales sensibles a la temperatura como polímeros o madera [52].

La estructura típica de los recubrimientos depositados por proyección térmica se muestra en la Figura 1-8.

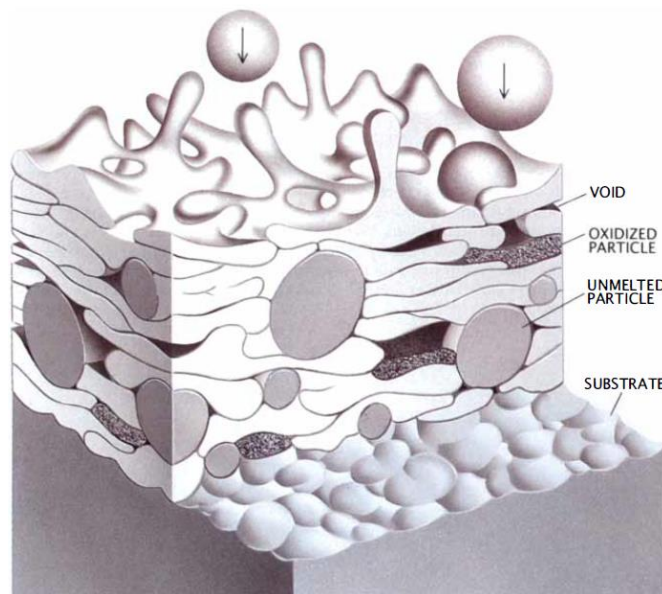


Figura 1-8. Estructura de un recubrimiento HVOF [53]

La estructura de los recubrimientos está formada por una mezcla de partículas fundidas en diferentes grados según el tamaño y el tiempo de residencia. Este efecto, que se observa especialmente en la parte exterior de las partículas [54]. Los recubrimientos presentan microporosidad debido a la porosidad interna de las partículas originales. A menor temperatura y velocidad, mayor es la macroporosidad observable en los recubrimientos.

La preparación de la superficie antes de la deposición del recubrimiento es crítica, independientemente de la naturaleza del sustrato. Mediante un proceso de granallado previo, se generan irregularidades en la superficie del sustrato y se aumenta su rugosidad lo que da lugar a un aumento de la adhesión y la superficie efectiva del sustrato.

Según la fuente de energía térmica y cinética que se emplea, se describen diferentes técnicas: Proyección térmica por llama, Proyección térmica por arco eléctrico o proyección térmica por plasma (APS) [55] .

Los recubrimientos High Velocity Oxygen Fuel (HVOF) empleados durante esta tesis pertenecen a la familia de proyección térmica por llama. Esta técnica se basa en la proyección a alta velocidad de material en forma de polvo fundido o semi-fundido mediante la combustión de un hidrocarburo (metano, propano, acetileno...) con oxígeno a altas presiones [27].

El principal equipamiento de esta técnica es la pistola ya que es el equipamiento responsable de la alimentación, aceleración, calentamiento y direccionado del flujo del material hacia el sustrato.

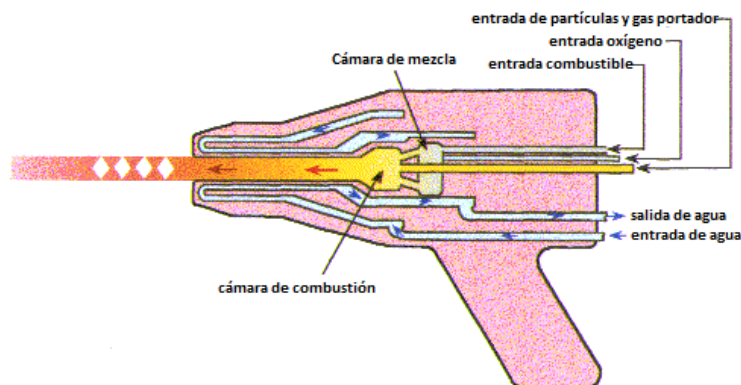


Figura 1-9. Esquema de la pistola de proyección térmica [56]

La pistola del sistema HVOF consiste en una cámara de combustión interna unida a una boquilla Laval convergente bidimensional. La mezcla combustible y oxígeno a alta presión se enciende en la cámara de combustión para crear una llama continua. Los productos de combustión salen de la boquilla a velocidad supersónica con los llamados diamantes de choque asociados. Los materiales de recubrimiento en forma de polvo se inyectan de manera axial o radial y son arrastrados por la llama de alta velocidad generando un haz de proyección de partículas fundidas o semifundidas a velocidades

de hasta 2000m/s y temperaturas del rango de 1800 a 3200°C, según el tipo de combustible empleado y de la relación entre combustible y oxígeno [27,56].

Los recubrimientos HVOF presentan capas densas de con baja cantidad de degradación, transformación de fases u oxidación de los metales presentes en el polvo inicial debido al corto tiempo en que las partículas se encuentran en el interior de la llama [55]. También, debido a la alta velocidad de impacto, los recubrimientos presentan una alta adhesión y menor porosidad que los producidos por otras técnicas de proyección térmica [57]. Las tensiones residuales de compresión inducidas por el impacto de partículas son beneficiosas en los sustratos que trabajan bajo cargas dinámicas aumentando la resistencia a fatiga [58].

Debido a las bajas temperaturas de los sistemas HVOF en comparación con otras técnicas de proyección térmica como la asistida por plasma, esta técnica se emplea principalmente para la formación de recubrimientos metálicos o cermets basados en WC o Cr₃C₂ ya que limita la formación de carburos mixtos frágiles [52,59]. Por ello, y debido a la alta densidad de los recubrimientos y al control de las transformaciones de fase, los recubrimientos HVOF presentan mejores propiedades de erosión que sus equivalentes formados por plasma [60].

1.4 MOJABILIDAD

La mojabilidad (*wettability*) es la capacidad de un líquido de extenderse sobre la superficie de un líquido. Típicamente, los ensayos de mojabilidad en configuración de gota sésil consisten en la determinación del ángulo de contacto en función del tiempo hasta el valor de equilibrio y la medición de la velocidad de avance de la triple línea sobre la superficie sólida.

El ángulo de contacto es dependiente de las tensiones entre las tres fases en contacto y por ello de la composición de las tres fases en contacto y de la evolución de éstas en función del tiempo. Por tanto, no sólo es importante determinar el ángulo de contacto en el momento en que sustrato y gota se tocan, sino que es imprescindible conocer la evolución a lo largo del tiempo de este ángulo y la cinética de difusión y/o de formación de nuevas fases cristalinas.

Una vez que un metal fundido y una superficie de cerámica están en contacto, es posible observar tres comportamientos diferenciados según la interacción entre el sustrato y el metal fundido: mojabilidad no reactiva, mojabilidad disolutiva y mojabilidad reactiva [17-20].

1.4.1 MOJABILIDAD EN EQUILIBRIO

La mojabilidad se describe mediante el valor de equilibrio del ángulo de contacto θ , que es el ángulo con el que la superficie de un líquido intersecta una superficie.

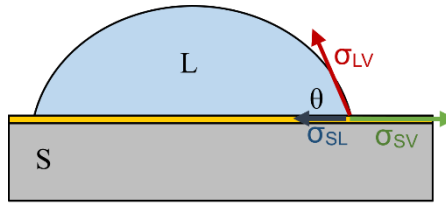


Figura 1-10. Tensiones en equilibrio en el punto triple de una gota líquida sobre una superficie sólida

En un sistema determinado, este ángulo es función directa de las tensiones superficiales en el punto triple [61], y se describe mediante la ecuación de Young (ecuación 1-1):

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} \quad 1-1$$

Donde σ_{SV} es la tensión superficial correspondiente a la interfase sólido-vapor, σ_{SL} la tensión superficial correspondiente a la interfase sólido-líquido y σ_{LV} la correspondiente al líquido-vapor.

En este mismo sistema ideal, el trabajo de adhesión del sistema (W_a) se define como la energía requerida para separar reversiblemente un sólido y un líquido que tienen una interfaz común de área de unidad, creando dos superficies libres, una sólido-vapor y una líquido-vapor. El trabajo de adhesión es la medida de la fuerza del contacto entre dos fases.

Así, se puede describir la ecuación de Young-Dupré (ecuación 1-2) que relaciona el ángulo de contacto con el trabajo de adhesión (W_a) y la energía de superficie del líquido σ_{LV} mediante el ángulo de contacto intrínseco θ_Y .

$$\cos \theta_Y = \frac{W_a}{\sigma_{LV}} - 1 \quad 1-2$$

De acuerdo con la Ecuación 1-2, el ángulo de contacto intrínseco θ_Y en un sistema líquido / sólido no reactivo es el resultado de la competencia entre dos fuerzas: (i) las fuerzas de adhesión entre las fases líquida y sólida, expresadas por la cantidad de adhesión energía que promueve la mojabilidad y (ii) fuerzas de cohesión del líquido tomadas en cuenta por la energía de la superficie del líquido σ_{LV} que actúa en la dirección opuesta (la energía de cohesión del líquido es igual a $2\sigma_{LV}$) [62], por lo que cuanto mayor es el trabajo de adhesión, menor es el ángulo de contacto.

Así, un líquido moja una superficie si la energía del sistema se ve reducida por la presencia de una película de líquido [63]. La Figura 1-11 muestra los diferentes escenarios que se pueden observar en función de las diferentes tensiones superficiales del sistema.

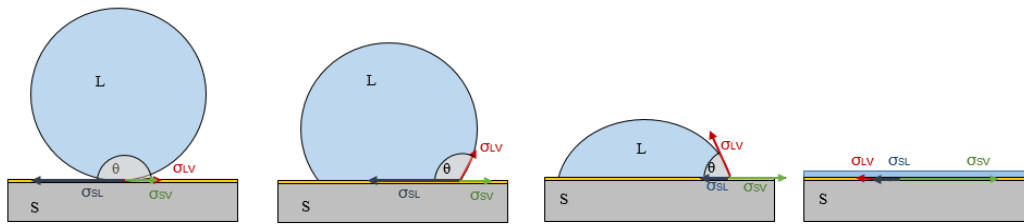


Figura 1-11. Distintos casos de mojabilidad según el equilibrio de tensiones

Ángulos de contacto elevados ($>90^\circ$) corresponden a una mojabilidad pobre, por lo contrario, ángulos de contacto bajos ($<90^\circ$) describen situaciones de buena mojabilidad. Se considera que la mojabilidad es perfecta cuando el líquido se extiende como una película sobre el sustrato ($\theta \approx 0^\circ$) y ángulos cercanos a 180° muestran la falta de mojabilidad.

Tanto la ecuación de Young (1-1) como la de Young-Dupré (1-2) son válidas sólo para superficies ideales, es decir, planas, no deformables y químicamente homogéneas en contacto con un líquido no reactivo en presencia de una fase vapor. Estas condiciones son difícilmente alcanzables en la realidad pero sirven como punto de partida.

1.4.2 MOJABILIDAD DINÁMICA: MOJABILIDAD NO REACTIVA

La mojabilidad no reactiva es el caso ideal descrito por la ecuación de Young. La solubilidad entre las dos fases y con ello la transferencia de masas a través de las interfases es despreciable por lo que las energías superficiales se pueden considerar constantes a lo largo del tiempo [64].

Tal y como se ha descrito en el apartado anterior, el ángulo de contacto en mojabilidad no reactiva es el resultado de dos tipos de fuerzas en competencia. Por un lado, fuerzas de adherencia que se desarrollan entre las fases líquida y sólida, y por otro las fuerzas de cohesión del líquido tenidas en cuenta por la energía superficial del líquido σ_{LV} que actúa en la dirección opuesta.

En este caso, el ángulo de contacto será resultado de las fuerzas cohesivas del líquido y la tensión superficial y el tiempo necesario para llegar al estado de equilibrio es dependiente de la viscosidad de la fase líquida.

Ejemplos de mojabilidad no reactiva son la aleación eutéctica Ag-Si sobre α -SiC [64], Pb sobre hierro /acero [65] o aleación Ni-B (50-50%) sobre HfB_2 (Figura 1-12).



Figura 1-12. Imagen de microscopía óptica de NiB50/HfB₂ [66]

En este tipo de mojabilidad la interfase se observa plana y no se detecta la formación de compuestos nuevos. La velocidad de avance en estos sistema es muy alta ya que la

viscosidad de los metales líquidos y las aleaciones es muy baja, apenas unos pocos mPa·s. Como regla general el tiempo necesario para que una gota de un milímetro alcance el ángulo de contacto de equilibrio es de alrededor de 10 ms. Se observan velocidades de avance más lentas cuando el ángulo de contacto final es inferior a 20°, debido al efecto de la fricción [67,68].

En estos sistemas la velocidad de avance están controladas por el flujo viscoso y se describe mediante una función potencial de la velocidad de la triple línea U frente al ángulo de contacto instantáneo θ (ecuación 1-3) [69].

$$U \sim \theta^n \quad 1-3$$

El valor del exponente n depende de las aproximaciones realizadas en los modelos matemáticos y es igual a 2, en el caso de disipación viscosa en la triple línea o igual a 3 en el caso de disipación viscosa en el interior de la gota [69].

En el caso de gotas esféricas, la ecuación 1-3 es equivalente a la ecuación 1-4

$$R^{3n+1} \sim t \quad 1-4$$

donde R es el radio de contacto de la gota y t el tiempo [69].

En muchos casos la propagación de una gota macroscópica va acompañada de una película de precursor que es una película submicrométrica de extensión lateral macroscópica, que parte de la triple línea y se extiende por delante de ésta con una velocidad mucho mayor [63].

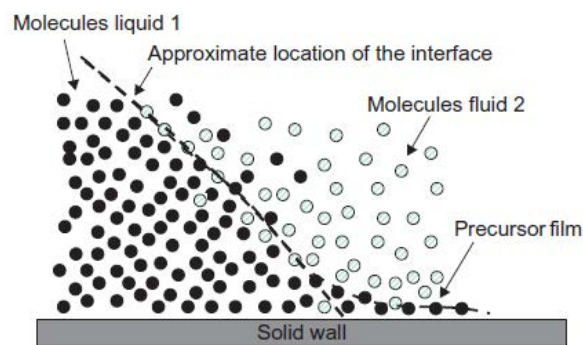


Figura 1-13. Formación de una película de precursor [63]

El film de precursor puede ser explicado por consideraciones termodinámicas, debido a la diferencia de potencial químico entre la superficie del sólido y el gas, moléculas del líquido se intercalan progresivamente bajo la acción de la “presión” causada por las interacciones de van der Waals entre el líquido y el sólido. Esta película tiene un efecto lubricante en tanto que el líquido se extiende más rápido cuando ésta se encuentra presente en la superficie del sólido [70].

1.4.3 MOJABILIDAD DINÁMICA: MOJABILIDAD DISOLUTIVA

En el proceso de mojabilidad disolutiva la fase líquida disuelve la fase sólida a la que está mojando. Aunque este tipo de mojabilidad no implica la formación de nuevos productos y puede considerarse una etapa necesaria en la mojabilidad reactiva.

En sistemas binarios en las que la fase líquida y la fase sólida tienen alta solubilidad mutua, las composiciones iniciales se encuentran lejos de la saturación lo que causa interdifusión normal en la interfase y migración de la frontera en el caso en que los coeficientes de difusividad sean distintos [71]. En el caso de ensayos de gota sésil, la composición en la triple línea depende de las velocidades relativas entre la interdifusión y la velocidad de avance de la gota [72]. La disolución afecta la dinámica de mojado en la triple línea debido a que se modifican las energías interfaciales y la geometría de la línea de contacto [73].

En la Figura 1-14 se muestra un esquema de la mojabilidad disolutiva, en la que la velocidad de avance de la gota es mucho mayor que la interdifusión de manera que no hay tiempo para la interdifusión cerca de la triple línea y el ángulo de contacto es el valor definido por la ecuación de Young.

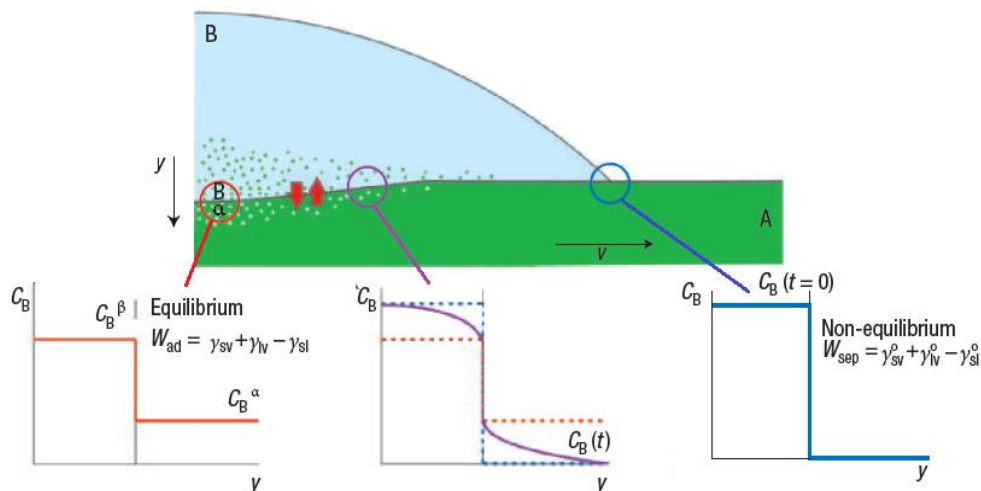


Figura 1-14. Esquema de las distintas zonas observadas en la sección de la gota en mojabilidad disolutiva (adaptado de [72])

En el interior de la gota, A y B difunden entre ellos hasta la solubilidad límite de cada una de ellas formando las fases α y β . En el otro extremo, las fases puras A y B se encuentran en contacto directo en la triple línea. En el medio, existen situaciones intermedias que resultan en gradientes de concentración. En los sistemas disolutivos, el avance de la gota se frena cuando existe equilibrio entre las fuerzas superficiales y fuerzas químicas en el sistema [73] así que la gota avanza hasta que el ángulo de contacto es cercano a cero o hasta que el frente de avance se solidifica debido a la disolución constante del sustrato que modifica la composición del líquido hasta que solidifica [72].

Sistemas que presentan este tipo de mojabilidad son Ag-Mo o Cu-Nb (en sistemas de solubilidad limitada) o Au-Ni, Cu-Ni (alta solubilidad) [72].

La Figura 1-15 muestra la evolución del perfil de la gota y la formación de un cráter en ensayos de mojabilidad disolutiva en función del tiempo.

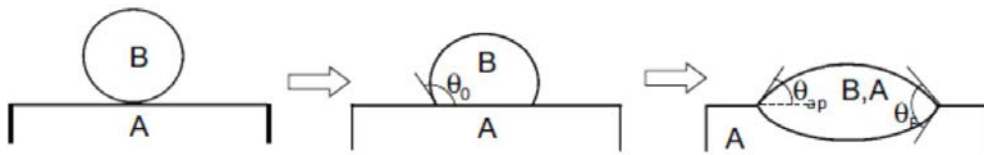


Figura 1-15. Evolución del perfil de la gota en ensayos de mojabilidad disolutiva [74]

La Figura 1-15 muestra que la mojabilidad de un metal líquido B conduce rápidamente, en unos pocos ms, a un primer ángulo de contacto θ_0 correspondiente al ángulo de contacto intrínseco de B puro en equilibrio metastable con A. Seguidamente, el proceso de mojabilidad continúa con la disolución de A en B, lo que lleva a la formación de un cráter hasta la saturación de B en A, mostrando un ángulo de contacto aparente θ_{ap} pero la sección transversal muestra la formación del ángulo de contacto final θ_F distinto de θ_0 .

La velocidad de disolución puede estar limitada por el proceso de transferencia de átomos del sólido al líquido en la interfase o por el transporte de átomos del sustrato desde el líquido en la interfase al interior de la gota.

En el primer caso, Protsenko et al. describen la velocidad de avance mediante la ecuación 1-5 [75]

$$U = \frac{4K_{dis}C_{eq}}{3\rho_s\theta_Y} \quad 1-5$$

donde K_{dis} es la constante de disolución del sólido en el líquido, C_{eq} es la concentración en el equilibrio (solubilidad), ρ_s es la densidad del sólido y θ_Y es el ángulo de contacto de Young del sistema. Esta ecuación predice una velocidad de avance constante con el tiempo.

El segundo caso describe que la etapa limitante es el transporte de sólido en disolución lejos de la interfase S-L y es altamente complejo. En el artículo citado anteriormente, Protsenko et al. analizan el efecto de la difusión de un soluto en un líquido y concluyen que la difusión no puede ser el principal mecanismo de transporte y que la contribución de los mecanismos de convección ha de ser considerable. Utilizando análisis de órdenes de magnitud, describen que el transporte de masa masivo asistido por corrientes de Marangoni puede explicar las constantes de tiempo observadas para la mojabilidad disolutiva de cobre sobre silicio [75].

1.4.4 MOJABILIDAD DINÁMICA: MOJABILIDAD REACTIVA

La mojabilidad reactiva se da en sistemas en las que el líquido B no es reactivo, el sólido A es soluble en el líquido dando lugar a una aleación A-B y a la formación de un producto

P en la interfase sólido- líquido, que presenta una mejor mojabilidad para la aleación A-B que el sistema inicial.

Este tipo de mojabilidad requiere la disolución del sustrato y la posterior formación de productos de reacción en la interfase y en el interior de la fase líquida [73].

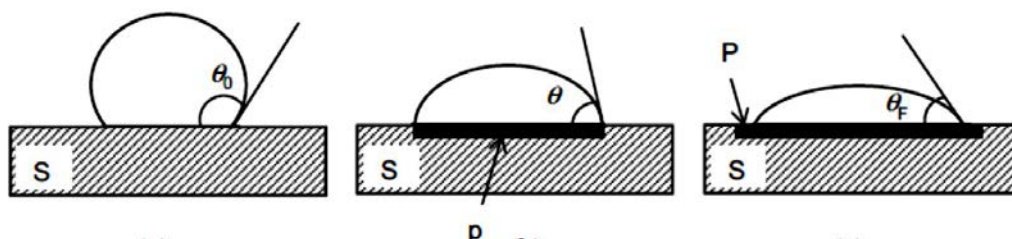


Figura 1-16. Evolución del perfil de la gota en ensayos de mojabilidad reactiva [76]

La formación de productos de reacción en la interfase en la mojabilidad de sistemas metal-metal y metal-cerámico, especialmente en las proximidades de la línea de contacto (triple línea) presenta un sistema muy complejo ya que pueden generarse productos de reacción en ausencia de equilibrio químico global que pueden ser transitorios e incluso desaparecer [73].

Un caso particular de la mojabilidad reactiva, pero de gran importancia es la mojabilidad impulsada por la formación de compuestos intermetálicos en la interfase en el líquido y sólido [73]. Los compuestos intermetálicos se forman isotérmicamente, en la escala de tiempo de propagación, por disolución del sustrato y posterior reacción. Los compuestos formados en la región de la línea de contacto, que retardan o detienen la propagación de la gota, a menudo no están en equilibrio químico debido a los gradientes de concentración de soluto dentro de la gota [77].

La formación de fases sólidas puede afectar significativamente la mojabilidad [77]. La escala de tiempo del avance de la gota en ensayos de mojabilidad con formación de compuestos en la interfase se encuentra entre 10 y 10^4 s lo que es varios órdenes de magnitud más rápido que en sistemas no reactivos. Esto implica que la velocidad de avance no está determinado por la disipación viscosa si no por la velocidad interfacial en la triple línea (TL)[69].

Debido a la condición de que el solvente siempre moja mejor el producto de reacción, el líquido no puede avanzar más allá de la zona en la que se ha formado el compuesto intermetálico y el metal fundido siempre está en contacto o cerca del sólido sin reaccionar. Por ello la velocidad de reacción en la TL es más rápida que lejos de esta interfase en la que la transferencia de reactivos se da mediante la difusión del elemento A través de la capa de intermetálicos AB [64].

Asimismo, la morfología de los productos formados en esta interfase puede influenciar el transporte de los elementos del sustrato[77]. Una vez se ha formado una capa densa de compuestos intermetálicos, la difusión de los elementos del sustrato ha de darse a través de esta fase mediante difusión en estado sólido lo que reducirá la velocidad de disolución. Adicionalmente, al engrosarse esta capa, el transporte se irá ralentizando y la formación de compuestos intermetálicos en la triple línea puede frenar completamente

el avance de la gota. Por otro lado, si la capa de intermetálicos es porosa, la disolución se puede acelerar por efecto de capilaridad [78].

De esta manera, la velocidad de avance está controlada por el más lento de los dos pasos típicos de procesos en la interfase: reacción en la superficie y transporte de masa del producto desde la superficie al interior de la gota o de los reactivos de la gota a la interfase [64].

A partir de estas premisas se pueden definir dos escenarios extremos según cuál de los dos procesos sea el limitante: la reacción entre A y B para dar AB o la difusión de B al *bulk* (o la transferencia de A a la TL) [64].

A. MOJABILIDAD LIMITADA POR REACCIÓN

En este caso se considera que la cinética de la reacción en la triple línea es el proceso limitante de la velocidad de mojado ya que la difusión dentro de la gota es muy rápida o no es necesaria si la gota ya es el metal reactivo.

En el caso de control por reacción en la triple línea, la velocidad de avance de la gota se espera constante en función del tiempo [79].

Basados en las suposiciones de que el ángulo de contacto instantáneo es mayor pero cercano al ángulo de contacto de equilibrio y que la velocidad de reacción está controlado por el proceso de transferencia de átomos en la interfaz sustrato / aleación, Dezellus et al proponen que la mojabilidad limitada por reacción está descrita por la ecuación 1-6.

$$\cos \theta_F - \cos \theta = (\cos \theta_F - \cos \theta_0) \exp(-kt) \quad 1-6$$

donde θ_F es el ángulo de contacto en el equilibrio y θ el ángulo de contacto instantáneo.

Según esta ecuación la representación gráfica del logaritmo de $\cos \theta_F - \cos \theta$ en función del tiempo daría lugar a rectas de pendiente igual a la constante cinética pero de signo contrario [80].

B. MOJABILIDAD LIMITADA POR DIFUSIÓN

Mortensen et al. describen que la velocidad de avance a temperatura constante es función del ángulo de contacto según la siguiente ecuación 1-7 :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2DF(t)}{en_v} (C_0 - C_e) \cdot \theta \quad 1-7$$

donde D es el coeficiente de difusión en el líquido, n_v el número de moles de soluto reactivo por unidad de volumen del producto de reacción, e el espesor del producto de reacción en la TL, C_0 la concentración nominal de soluto reactivo en la gota (campo

lejano) y C_e la concentración de soluto reactivo en equilibrio con el producto de reacción (tal que $C = C_e$ en la TL). $F(t)$ es estrictamente una función del tiempo, pero en realidad varía tan poco que puede considerarse constante, permaneciendo cerca de 0.04 en los experimentos habituales de gota sésil [81].

1.5 MOJABILIDAD SOBRE RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS

La mojabilidad de los metales fundidos sobre las superficies de trabajo (moldes, herramientas, etc.) es un parámetro crítico durante los procesos de fabricación. Por ejemplo, en la inyección de aluminio es deseable siempre que la mojabilidad sea baja, ya que de lo contrario, se pueden formar adhesiones locales, defectos en las piezas y en el peor de los casos, reacciones entre los metales y el molde que pueden dañar de forma permanente este último [82].

La mojabilidad también puede servir para capturar la interacción entre estas aleaciones ligeras y las herramientas de corte para su mecanización. La adhesión de aluminio en los hilos de corte de las herramientas de corte (*build-up edge*) es el principal problema que limita la práctica la vida útil de la herramienta [83].

Los estudios de mojabilidad de aluminio fundido sobre materiales cerámicos se usan en múltiples aplicaciones, como en la determinación de la eficacia de los materiales cerámicos en su aplicación como filtros [84], para evaluar la influencia de los aditivos en alúmina sinterizada para aumentar la resistencia a la corrosión al aluminio fundido [85].

Otro tema en el que la mojabilidad es clave es en los materiales compuestos, donde los materiales de refuerzo deben ser mojados por el medio continuo. Esto es especialmente crítico en la síntesis de materiales metálicos reforzados con fibras de carbono (MMC, Metal Matrix Composites) basados en aleaciones de aluminio y de magnesio. Si la mojabilidad entre la matriz metálica y las fibras no es elevada, la mejora esperada en las propiedades mecánicas se puede ver reducida o incluso se puede dar un empeoramiento en el comportamiento final respecto el comportamiento mecánico de la matriz sin refuerzo. Estos estudios se han utilizado para comparar el comportamiento de diferentes aleaciones [86–89], para evaluar el efecto de los aditivos en su uso como aglutinantes [90], o para evaluar la eficacia de los recubrimientos metálicos en la fase de refuerzo para mejorar la mojabilidad del metal fundido [91,92].

La capacidad protectora de los recubrimientos frente la corrosión del aluminio fundido se evalúa generalmente a escala de laboratorio mediante ensayos de corrosión simplificados. Estos ensayos pueden realizarse en dos configuraciones distintas: ensayos de inmersión en metal fundido o análisis de la mojabilidad mediante ensayos de gota sésil.

1.5.1 ENSAYOS DE INMERSIÓN

Los estudios de corrosión se pueden realizar por inmersión del sustrato en el metal fundido y posterior análisis de la extensión del daño mediante la comprobación de la superficie de la muestra y la sección transversal. La repetición del ensayo en diferentes momentos permite una descripción cuantitativa de este proceso.

Existen numerosos estudios en la literatura en los que se analiza la resistencia frente a aluminio fundido de recubrimientos PVD sobre sustratos de acero mediante ensayos de mojabilidad: Recubrimientos acero nitrurado [15], recubrimientos PVD: ZrN [15], CrN [15], TiN [93], recubrimientos CVD Ti(C,N) [93], Ti(B,N) [93], Ti,Al (C,N) [93], PVD CrN/AlN/Al₂O₃ [94], PVD TiN [94,95], PVD TiN-DLC [94].

Entre ellos vale la pena destacar las siguientes contribuciones por su descripción del mecanismo de ataque por aluminio fundido en recubrimientos PVD. En ensayos de inmersión en AlSi8Cu3Fe, Persson et al. analizan la resistencia de recubrimientos CrN sobre H13 depositados mediante PVD arco en función de la temperatura y del tiempo. En estos ensayos determinan que los defectos del recubrimiento actúan como canales y permiten un ataque local del sustrato dando lugar a compuestos intermetálicos entre hierro y aluminio. A continuación la coalescencia de los puntos de ataque agrava el ataque corrosivo [96]. Por otro lado, Molinari et al. analizan mediante ensayos de inmersión el efecto de los recubrimientos PVD arco (CrN y ZrN) y/o tratamientos superficiales de nitruración u oxinituración sobre acero H11 frente a la resistencia a AlSiCu. De nuevo describen la mejora en la resistencia del sustrato al ataque químico por aluminio. En este estudio describen dos alcances en el ataque por aluminio, generalizado en el caso de las muestras nitruradas y oxinituradas o sin recubrimiento, y localizado en el caso de muestras recubiertas por PVD [15].

En lo que respecta a ensayos de corrosión con recubrimientos HVOF, se analiza mediante ensayos de inmersión la resistencia a aluminio fundido en recubrimientos realizados por thermal spray HVOF Ni [97], WC-Co [98], Thermal spray APS (atmospheric plasma spray) ZrO₂-Y₂O₃ [97], ZrO₂-MgO [97], Cr₂₃C₆ [95], Ti(Al,O)/Al₂O₃ y TiAl(O)/Al₂O₃ [99].

López et al analizan la resistencia de muestras de acero al carbono recubiertas por WC-Co depositado mediante HVOF mediante ensayos de inmersión en Al9Si3Cu. Después de ensayos de 24h, describen la infiltración de aluminio a través de la fase cerámica pero sin llegar a entrar en contacto con el sustrato de acero [98].

De manera similar, Peter et al. analizan mediante ensayos de inmersión cíclica en la aleación de aluminio A356 (Al-Si7-Mg0.3) la resistencia de recubrimientos basados en Ni-Cr depositados por HVOF y ZrO₂-MgO depositados por APS (Atmospheric Plasma Spray technique) con una capa de anclaje de NiCoCrAl. En ambos recubrimientos se observa agrietamiento y delaminación debido a los ciclos térmicos pero no se detectan signos de corrosión [100].

Salman et al. analizan la resistencia de recubrimientos $Ti(Al,O)/Al_2O_3$ y $TiAl(O)/Al_2O_3$ depositados por HVOF sobre H13 frente a $Al_7Si_0.3Mg$ a $700^\circ C$ mediante ensayos de inmersión. En este estudio identifican como factores críticos en la soldadura de aluminio, la rugosidad, la no uniformidad del espesor y los defectos locales del recubrimiento.

En todas las muestras descritas, la resistencia del sustrato a la corrosión por aluminio fundido aumenta de manera considerable en presencia del recubrimiento. En el caso de los recubrimientos HVOF esto es debido principalmente al espesor de capa, que puede ser de hasta unos pocos centenares de micras.

1.5.2 ENSAYOS MOJABILIDAD POR GOTA SÉSIL

Los experimentos de mojabilidad por inmersión no permiten dilucidar el mecanismo y la cinética de la interacción entre sustrato y aluminio fundido debido al contacto homogéneo, masivo y prolongado en la aleación fundida. A pesar de que las fases generadas y la morfología de las mismas son equivalentes, los ensayos de mojabilidad mediante gota sésil separan en el espacio los diferentes procesos que tienen lugar y permiten la comparación cuantitativa del desempeño de los recubrimientos.

En estos estudios, una gota de metal se coloca sobre un sustrato y la proyección lateral de la gota se registra como una función del tiempo. Después, ángulo de contacto y el radio de contacto se analizan por medio de análisis de imagen. Tal y como se ha descrito en la sección 1.4, los ensayos de mojabilidad por gota sésil permiten determinar los mecanismos limitantes en el avance de la gota y cuantificar las dinámicas de mojado.

Contrariamente a la numerosa bibliografía que describe la mojabilidad mediante ensayos de inmersión, los estudios de mojabilidad de recubrimientos cerámicos mediante ensayos de mediante gota sesil son extremadamente raros.

La mayoría de publicaciones describen la mojabilidad mediante ensayos sobre materiales sinterizados: mullita y SiO_2 [101,102], Al_2O_3 [84], TiB_2 [88,102,103], AlN , TiN y TiC [102], SiC [89] o monocristalinos: SiC [84,86], Al_2O_3 [104].

La mojabilidad establecida en estos sistemas es generalmente no reactiva y es posible determinar un ángulo de contacto de equilibrio que permanece constante después de una etapa transitoria inicial. En algunos casos, la mojabilidad es disolutiva y se genera un cráter bajo la gota que es responsable de la observación de un ángulo de contacto aparente (Ni-Si sobre SiC [105], Al sobre Al_2O_3 [106]).

En los casos de mojabilidad reactiva, ésta se da por la reacción redox entre aluminio metálico y el material cerámico (Al sobre TiO_2 [107], Al sobre TiB_2 [108], Al sobre Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 o SiO_2 [109]). Tras el ensayo de moajbilidad, el estudio de la sección transversal de las gotas permiten la caracterización de la formación de fases nuevas en la interfase sustrato- cerámico y el análisis de la evolución temporal de la gota permiten determinar el mecanismo de mojado.

CAPÍTULO 2
OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Tal como se ha descrito en la introducción teórica, la interacción de recubrimientos cerámicos con aluminio fundido es una cuestión crítica en múltiples procesos industriales como la inyección, extrusión o en herramientas de corte para aluminio. Desde un punto de vista fundamental, la mojabilidad del aluminio fundido con la superficie de un material se puede estudiar mediante ensayos de gota sésil.

En los últimos años ha cobrado gran interés el recubrimiento de herramientas de acero para inyección o extrusión de aluminio con capas cerámicas, mayoritariamente depositadas por PVD, pero también por otras técnicas como HVOF. Sin embargo, en la bibliografía se hallan descritos únicamente ensayos de gota sésil con aluminio sobre materiales cerámicos monocristalinos o sinterizados y no sobre recubrimientos cerámicos. En nuestro conocimiento, la única excepción es una publicación de Shen et al. [110] en la que describen la mojabilidad de aluminio 99.99% sobre de sustratos de acero inoxidable 304, tungsteno o alúmina monocristalina recubiertas por una capa de (Ti,Al)N depositada por MS-PVD.

Por otro lado, es conocido que la morfología de los materiales cerámicos depositados es muy diferente de los obtenidos por sinterización y que el procedimiento y los parámetros de deposición del recubrimiento determinan su microestructura y la formación de posibles defectos, tales como poros, huecos, grietas o macro-partículas [111]. Los ensayos de mojabilidad mediante gota sésil con aluminio fundido sobre sustratos recubiertos con cerámicas podrían dar lugar a una mayor comprensión de las interacciones que tienen lugar en la superficie de los moldes y permitiría desarrollar recubrimientos con mejores características protectoras.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, el objetivo de esta tesis es caracterizar la interacción entre aleaciones de aluminio fundido y distintos recubrimientos para su uso potencial en la protección de moldes de inyección de aluminio. Este objetivo general se desarrolla a través de los siguientes objetivos específicos:

1. Diseñar y construir un equipo que permita estudiar la mojabilidad a alta temperatura entre metales fundidos y distintos sustratos. Desarrollar la metodología para el estudio dinámico de esta interacción mediante el análisis del ángulo y del radio de contacto.
2. Caracterizar la interacción entre aleaciones de aluminio fundido y recubrimientos depositados por HVOF de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ y WC-CoCr sobre sustratos de acero.
3. Caracterizar la interacción entre aleaciones de aluminio fundido y recubrimientos depositados por MS-PVD o HiPIMS de TaN, TiB_2 , TiN y TiAlN sobre sustratos de acero.
4. Estudiar la influencia de la morfología y composición de los recubrimientos en el mecanismo y la cinética de mojabilidad, a partir de la caracterización microestructural de las muestras tras los ensayos.

CAPÍTULO 3
MATERIALES Y MÉTODOS

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Esta tesis está centrada en el estudio de la mojabilidad de aleaciones de aluminio sobre recubrimientos cerámicos sobre sustratos de aceros. Adicionalmente se ha analizado la mojabilidad de aluminio sobre los sustratos de acero sin recubrir y sobre recubrimientos de proyección térmica HVOF.

En este capítulo se describen los diferentes sustratos y aleaciones de aluminio usados a lo largo de la tesis. Seguidamente se presentan los procesos de recubrimiento de las muestras tanto por PVD como por proyección térmica. También se describe el equipo de mojabilidad utilizado y los procedimientos desarrollados para la realización de los ensayos de mojabilidad y su posterior análisis.

Finalmente se describen las diferentes técnicas usadas para la caracterización de los recubrimientos y las muestras tras los ensayos de mojabilidad.

3.1 SUBSTRATOS

3.1.1 ACERO AISI H13

El sustrato usado para los recubrimientos PVD ha sido el acero H13, también denominado DIN 1.2344. Este acero aleado con cromo- vanadio- molibdeno pertenece a la familia de los aceros de herramientas para trabajo en caliente. Se caracteriza por sus propiedades de tenacidad y su resistencia a fatiga térmica y por ello se usa principalmente en herramientas para extrusión (discos de presión, matrices,...)[112].

La composición típica de este acero se presenta en la Tabla 3-1[113].

Tabla 3-1. Composición del acero H13

| Elemento | Contenido (%) |
|-----------------|----------------------|
| Cromo, Cr | 4.75-5.50 |
| Molibdeno, Mo | 1.10-1.75 |
| Silicio, Si | 0.80-1.20 |
| Vanadio, V | 0.80-1.20 |
| Carbono, C | 0.32-0.45 |
| Níquel, Ni | 0.3 |
| Cobre, Cu | 0.25 |
| Manganeso, Mn | 0.20-0.50 |
| Fósforo, P | 0.03 |
| Azufre, S | 0.03 |

Las probetas de acero empleadas para los ensayos de mojabilidad provienen de una barra de 15mm de diámetro sin tratamiento térmico y han sido cortados en discos de 3mm de espesor. Estos han sido refrentados para asegurar caras planoparalelas.

Se han pulido los discos a acabado especular mediante una pulidora automática MetaServ250 de la compañía BUEHLER usando papeles abrasivos de carburo de silicio de tamaño de grano decreciente, P240, P600 y P1200, durante 2 minutos y con agua

3.1. SUBSTRATOS

como lubricante. A continuación, se han usado suspensiones de diamante sobre paño de tela, primero de $6\mu\text{m}$ y finalmente de $1\mu\text{m}$, durante 5 minutos. Durante todas las etapas del pulido se aplica una fuerza de 20N. En la Figura 3-1 se muestran los discos de acero antes y después de la preparación metalográfica.

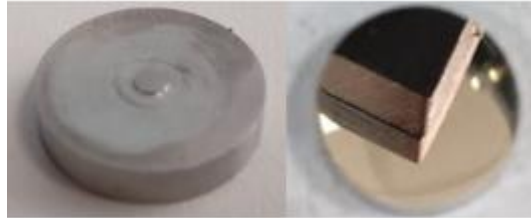


Figura 3-1. Placa de acero 2344 antes y después del proceso de pulido

Con el objeto de reducir el tiempo de pulido, se desarrolló un portamuestras que permite el pulido de hasta 20 muestras simultáneamente. Para ello, las muestras se adhieren al sustrato metálico mediante una gota de adhesivo acrílico y se deja curar una media hora. Este dispositivo encaja en el disco de la pulidora automática y una vez colocado se pueden pulir las probetas con el proceso descrito anteriormente. Una vez están los discos pulidos, se separan del plato metálico con acetona, calor o presión. Es importante eliminar cualquier resto de adhesivo con acetona antes de introducirlos en la cámara de PVD para su recubrimiento.



Figura 3-2. Portamuestras para el pulido simultáneo de 20 probetas



Figura 3-3. Anverso del portamuestras

Después del pulido especular y antes de introducir las muestras en la cámara de PVD, los sustratos se someten a un proceso de limpieza con ultrasonidos y acetona para eliminar restos de lubricantes de las suspensiones de diamante y secado al aire.

3.1.2 ACERO AISI 4340

El acero AISI 4340 es un acero de baja aleación al cromo níquel molibdeno que se ha empleado para los recubrimientos HVOF. Este material posee alta templeabilidad, resistencia mecánica y tenacidad. Su aplicación principal es la fabricación y reparación de elementos de gran sección sometidos a altos esfuerzos dinámicos como cigüeñales, ejes de transmisión, poleas, árboles de levas...

Su composición se presenta en la Tabla 3-2 [114]:

Tabla 3-2. Composición del acero AISI 4340

| Elemento | Contenido (%) |
|-----------------|----------------------|
| Carbono, C | 0.38-0.43 |
| Manganeso, Mn | 0.60-0.80 |
| Silicio, Si | 0.15-0.35 |
| Cromo, Cr | 0.70-0.90 |
| Níquel, Ni | 1.65-2.00 |
| Molibdeno, Mo | 0.2-0.3 |
| Fósforo, P | ≤0.035 |
| Azufre, S | ≤0.04 |

La superficie del sustrato fue pulida y arenada con partículas de corindón para obtener una rugosidad de $R_a=3.5\mu\text{m}$ antes del proceso de deposición HVOF para incrementar la adherencia del recubrimiento.

3.1 ALEACIONES DE ALUMINIO

A lo largo de la presente tesis se han usado dos aleaciones de aluminio distintas. Un aluminio de alta pureza 99,998% y una aleación hipoeutéctica aluminio-silicio.

3.1.2 ALUMINIO DE ALTA PUREZA

La aleación de aluminio 1199 pertenece a la familia de aleaciones de forja comercialmente puras (series 1xxx) y contiene al menos un 99,99% de aluminio, siendo el menos aleado de la familia.

El aluminio puro presenta propiedades mecánicas relativamente bajas y no puede ser mecanizado. Pero debido a su elevada resistencia a los agentes atmosféricos, alta conductividad térmica y eléctrica su uso está muy extendido en la fabricación de conductores eléctricos, condensadores, intercambiadores de calor, así como para embalaje[7].

En los ensayos de mojabilidad se ha usado aluminio de alta pureza (99.998%) en lugar de la aleación 1199, adquirido a Alfa Aesar en forma de plancha de 1mm de espesor, calidad Puratronic® (ref. 11373).

3.2.2. ALUMINIO Al9Si3Cu

La aleación de aluminio Al-Si (serie 3xx, aluminios de fundición, *cast alloy*) utilizada en los ensayos de mojabilidad es la A380 de composición 9% silicio y 3% cobre. Esta aleación es una de las más usadas en la fabricación de piezas de aluminio por colada debido a su fluidez, estanqueidad a la presión y resistencia al agrietamiento en caliente. Se utiliza para una amplia gama de productos, los que incluyen carcasas de equipos electrónicos, cajas de cambios, soportes de motores y herramientas. La presencia de cobre en la aleación aumenta la dureza y la resistencia de la misma por endurecimiento por precipitación de estructuras basadas en Al₂Cu [7].

La composición del aluminio A380 se presenta en la Tabla 3-3 [115].

Tabla 3-3. Composición del aluminio A380

| Elemento | Contenido (%) |
|-----------------|---------------|
| Aluminio, Al | Bal. |
| Cobre, Cu | 3.0-4.0 |
| Magnesio, Mg | 0.1 |
| Hierro(máx), Fe | 1.3 |
| Estaño, Sn | 0.35 |
| Níquel, Ni | 0.5 |
| Zinc, Zn | 3.0 |
| Manganeso, Mn | 0.5 |
| Silicio, Si | 7.5-9.5 |
| Otros metales | 0.5 |

Los ensayos iniciales realizados durante la implementación del reactor se realizaron con secciones de un lingote industrial. Este material presentaba una alta microporosidad con aire incluido en el lingote. Esto daba lugar a la introducción de oxígeno en el sistema en el momento de la fusión del aluminio impidiendo la formación de una gota esférica debido a la oxidación del metal. Es por ello que se optó por una aleación sintética adquirida a Goodfellow de la composición teórica Al 88%, Si 9,0% y Cu 3,0% (ref. LS 360986/2).

3.3 RECUBRIMIENTOS

Se han realizado ensayos de mojabilidad sobre dos tipos de recubrimientos: PVD *Magnetron Sputtering* y HVOF. A continuación se describen los equipos empleados para la deposición de los recubrimientos.

3.3.1 PVD MAGNETRON SPUTTERING

Los recubrimientos por PVD *Magnetron Sputtering* empleados en esta tesis se han depositado mediante un equipo Cemecon CC800/9 ML HiPIMS.



Figura 3-4. Máquina CemeCon CC800/9 ML HiPIMS. Exterior (izq.) e interior de la cámara de reacción (der.)

Este sistema utiliza la técnica de *Magnetron Sputtering*. El equipo consta de 6 cátodos, de los cuales dos pueden trabajar en modo DC (*Direct Current*) o HiPIMS (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*) y los cuatro restantes en modo DC. El esquema del reactor se observa en la Figura 3-5.

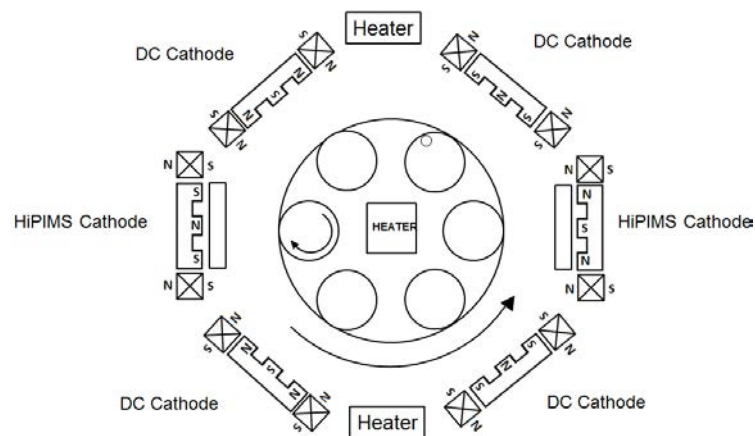


Figura 3-5. Esquema de la cámara de reacción del equipo CemeCon

El equipo tiene una cámara con un espacio útil de 400mm de diámetro x 400mm de altura equipado con un sistema planetario de 6 columnas en las que se soportan las piezas a recubrir. Dentro del reactor las piezas pueden tener hasta 3 rotaciones. La primera rotación corresponde a la rotación de la mesa, la segunda rotación corresponde a la rotación de cada una de las columnas, de sentido contrario respecto a la rotación de la mesa, y la tercera rotación es específica para las piezas soportadas en varillas. Esta última rotación no es continua si no que se consigue mediante un interruptor que rota la varilla 120° sobre si misma por cada rotación alrededor del segundo eje. La velocidad de crecimiento de la capa es función de la posición de la muestra dentro de la cámara, de la velocidad de rotación de la muestra y del número de rotaciones de la

muestra. (Panjan et al. [116] demuestran que la velocidad de deposición (crecimiento) para rotaciones doble es mayor que para triple)

Las muestras se soportan en el interior de la cámara mediante el uso de imanes (Figura 3-6) o mediante varillas (Figura 3-7).



Figura 3-6. Probetas de acero soportadas mediante imanes dentro de la cámara PVD

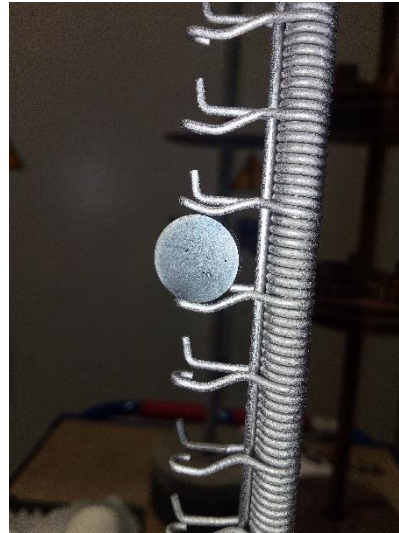


Figura 3-7. Varillas para la sujeción de muestras dentro de la cámara PVD

A. PREPARACIÓN DE LA CÁMARA

El sistema PVD se usa en producción para recubrir piezas industriales con diferentes recubrimientos. Por ello es necesario hacer un mantenimiento a la cámara para evitar contaminaciones entre lotes.

En primer lugar se deben eliminar posibles restos de capas depositadas anteriormente sobre áreas de la cámara y de los accesorios que quedan expuestas al plasma. Para ello se desmontan las placas metálicas situadas en la parte interna del reactor y se arenan con corindón.

Con este proceso se pretende evitar que se desprendan fragmentos de recubrimientos anteriores. Estos fragmentos pueden depositarse sobre las piezas antes o durante el recubrimiento y actúan como sitios de nucleación preferente, de manera que el recubrimiento crece más rápidamente que sobre la superficie de la muestra. Así mismo estos fragmentos apantallan el ataque inicial a la muestra que recubren lo que genera una zona de baja adhesión y estas partículas recubiertas se pueden desanclar fácilmente debido a tensiones internas o térmicas dejando al descubierto el sustrato [117]. Otro efecto que pueden tener estas partículas es la generación de arcos eléctricos que dan lugar a defectos sobre las piezas a recubrir o bien, si el número de arcos es muy elevado, se podría incluso detener el proceso de recubrimiento.

Una vez ha finalizado el arenado, es importante limpiar estas planchas minuciosamente con aire comprimido, para evitar la introducción de alúmina en la cámara. Este proceso

es parte del mantenimiento y limpieza necesaria del reactor se debe realizar cuando se ha utilizado el reactor varias veces o cuando se cambia de proceso.

Cada programa de recubrimiento se le asigna un número de identificación (ID) y el reactor tiene un contador para asignar el número de proceso realizado (Run). Esto permite recuperar la información de cada proceso.

B. DEFINICIÓN DEL PROGRAMA DE PVD

Una vez introducida la columna con las placas, se aspira todo el interior del reactor y se cierra el reactor, se carga el proceso programado introduciendo la ID en el ordenador del reactor y se ejecuta.

Todos los programas PVD se inician con una primera etapa de evacuación del sistema junto con un calentamiento de las piezas a 250°C. El objeto de esta primera etapa es la eliminación del oxígeno de la cámara para evitar la oxidación de las muestras y la eliminación de compuestos volátiles presentes en la superficie de las piezas a recubrir.

A continuación se realiza un ataque con plasma de argón y kriptón. Este proceso se realiza porque la superficie del sustrato no posee las propiedades físico-químicas necesarias para obtener una buena adhesión con el recubrimiento [118]. Las impurezas presentes en la superficie o capas de contaminación son el principal impedimento para que haya una buena interacción entre el sustrato y las capas depositadas, por lo que para obtener una buena adhesión es necesario que la superficie del sustrato esté limpia más allá de las capacidades de la limpieza química que se realiza previamente.

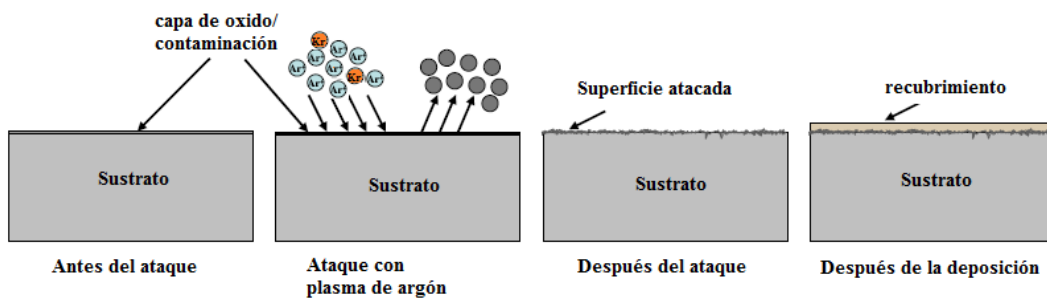


Figura 3-8. Proceso de ataque con plasma de argón y kriptón para la preparación superficial de las muestras. Adaptado de [118]

A continuación se procede a la etapa de deposición del recubrimiento. En esta etapa se encienden los cátodos y se introducen los gases reactivos en la cámara.

Una vez se ha completado el proceso de recubrimiento es necesario enfriar el sistema. Esto se realiza de manera lenta y en vacío para evitar la oxidación de las capas. Por ello, hasta que la temperatura se encuentra por debajo de los 180°C, no se rompe el vacío y se abre la cámara.

3.3. RECUBRIMIENTOS

Las condiciones de deposición de las principales capas generadas por PVD *magnetron sputtering* dentro de esta tesis se muestran en la Tabla 3-4.

Tabla 3-4. Condiciones de deposición de las principales capas generadas

| Modo | DC-MS | | | | HiPIMS | |
|------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------|----------------------|------------------|
| Recubrimiento | TiN | TiAlN | TaN | TiB ₂ | TaN | TiB ₂ |
| Blanco | Ti (x4) | TiAl (x3) Ti(x1) | Ta | TiB ₂ | Ta | TiB ₂ |
| Potencia (W) | 9500 | 9500(TiAl) 4000(Ti) | 4000 | 4400 | 4000 | 4500 |
| Presión (mPa) | N ₂ / 570 | N ₂ / 570 | N ₂ / 570 | Ar/ 430 | N ₂ / 570 | Ar/ 380 |
| Bias (V) | 130 | 90 | 90 | 70 | 100 | 60 |
| Frecuencia/ Hz | --- | --- | --- | --- | 250 | 1000 |
| Pulso/ μ s | --- | --- | --- | --- | 100 | 200 |
| Temperatura (°C) | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |



Figura 3-9. Discos de H13 recubiertos por PVD TiN y TaN respectivamente

3.3.2 HIGH VELOCITY OXY FUEL (HVOF)

Los recubrimientos HVOF han sido suministrados por el Dr. Josep Picas del centre d'Aliatges Lleugers de la Universitat Politècnica de Catalunya (CDAL-UPC).

Se realizaron ensayos de mojabilidad sobre dos recubrimientos depositados mediante proyección térmica HVOF sobre un sustrato acero AISI 4340: Cr₃C₂ 25(Ni 20Cr) y WC-10Co4Cr. Los recubrimientos se realizaron mediante un sistema C-CJS de Thermico GmbH & Co KG, Alemania.

El sistema C-CJS funciona con la combustión del combustible líquido estabilizada con hidrógeno. El proceso de combustión tiene lugar en dos etapas de manera que se mejora el control de la energía térmica introducida en el sistema. De esta manera, el hidrógeno reacciona con el exceso de oxígeno en la sección supersónica de la boquilla. La regulación de flujo, temperatura y velocidad está desacoplada en este diseño. La inyección del polvo tiene lugar de forma radial. La velocidad promedio de las partículas en este sistema es de 400 a 700m/s y la temperatura se encuentra entre 600 y 2000°C.

Las capas de WC-CrCo se han formado a partir de polvo precursor formado por un 86% de partículas cerámicas de carburo de tungsteno y un 14% de fase metálica cromo-cobalto en proporción 10:4 más blanda y que actúa como ligando. Estos recubrimientos

muestran mejor resistencia a la corrosión que los recubrimientos de WC-Co y son resistentes al desgaste en medios corrosivos acuosos. Su temperatura de trabajo se limita a 500°C.

En las Figura 3-10 y Figura 3-11 se muestran imágenes de las partículas iniciales del polvo precursor de WC-CrCo y la sección transversal de una de las partículas.

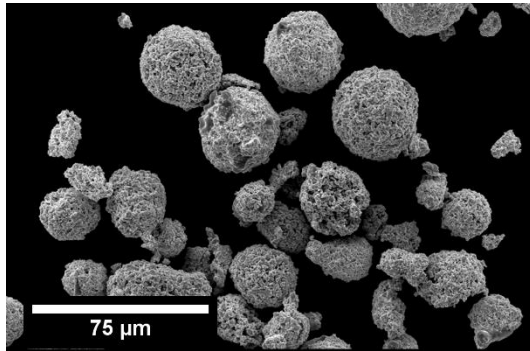


Figura 3-10. Polvo para los recubrimientos WC-CoCr

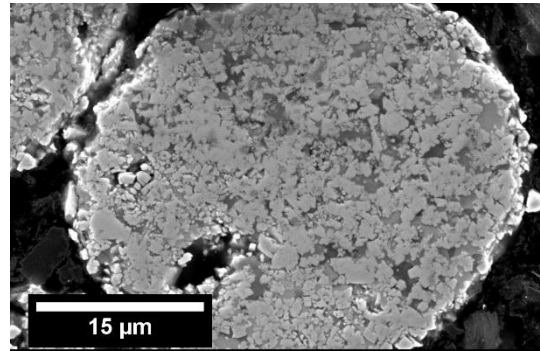


Figura 3-11. Sección transversal de una partícula para los recubrimientos WC-CoCr

La morfología de estos polvos muestra que han sido sintetizados por spray drying de una suspensión acuosa de partículas finas de carburo de tungsteno y de la fase metálica junto con un ligando orgánico y una posterior sinterización[53].

Los recubrimientos de Cr₃C₂-25(Ni-20Cr) son resistentes a la oxidación a temperaturas de hasta 850°C y muestran buena resistencia a la corrosión. Son excelentes contra la abrasión y el desgaste[27]. Las imágenes de las partículas iniciales del precursor de esta capa y la sección transversal de una de las partículas se muestran en la Figura 3-12 y la Figura 3-13 respectivamente.

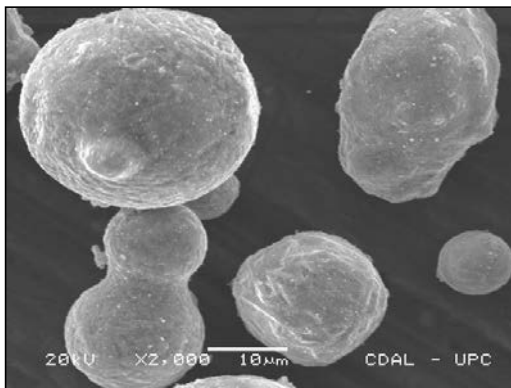


Figura 3-12. Polvo para los recubrimientos CrC-NiCr

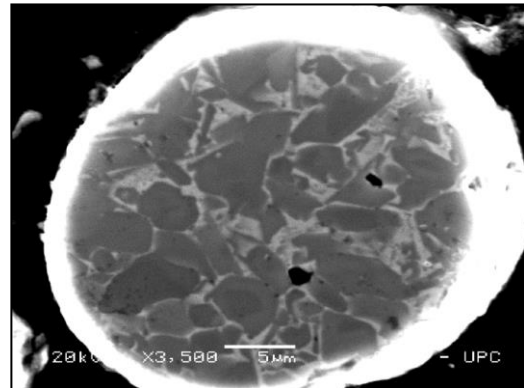


Figura 3-13. Esquema sección transversal del polvo de HVOF CrC-NiCr

La morfología de los polvos iniciales es distinta a la observada para WC-CrCo debido a la síntesis de este material que se ha producido por blending [119].

Ambos precursores son de origen comercial y fueron adquiridos a Sulzer Metco WOKA GmbH.

3.4 ENSAYOS DE MOJABILIDAD

3.4.1 EQUIPO EMPLEADO

Los ensayos de mojabilidad analizan la evolución del ángulo de contacto en función del tiempo de una muestra líquida sobre un substrato sólido.

Los ensayos se han realizado mediante un equipo diseñado y desarrollado en nuestro grupo de investigación descrito en el capítulo 4.

Este reactor, cuyo esquema se muestra en la Figura 3-15, consta de un tubo de acero inoxidable mecanizado y soldado a una guía por la que se puede deslizar el portamuestras hasta el punto central del horno. La parte central del reactor se encuentra en el interior de un horno resistivo tubular. Ambos extremos del reactor están soldados a conexiones de vacío KF25.

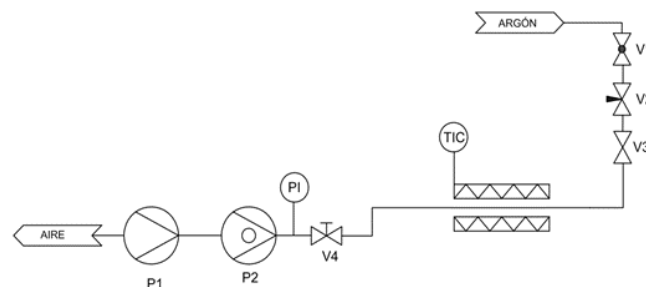


Figura 3-14. Esquema del reactor de mojabilidad



Figura 3-15. Imagen del reactor de mojabilidad

El extremo inicial está unido a un conector en T con una mirilla de cuarzo que permite la observación del interior del reactor y el otro extremo está unido al sistema de introducción de gases. Este sistema consta de dos válvulas de vacío (una válvula de pistón que aísla el sistema y una de entrada controlada de gases).

El otro extremo está conectado a una cruz de cuatro vías de modo que la entrada longitudinal está aislada con una mirilla de cuarzo, que permite la entrada de luz al sistema, uno de los transversales está conectado al termopar de control del horno y el otro a un sistema de alto vacío Leybold. El vacío final del sistema es aproximadamente $5 \cdot 10^{-7}$ mbar.

El termopar de control del horno está situado justo detrás del portamuestras dentro del reactor de modo que se controla la temperatura real de la muestra y no la del horno.

El sistema de vacío está compuesto por una bomba turbomolecular, una bomba rotatoria previa y un sensor de presión Pirani-cátodo frío que permite registrar la presión entre 1000mbar y $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Este sistema está controlado mediante un programa informático que permite el control del funcionamiento de las bombas así como el registro de la presión del sistema. El equipo de vacío está conectado al reactor mediante un tubo y una válvula de regulación de vacío.

El sistema de adquisición de imágenes de Leica comprende un estereomicroscopio MZ6 con un zoom 6:3:1, una cámara digital Leica DFC290 y un soporte regulable Leica Swingarm que permite fijar la altura y orientación del sistema microscopio - cámara y lo mantiene en lugar durante todo el ensayo.

Este equipo viene controlado por el software comercial LAS 3.8 (Leica Application Suite software) que permite la adquisición de imágenes y secuencias.

3.4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento de preparación del aluminio para los ensayos de mojabilidad se detalla a continuación.

Se corta una barra de aproximadamente 1.5mm de ancho con la cortadora de baja velocidad equipada con disco de diamante. Posteriormente se corta con unas tenazas una sección de 2mm de largo. Se limpia el fragmento de aluminio con acetona mediante ultrasonidos y se seca. Se pule cada uno de los lados del prisma con papel abrasivo con carburo de silicio de grano 1200 y se pesa.

A continuación se coloca el substrato en el portamuestras junto con el fragmento de aluminio centrado sobre su superficie. Seguidamente se introduce en el reactor hasta el tope que determina su posición final y se deslizan también dos cubetas de acero llenas de virutas de titanio que actúan como captadores de oxígeno y reducen la presión parcial de oxígeno restante en el sistema.

Seguidamente, se cierran todas las juntas y se mantienen las válvulas de regulación y de pistón abiertas y se enciende el sistema de vacío. Cuando se ha alcanzado una presión del orden de 10^{-5} mbar se procede a realizar varios barridos con argón para reducir la presión parcial de oxígeno dentro del reactor. Para ello se abre la válvula de regulación ligeramente hasta que la presión alcanza los 10^{-2} mbar y posteriormente se cierra para recuperar el vacío en el sistema. Una vez se han realizado 5 barridos, se cierra la válvula de regulación y la de pistón.

Para evitar que la gota de aluminio fundido se desplace por encima de la probeta, es importante verificar la horizontalidad del sistema. Para ello es necesario enfocar con la cámara la pieza de aluminio y la superficie de la probeta. Mediante un nivel de burbuja situado encima de la cámara se verifica la horizontalidad de la misma, y se observa en el software de registro de imágenes si la probeta está desviada respecto a la horizontal.

Si es así, se corrige la altura de las patas que soportan el reactor hasta que la superficie de la probeta se vea horizontal.

Para poder comparar la evolución del ángulo de contacto entre distintas muestras es importante calibrar las imágenes. El radio del portamuestras o de la probeta puede ser usado como longitud referencial para la posterior calibración de las imágenes. Para ello es necesario registrar con el programa LAS 3.8 una imagen del sistema portamuestras-probeta-aluminio y una primera imagen de la pieza de aluminio sobre la muestra antes de empezar a calentar. El procedimiento detallado de la calibración de la imagen se describe en la sección 4.4.2

Se selecciona la temperatura de trabajo en el controlador y se registra la evolución de la temperatura y de la presión durante el calentamiento hasta temperatura de trabajo.

3.4.3 REPRESENTACIÓN DE LAS CURVAS DE MOJABILIDAD

Una vez se han analizado las secuencias, se obtiene un fichero de texto separado por comas en las que se presentan los parámetros de gota analizados para cada una de las imágenes en la secuencia. Este fichero de texto puede ser importado en Excel para su posterior representación. La primera columna que aparece es el nombre de la imagen analizada. Este nombre, que tiene el formato tifxxx, donde xxx es el número de imagen, se puede usar para representar el eje del tiempo, conocido el tiempo de registro de imágenes o calculándolo a partir del tiempo de registro de las mismas en las propiedades del archivo. El eje de ordenadas de la curva de mojabilidad puede ser o bien el radio de contacto o el promedio de los ángulos de contacto izquierdo y derecho. Los valores de longitud meridional y superficie no se han analizado.

En la Figura 3-16 se muestra la representación de la evolución del ángulo de contacto promedio y del radio de contacto en forma de curva de mojabilidad. Para mayor claridad de la representación se adjuntan imágenes del ensayo de mojabilidad.

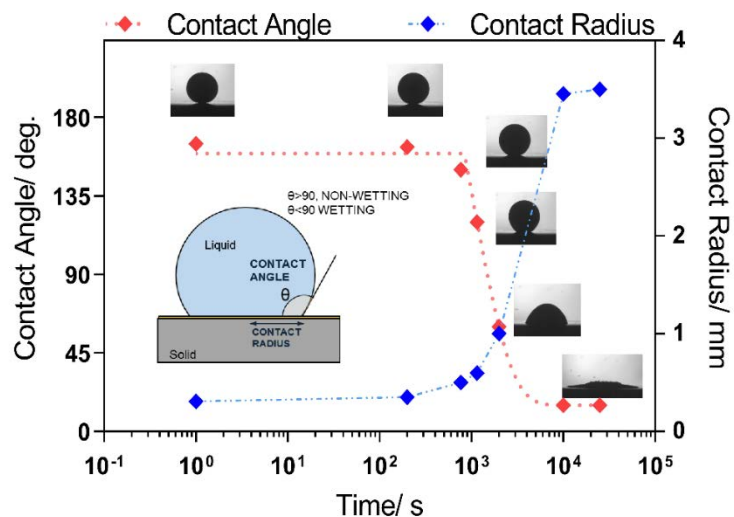


Figura 3-16. Ejemplo de la representación de una curva de mojabilidad en función del tiempo para un acero recubierto

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.5.1 MICROSCOPIA

A. MICROSCOPIA ÓPTICA

El microscopio óptico se ha utilizado para observar y analizar la superficie de las muestras obtenidas. El microscopio utilizado durante esta tesis es un microscopio binocular invertido para materiales y metalografía Leica DM750 M. En este caso, al contrario que en los microscopios ópticos verticales, que es la configuración más común, la muestra se observa desde abajo. Este tipo de microscopios se usa principalmente para muestras metalográficas.

B. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

El microscopio electrónico de barrido es un microscopio que usa un haz de electrones para obtener imágenes de la superficie de una muestra. Dado que los electrones tienen una longitud de onda asociada mucho más corta que la de la luz visible, la resolución del microscopio electrónico es mucho más alta que la del microscopio óptico.

El microscopio electrónico está formado por cuatro componentes principales: un cañón de electrones y un conjunto de lentes magnéticas, un detector y un sistema de vacío que permita disminuir los efectos perturbadores de las colisiones entre el haz de electrones y las moléculas de aire.

El cañón de electrones consiste en un pequeño filamento de tungsteno que actúa como cátodo. Este filamento se calienta hasta emitir electrones y estos se ven acelerados hacia la muestra mediante la aplicación de una diferencia de potencial. Cuando este haz intenso de electrones es focalizado mediante las lentes magnéticas sobre la superficie a estudiar, se pueden dar diferentes tipos de interacción electrón - materia como se presenta en la Figura 3-17

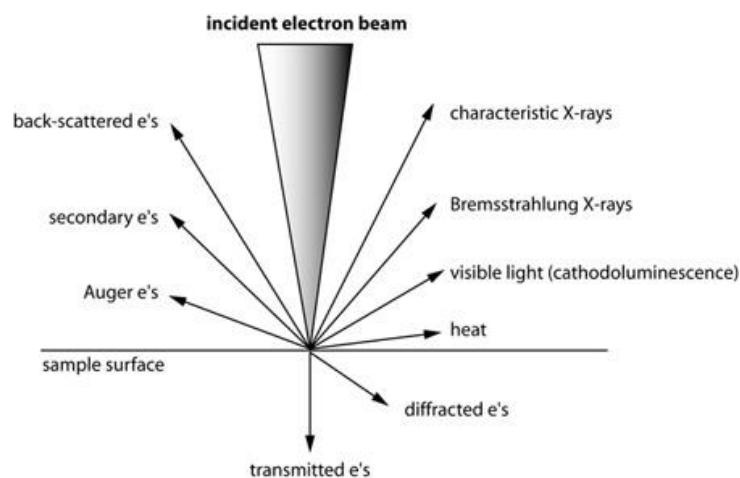


Figura 3-17. Interacciones entre los electrones incidentes i la muestra [120]

Los electrones secundarios son el resultado de interacciones inelásticas entre el haz de electrones primarios y la muestra. Debido a su baja energía, sólo si son generados cerca de la superficie pueden escapar de la muestra y ser acelerados hacia el detector. El efecto de relieve que se observa en las imágenes de SEM proviene del denominado “edge effect” debido a que las zonas no planas dan lugar a un mayor número de electrones de modo que dan información sobre la topografía de la misma [121].

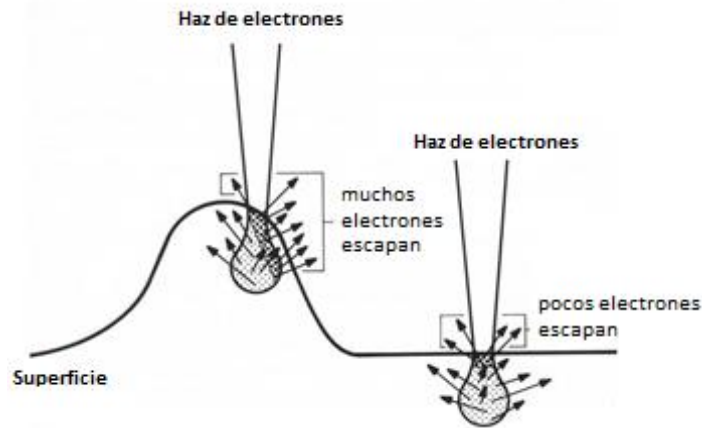


Figura 3-18. Edge Effect en microscopía electrónica de barrido [121]

Todas las muestras han sido analizadas con un microscopio electrónico de barrido JEOL 6460 a 10 o 20kV.

3.5.2 ANÁLISIS SUPERFICIAL

A. ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS)

Cuando una muestra se irradia con un haz de electrones de alta energía puede emitir, adicionalmente a los electrones secundarios, rayos X que tienen un espectro propio del átomo del que provienen (Figura 3-17).

Todos los elementos de número atómico desde el Berilio hasta el Uranio (4 a 92) pueden ser detectados a pesar de que no todos los instrumentos están equipados para elementos ligeros ($Z < 10$). El análisis cualitativo es simple ya que sólo implica la identificación de las líneas del espectro que se comparan con las tabuladas.

Este equipo se encuentra a menudo acoplado a un microscopio electrónico de barrido de modo que es posible realizar mapas de distribución de elemento al hacer un rastreo sobre un área de la muestra.

La composición química, los mapas de elementos y los barridos en línea han sido analizados por EDS con una aceleración de 20kV mediante un detector INCA x-sight y el programa INCA.

B. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El difractómetro de rayos X está formado por tres elementos principales: un tubo de rayos X, un portamuestras y un detector de rayos X (Figura 3-19). Los rayos X se generan en un cátodo metálico por el impacto de electrones de alta velocidad liberados al calentar un filamento y acelerados hacia este cátodo mediante la aplicación de voltaje. Los rayos X generados son característicos del metal del cátodo.

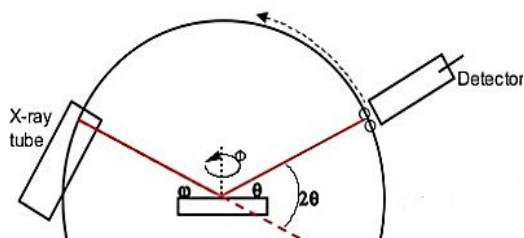


Figura 3-19. Esquema de un difractómetro de RX en configuración θ - 2θ

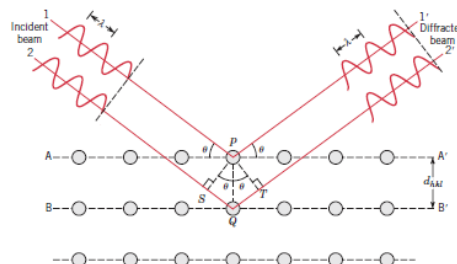


Figura 3-20. Esquema de la ley de Bragg

Los rayos X inciden sobre muestra a analizar y el detector, que se desplaza mediante un goniómetro, registra y procesa las señales de rayos X y las convierte a tasa de conteo (intensidad/tiempo). Cuando la geometría del haz de rayos X que impacta en la muestra (Figura 3-20) satisface la ley de Bragg [122] (3-1) estos difractan y se produce una interferencia constructiva que resulta en un pico en la intensidad.

$$d = \frac{n\lambda}{2 \cos \theta} \quad 3-1$$

La representación de la tasa de conteo en función del ángulo 2θ se denomina difractograma. En el caso de muestras policristalinas la intensidad recogida a una orientación θ de la muestra es proporcional a la fracción de volumen de cristalitas que presentan los planos de red en geometría de reflexión.

La posición de los distintos picos en el difractograma permite determinar los distintos espaciados de los planos de la red cristalina y por comparación con los recogidos en una base de datos, es posible identificar las fases presentes. Así mismo, los parámetros del pico de las diferentes señales permiten la determinación del tamaño de cristal y la textura de los componentes de la muestra.

El tamaño de cristal se determina mediante la ecuación de Scherrer (3-2) con un ajuste gaussiano del pico.

$$D_s = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad 3-2$$

En la que β es la amplitud a media altura del pico, expresada en radianes, λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X (0.1541 nm, para la CuK_α), K es la constante de Scherrer que es un factor de forma adimensional y tiene un valor cercano típico de 0.9 pero su valor depende de la forma del cristalito y θ es el ángulo de Bragg.

Se denomina textura a la distribución no uniforme de las orientaciones cristalográficas en una muestra policristalina, es decir la presencia de orientaciones preferentes [122].

La textura de los recubrimientos se ha determinado mediante el análisis de Harris [123]. En este procedimiento se comparan las alturas relativas de todas las reflexiones (hkl) con las de un patrón sin orientaciones preferentes obtenido de la base de datos ICDD (3-3)

$$T_{h'k'l'}^* = \frac{I_{h'k'l'}/I_{h'k'l'}^0}{\left(\frac{1}{n}\right) \sum_0^n (I_{hkl}/I_{hkl}^0)} \quad 3-3$$

En la que $T_{h'k'l'}^*$ es el coeficiente de textura de la reflexión ($h'k'l'$), $I_{h'k'l'}$ es la intensidad medida del pico ($h'k'l'$) e $I_{h'k'l'}^0$ es la intensidad del pico ($h'k'l'$) de la muestra patrón. El término en el denominador es un promedio de la relación intensidad medida vs patrón para todas las orientaciones observadas.

Las fases cristalinas presentes, el tamaño de grano y la textura de los recubrimientos se han determinado mediante el equipo de difracción de rayos X X'Pert de Panalytical con geometría simétrica Bragg-Brentano equipado con un tubo de rayos X de Cu.

Las fases cristalinas se han identificado mediante el programa HighScore equipado con la base de datos PDF-2.

3.5.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

A. CALOTEST

El espesor de capa de los recubrimientos se ha determinado mediante la técnica del Calotest. Esta técnica consiste en formar un cráter de desgaste en el recubrimiento hasta hacer visible el sustrato mediante la rotación de una esfera de diámetro conocido en presencia de una mezcla abrasiva (Figura 3-21) [124].

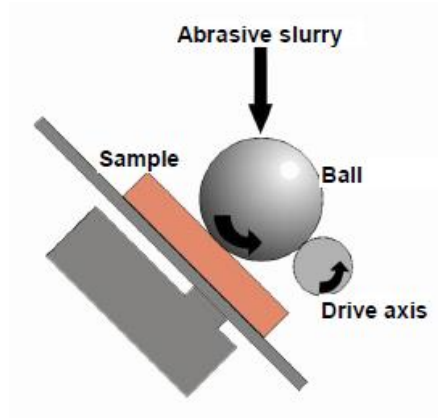


Figura 3-21. Esquema de un Calotest [124]

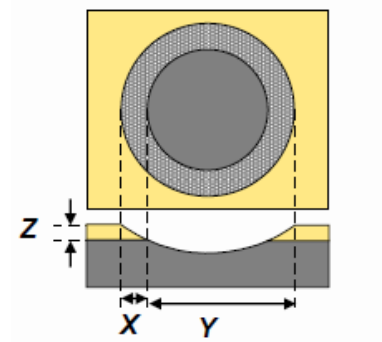


Figura 3-22. Esquema de la huella de un Calotest [124]

El cráter formado es analizado mediante un microscopio óptico y el espesor de la capa se determina mediante la ecuación 3-4:

$$Z = \frac{X \cdot Y}{\phi_{bola}} \quad 3-4$$

En la que Z es el espesor de capa, X e Y son las proyecciones del cráter tal y como están descritos en la Figura 3-22.

Los ensayos se han realizado con un equipo Kallotchen/L de la marca CemeCon con una bola de metal duro de 20mm. Se ha empleado suspensión de diamante de 0.25 μ m. La huella se ha atacado con reactivo Heyn (disolución de cloruro de cobre y amoníaco al 10%) para aumentar el contraste entre sustrato y recubrimiento y así mejorar la visualización de la huella.

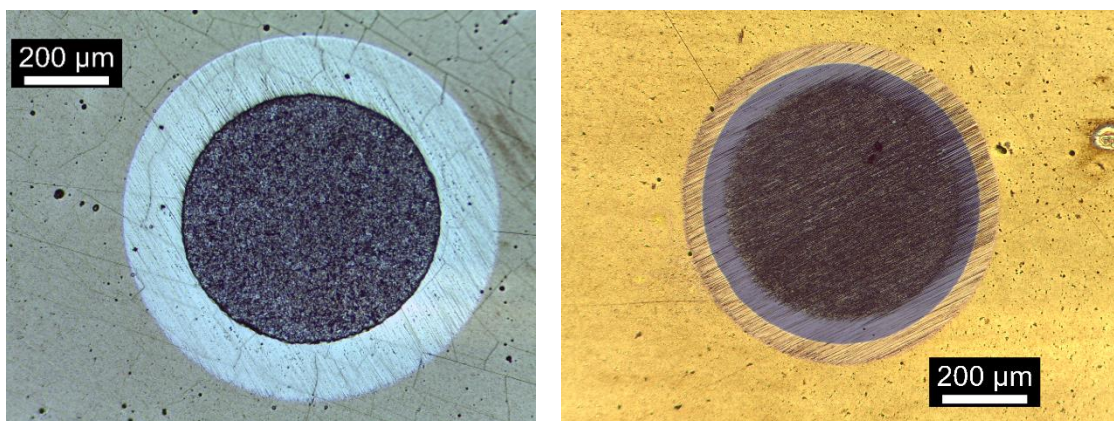


Figura 3-23. Imagen de una huella de calotest realizada sobre un recubrimiento de TiB_2 (izquierda) y bicapa $TiNAl-TiN$ (derecha). La gota está atacada con reactivo Heyn y el sustrato de acero se observa de color negro.

B. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es un método para medir la topografía de la superficie en una escala de angstroms a 100 micras y generalmente se opera en condiciones ambientales.

La técnica consiste en imágenes de muestra mediante el uso de una sonda, o punta, con un radio de curvatura de aproximadamente 30 nm. La punta de la sonda se desplaza en tres dimensiones mediante tres actuadores mutuamente ortogonales, que son transductores de cerámica piezoeléctricos (PZT).

Los piezos X e Y son responsables del desplazamiento en horizontal de la punta paralela a la superficie de la muestra, mientras que Z es responsable de la altura de la punta.

El esquema del funcionamiento de un AFM se presenta en la Figura 3-24

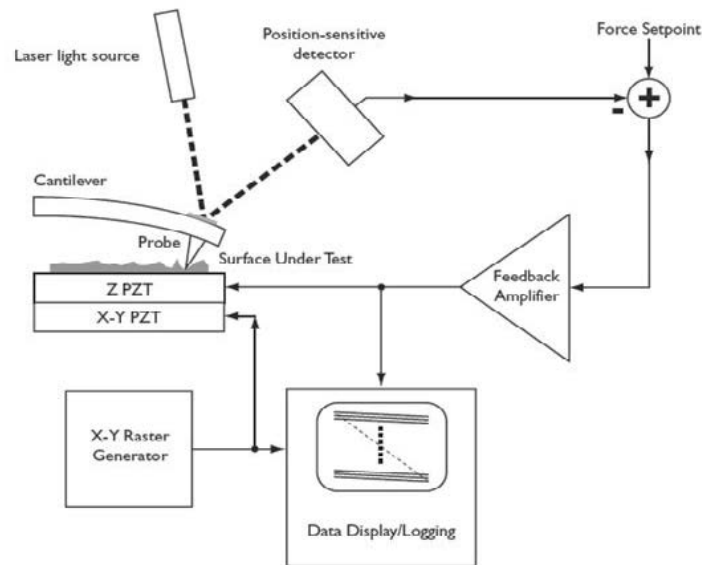


Figura 3-24. Esquema del funcionamiento de un AFM

La punta escanea la muestra en contacto cercano con la superficie. Esta fuerza se establece presionando el cantilever contra la superficie de la muestra con un elemento de posicionamiento piezoeléctrico. En el modo de contacto AFM, la desviación del cantilever se detecta y compara en un amplificador de retroalimentación de CC que mide las interacciones de la punta de la superficie en nN y mantiene constante la fuerza durante la exploración.

Las variaciones en la deflexión de la punta se siguen mediante un rayo láser que se refleja en la punta o en el cantilever. Para mantener la fuerza constante, el piezo en la dirección Z se dirige hacia superficie de la muestra o se acerca y el voltaje aplicado proporciona una representación de la elevación de la superficie de la sonda y se utiliza para generar una imagen o topografía de la superficie.

Una de las principales ventajas del AFM es su versatilidad. No sólo puede usarse para obtener imágenes topográficas de la superficie, sino que también puede hacerse

sensible a una variedad de propiedades de la superficie, como conductividad, constante dieléctrica, magnetización, dureza y otras, mediante el uso de sondas elegidas adecuadamente y procesamiento de señales.

A partir de imagen de la topografía es posible determinar la rugosidad de la muestra, tanto en 2D (rugosidad lineal, R_a / R_q) como en 3D (rugosidad superficial, S_a – S_q) (Figura 3-25).

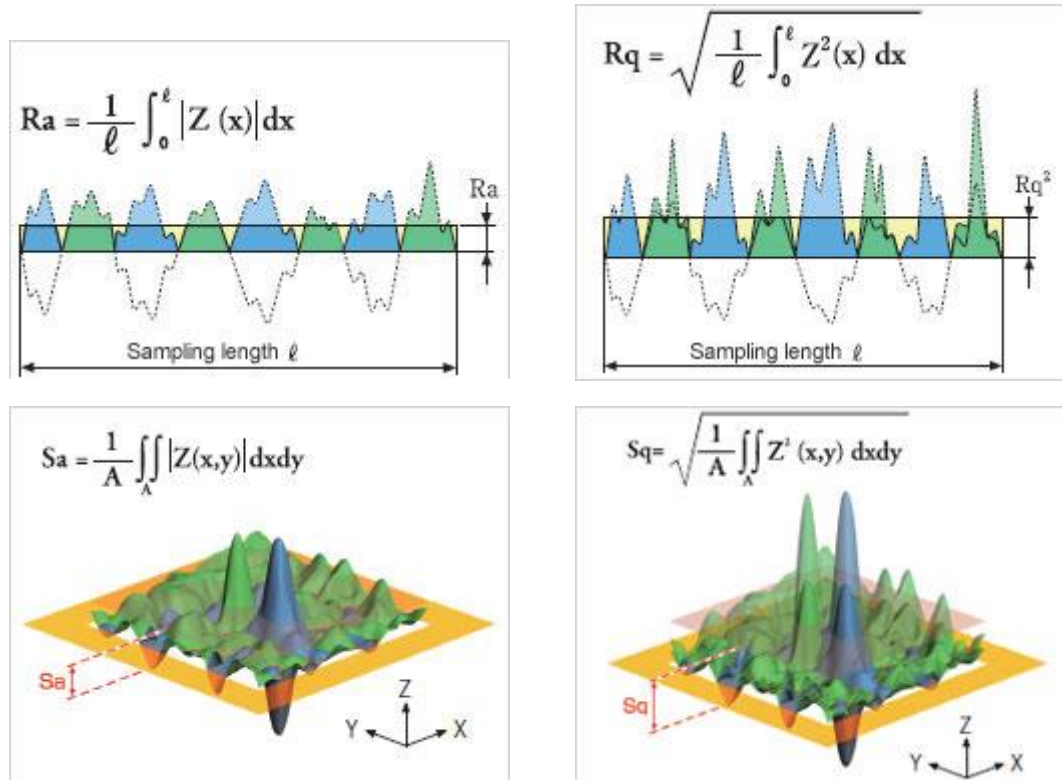


Figura 3-25. Determinación de los parámetros de rugosidad en 2D (arriba), y en 3D (abajo) [125]

La rugosidad de las muestras se midió con un microscopio AFM Nano-Observer de Scientec (superficie analizada 20x20 μm) en modo contacto.

3.5.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

A. SCRATCH TEST

El scratch test consiste en desplazar una punta de diamante a lo largo de la superficie del material bajo carga creciente hasta el fallo del recubrimiento. La carga en la que el recubrimiento falla se denomina carga crítica (L_c) y se usa como medida de la resistencia o de la durabilidad del sistema sustrato- recubrimiento[126].

Mediante estos ensayos se pueden determinar tres cargas críticas [127]:

- L_{C1} : inicio de la falla cohesiva dentro del recubrimiento dando lugar a las primeras grietas o a la descamación dentro o fuera de la huella de rayado sin exposición del sustrato.

3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

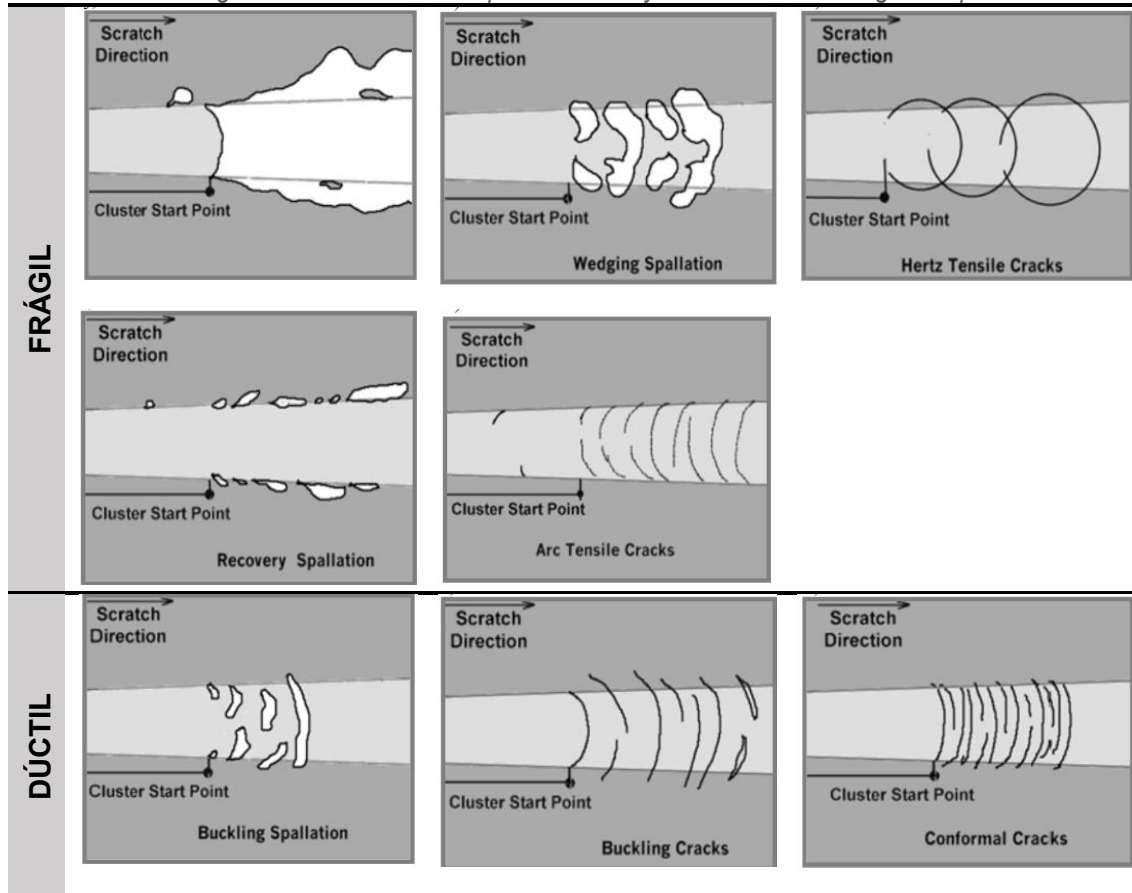
- L_{C2} : inicio de la falla adhesiva del recubrimiento. Se observa como una delaminación, agrietamiento, descamación o desconchado del recubrimiento con exposición del sustrato.
- L_{C3} : exposición del sustrato por desgaste abrasivo del recubrimiento.

Asimismo, según el tipo de grietas, se puede extraer el tipo de daño que ha sufrido el recubrimiento [128]:

- Fallo de cohesión interna: las grietas se producen en el recubrimiento inducidas por la presión del indentador (las grietas aparecen a lo largo de la huella).
- Fallo de adhesión: se observa la delaminación por el fallo de las fuerzas cohesivas entre el recubrimiento y el sustrato (el recubrimiento se delamina a lo largo del recorrido)
- Fallo de adhesión lateral: la delaminación está inducida por la deformación del sustrato bajo presión (la delaminación del recubrimiento ocurre fuera del recorrido del indentador).

Según Bull en [129], los resultados de test de scratch para recubrimientos frágiles se clasifican según las tensiones (compresivas o tensiles), según el sustrato (dúctil o frágil) y según la adhesión entre sustrato y recubrimiento (pobre o buena).

Tabla 3-5. Morfología de la fractura de la capa en los ensayos de scratch test según el tipo de sustrato



Las pruebas de rayado se realizaron usando un scratch tester TRIBOtechnic Millenium 200 con indentador de punta de diamante Rockwell C (radio de 200 μm). Durante los ensayos se aplicó una carga normal creciente hasta 30N (velocidad de carga de 30N/min y una velocidad de scratch de 8 mm/min) en una longitud de 8 mm. Se registraron las emisiones acústicas durante los ensayos, pero la determinación de los valores críticos de carga normal y los modos de rotura y delaminación del recubrimiento se realizaron por microscopía óptica.

B. NANOINDENTACIÓN

La nanoindentación es una técnica de análisis de las propiedades mecánicas intrínsecas superficiales, por lo que se emplea a menudo para caracterizar las propiedades mecánicas de capas delgadas [25].

En un ensayo de indentación (micro o nanoindentación), una punta de propiedades mecánicas conocidas se presiona sobre el sustrato. La forma del indentador se selecciona según la escala y las propiedades mecánicas que se van a estudiar. La punta Berkovich es la punta estándar de nanoindentación. Es un indentador con forma de pirámide triangular y un ángulo total incluido (ángulo desde un borde hacia el lado opuesto) de 142.35° [130].

La carga aplicada en la punta del indentador, que se registra de forma continua, aumenta a medida que la punta penetra más en la muestra hasta que alcanza un valor definido por el usuario. En este punto, la carga puede mantenerse constante durante un período o retirarse de manera controlada. Durante los segmentos de carga y descarga de la indentación, la carga (P) se registra en función de la profundidad de penetración (h_c), dando lugar a la curva típica de nanoindentación que se presenta en la Figura 3-26.

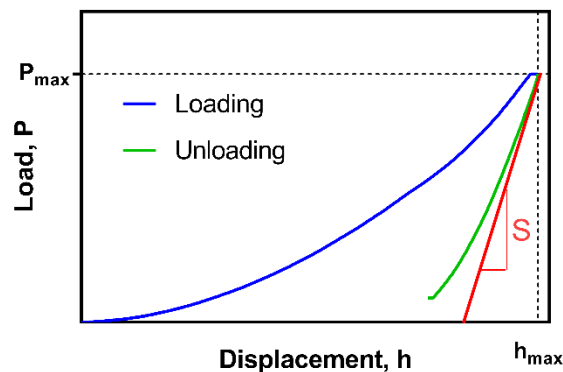


Figura 3-26. Representación típica de la curva de carga (azul) y descarga (verde) en un ensayo de nanoindentación

Los parámetros clave en estos ensayos son la carga máxima, P_{max} , el desplazamiento en la carga máxima, h_{max} , y la dureza elástica de la descarga inicial, $S=dP/dh$, es decir, la pendiente de la sección inicial de la curva de descarga[131]. Durante el segmento de

carga, la punta se introduce en el material y se producen deformaciones tanto elásticas como plásticas. A medida que la punta se retira durante el segmento de descarga, sólo se recuperan los procesos elásticos lo que permite la aplicación de soluciones elásticas.

La dureza (H), se define como la carga máxima (P_{max}), dividida por el área de la huella de la indentación (A_r) (ecuación 3-5).

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad 3-5$$

Sin embargo, el área de contacto, depende de la profundidad de penetración y de la geometría del indentador. El área de la sección transversal de la punta del indentador se estima en función de la distancia desde el vértice (Figura 3-27).

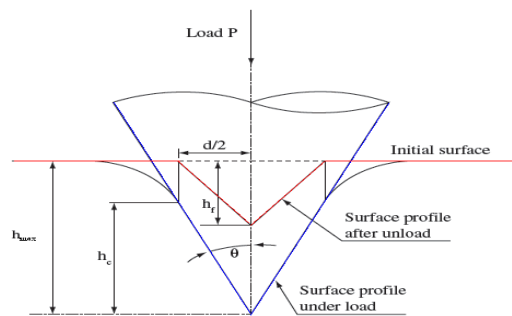


Figura 3-27. Esquema de la huella durante la carga y descarga. [132]

Así la ecuación relaciona la sección transversal de indentador con la profundidad de penetración a la carga máxima aplicada según la siguiente ecuación 3-6.

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad 3-6$$

Donde ε depende de la geometría del indentador y presenta un valor de 0.75 para un indentador Berkovich.

Así, combinando las ecuaciones 3-6 y 3-7, se puede definir el valor del módulo elástico efectivo (toma en consideración la deformación del indentador) mediante la ecuación 3-7.

$$E_{eff} = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad 3-7$$

En la que β es un parámetro que depende de la geometría del indentador y para Berkovich este valor es igual a 1.034.

Si se considera que están bajo deformación elástica, los valores de módulo elástico efectivo se pueden expresar en forma de combinación lineal de los módulos de Young del indentador y de la muestra según la ecuación 3-8.

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1-\nu_s^2}{E_s} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad 3-8$$

En la que el subíndice i define las constantes elásticas del material del indentador ($E_i=1142\text{GPa}$ y $\nu_i=0.07$, indentador de diamante) y s para el de la muestra.

Durante esta tesis, se han realizado las indentaciones mediante un equipo Hysitron TRIBOINDENTER 950. Las indentaciones se realizaron con un indentador Berkovich hasta carga máxima de 10mN. La secuencia es de 5s de carga, 2 segundos de mantenimiento en carga máxima y 5 segundos de descarga. Se han realizado 25 indentaciones, separadas 75 μm entre ellas para que no haya influencia entre ellas. Los datos se analizaron según el método de Oliver y Pharr [25] pero se han desechado aquellas indentaciones cuya forma mostraba irregularidades debido, entre otros, a ruptura de capas, pérdidas de adhesión, mal anclaje en las interfases, grasa o agua adsorbida en superficie, impurezas en superficie, o la presencia de poros.

CAPÍTULO 4
DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN
DE UN EQUIPO DE MOJABILIDAD

4. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN EQUIPO DE MOJABILIDAD

En este capítulo se presentan los diferentes prototipos diseñados para la determinación del ángulo de contacto a alta temperatura y sus principales equipos auxiliares así como los equipos usados para la determinación del ángulo de contacto y la representación de las curvas de mojabilidad.

El diseño básico del equipo consta de dos secciones: el sistema de reacción y el sistema de registro de imágenes. Ambas secciones han sido modificadas sucesivamente después de ser probadas y evaluadas. Todos los prototipos fueron diseñados y construidos en laboratorios y talleres del IQS School of Engineering, bajo diseños originales de esta tesis.

4.1.PROTOTIPO 1

4.1.1. DISEÑO

La primera aproximación al equipo de medida de ángulo de contacto se muestra en la Figura 4-1. Está formado un horno tubular (1), un tubo de cuarzo que actúa como reactor (2), un sistema de vacío (9) e introducción de gases que permite el control de la atmósfera dentro del reactor (Figura 4-2). La temperatura del horno se controla mediante un termopar tipo K colocado en el interior del horno y conectado a un controlador de temperatura PID FUJI externo (4). También se registra la temperatura de la muestra mediante un termopar colocado en el interior del reactor (6).

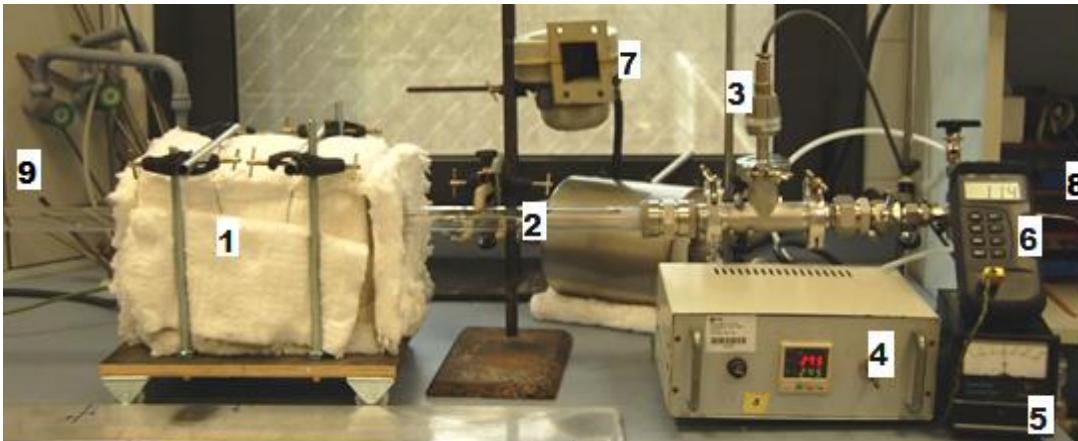


Figura 4-1. Primer prototipo del equipo de medida de ángulo de contacto

Los componentes del prototipo 1 se presentan en la Tabla 4-1:

Tabla 4-1. Componentes del prototipo 1

| Componente | Descripción | Referencia (empresa) |
|-------------------|--------------------|-----------------------------|
| 1 | Horno tubular | N / A (Kosmon) |

4.1. PROTOTIPO 1

| | | |
|---|---|---------------------|
| 2 | Tubo de cuarzo D:25mm, E:1,5mm L:1000mm | Q25151000 (Vidrasa) |
| 3 | Sensor de presión PIRANI | Convectorr (Varian) |
| 4 | Controlador de Temperatura | FUJI PXW4 |
| 5 | Vacuómetro | PanelVac (Varian) |
| 6 | Termopar tipo K (muestra) | TC Direct |
| 7 | Ventilador | n / a |
| 8 | Termopar tipo K (horno) | TC Direct |
| 9 | Bomba rotatoria | DS402 (Varian) |

En la Figura 4-2 se muestra un detalle de las conexiones usadas en el prototipo.

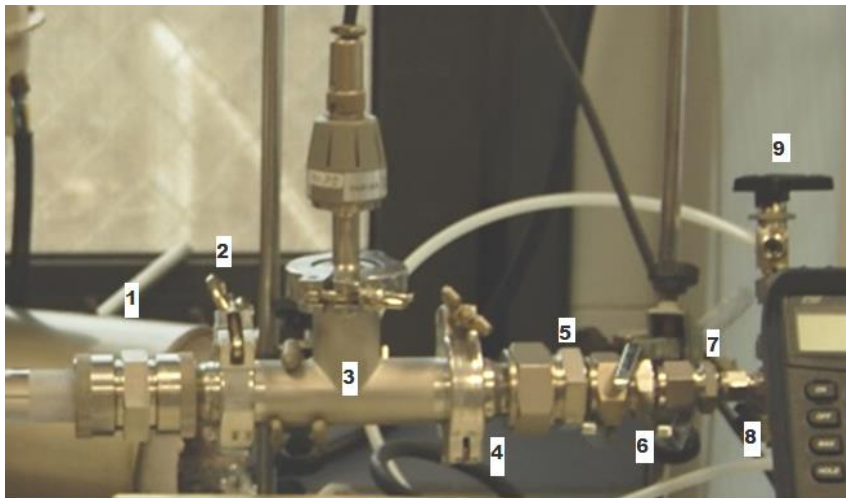


Figura 4-2. Detalle de las conexiones usadas en el Prototipo 1

Las conexiones de la 1 a la 8 permiten la introducción de un termopar a través de la junta de vacío. En la Figura 4-2 no se observan ni la conexión final al termopar (10) ni las conexiones del tubo de cuarzo a la bomba de vacío, que se encuentran numerados del 11 al 13 en la Tabla 4-2. La válvula de bola de tres vías (9) sirve para romper el vacío después de realizar los ensayos.

Tabla 4-2. Conectores del prototipo 1

| Conector | Descripción | Referencia (empresa) |
|----------|------------------------------|------------------------------|
| 1 | Ultratorr Union 1in. | SS-16-UT-6 (Swagelok) |
| 2 y 4 | Adapter fitting 1in. to 25KF | JNWFVCR2510 (Swagelok) |
| 3 | tee KF25 | QF25-100-T (Kurt J. Lesko) |
| | 3x anillo centrado KF25 | QF25-100-SRV (Kurt J. Lesko) |
| | 3x cast clamps KF25 | QF25-100-C (Kurt J. Lesko) |
| 5 | reducción 25-18 | SS-25M0-R-18M (Swagelok) |
| 6 | reducción 18-12 | SS-18M0-R-12M (Swagelok) |
| 7 | reducción 12-6 | SS-12M0-R-6M (Swagelok) |
| 8 | tee 6mm | SS-6M0-3 (Swagelok) |
| 9 | Válvula de 3 vías | SS-42GXS6MM (Swagelok) |

| | | |
|----|------------------------------|---------------------------|
| 10 | Reducción 6-1 / 16inch | SS-6M0-6-1 (Swagelok) |
| 11 | Ultratorr Union 1in. | SS-16-UT-6 (Swagelok) |
| 12 | Adapter fitting 1in. to 25KF | JNWFVCR2510 (Swagelok) |
| 13 | ISO-KF Corrugated hose | 120SWN025-1000 (Pfeiffer) |

C. SISTEMA DE VACÍO: BOMBA DE VACÍO VARIAN DS402[133].

El sistema de vacío del prototipo 1 es una bomba rotatoria (Figura 4-3) conectada al extremo del tubo de cuarzo mediante un tubo corrugado. El valor máximo de vacío que puede conseguir esta bomba es de $2 \cdot 10^{-3}$ mbar [134]. El sensor de presión Pirani ConvecTorr (Figura 4-4) junto con el controlador Panelvac (Figura 4-5) permite la medida de la presión desde hasta 10^{-4} Torr hasta atmosférica [135].



Figura 4-3. Bomba de vacío rotatoria Varian DS402



Figura 4-4. Sensor de presión Pirani ConvecTorr



Figura 4-5. Controlador Panelvac ConvecTorr

4.1.2. PRUEBA DEL PROTOTIPO 1

A. ENSAYOS CON ESTAÑO

Los primeros ensayos de validación se realizaron con estaño debido a su bajo punto de fusión (231.93°C) [136] y su baja capacidad de oxidación en vacío [137] de modo que los ensayos fueran menos exigentes con la calidad del vacío y la cantidad de oxígeno residual. Para poner a punto el método de ensayo se trabajó con probetas de acero 1.2344 pulidas a mano hasta pulido espejo ($R_a < 0.1 \mu\text{m}$).

El procedimiento de ensayo se describe a continuación:

- Se coloca un cubo de estaño (3x3mm) sobre el acero en un portamuestras diseñado especialmente para alojar la probeta de acero.
- Se desliza el portamuestras hasta el centro del reactor de cuarzo.
- Se comprueba que el montaje quede horizontal de modo que la gota no se deslice cuando el sólido funde.
- Se calienta la zona donde se encuentra el portamuestras y se registra en continuo la temperatura a la que se encuentra la pieza con un termopar (Figura 4-6).

- Una vez el metal ha fundido, se enfría rápidamente mediante la retirada del horno (Figura 4-7).

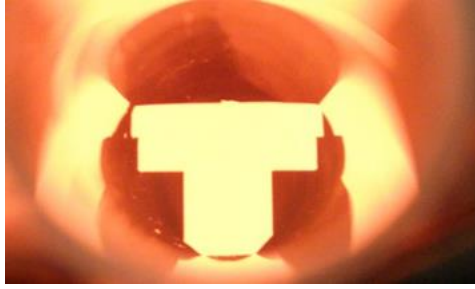


Figura 4-6. Portamuestras dentro del reactor a alta temperatura

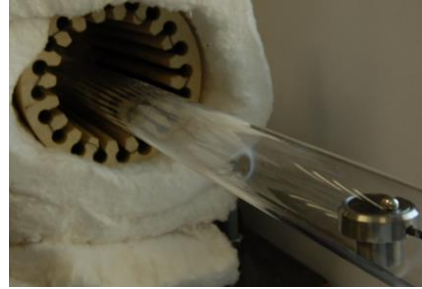


Figura 4-7. Portamuestras dentro del reactor una vez se ha retirado el horno

Una vez terminado el ensayo de mojabilidad, la determinación del ángulo de contacto se realizó de diferentes maneras:

- Registro de la imagen justo en el momento en que se retira el horno (Figura 4-8) y posterior determinación del ángulo de contacto sobre la imagen mediante el programa ImageJ [138,139].
- Análisis del ángulo de contacto una vez la muestra se había enfriado mediante un equipo de medida de ángulo de contacto Krusen DSA 100.

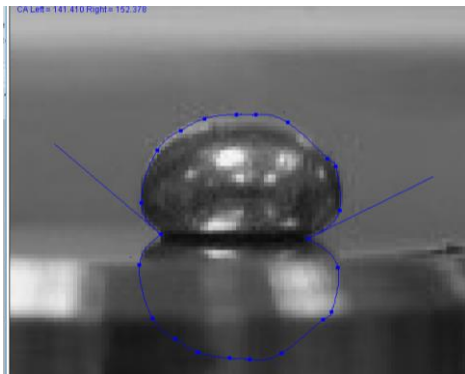


Figura 4-8. Análisis del ángulo de contacto mediante ImageJ para un ensayo de mojabilidad de estaño sobre acero 1.2344

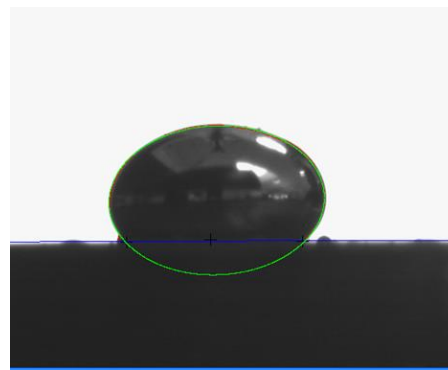


Figura 4-9. Análisis del ángulo de contacto mediante el software del DSA100 por un ensayo de mojabilidad de estaño sobre acero 1.2344

B. ENSAYOS CON ALUMINIO

Posteriormente se realizaron ensayos con la aleación AISi9Cu3 obtenida a partir de un lingote de origen industrial. En las condiciones de trabajo, el aluminio no fundía y no adquiría forma esférica debido a la oxidación del metal a alta temperatura (ver Figura 4-10).

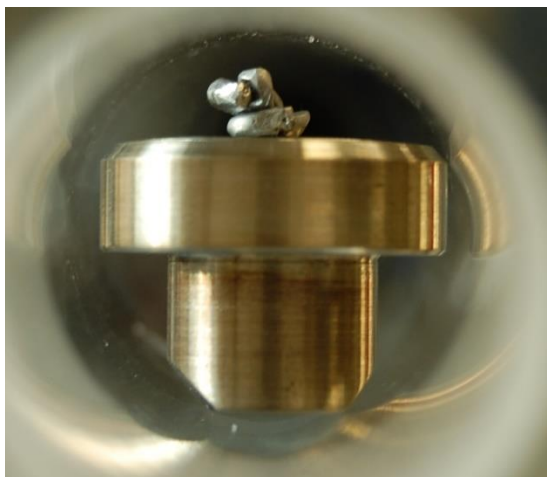


Figura 4-10. Ensayo con Aluminio. El portamuestras y la probeta se encuentran en el interior del reactor

4.1.3. EVALUACIÓN DEL PROTOTIPO 1

Mediante el prototipo 1 fue posible determinar el ángulo de contacto del estaño fundido sobre acero 1.2344, pero no permitió obtener valores de mojabilidad de aluminio sobre acero. Esto fue debido al contenido de oxígeno dentro del reactor debido al bajo nivel de vacío que logra la bomba rotatoria (10^{-3} mbar).

Se detectó una dificultad a la hora de asegurar la horizontalidad de la muestra dentro del reactor debido al diseño del reactor y del portamuestras. Al ser un tubo cilíndrico es posible colocar el portamuestras inclinado, dando lugar a asimetrías en el ángulo de contacto (el ángulo de contacto por ambos lados resulta diferente).

La toma de imágenes es manual y requiere la retirada del horno y por tanto detener el ensayo. Si en vez de detener el ensayo se vuelve a poner el horno sobre la muestra después de la toma de imagen, la secuencia que se registra presenta un intervalo de tiempo demasiado largo para poder tener una idea clara de la evolución de la gota a lo largo del tiempo.

El hecho de poder situar el portamuestras en cualquier posición del tubo y poder retirar libremente el horno implica que la muestra no se encuentra siempre en la misma posición respecto al centro del horno. Dado que el horno presenta un gradiente de temperatura desde el centro hasta el extremo del mismo, la falta de referencias entre horno y muestra hace complicado el control preciso de temperatura y la repetibilidad entre ensayos.

A la vista de estos resultados se propuso el diseño de un segundo prototipo.

4.2. PROTOTIPO 2

4.2.1. DISEÑO

El prototipo 2 (Figura 4-11) presenta múltiples diferencias respecto al prototipo 1. Éstas son:

- El reactor es un tubo de acero con una guía soldada en su interior.
- El portamuestras (Figura 4-12) se modificó de manera que puede ser desplazado manualmente hasta un tope que determina su posición final.
- Se añadieron ventanas de cuarzo a ambos extremos del reactor para permitir la observación del interior del reactor y poder tomar imágenes en directo.
- Se sustituyó la bomba rotatoria por un sistema de vacío que incluye una bomba turbomolecular y una bomba previa.
- Se añadió un sistema de registro de imagen compuesto por un microscopio estereoscópico, una cámara y un sistema de adquisición de imágenes.

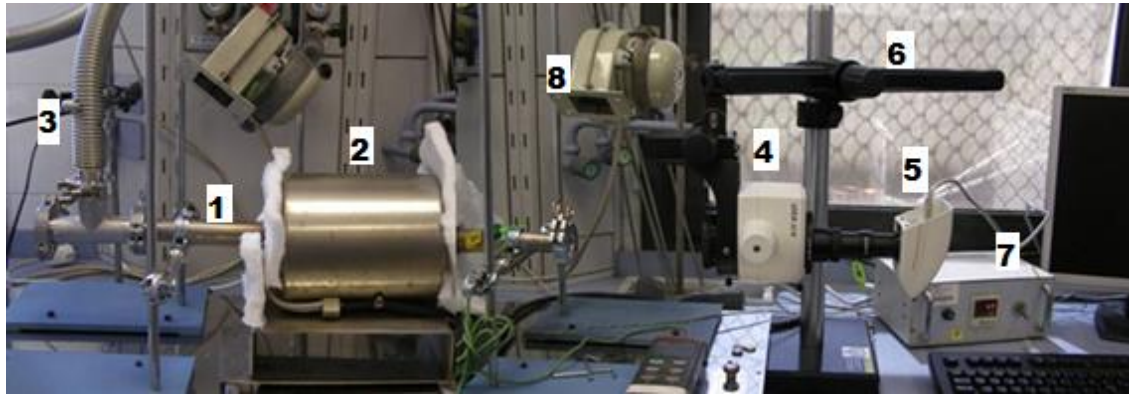


Figura 4-11. Segundo prototipo del equipo de medida de ángulo de contacto



Figura 4-12. Portamuestras del prototipo 2

Los componentes del prototipo 2 se presentan en la Tabla 4-3.

Tabla 4-3. Componentes del prototipo 2

| Componente | Descripción | Referencia (empresa) |
|------------|---------------|----------------------|
| 1 | Reactor | N / A (Kosmon) |
| 2 | Horno Tubular | N / A (Kosmon) |

4. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN EQUIPO DE MOJABILIDAD

| | | |
|---|----------------------------|------------------------------|
| 3 | Grupo de vacío ADIXEN | ALCATEL DRYTEL 1025 (Adixen) |
| 4 | Microscopio óptico | MS6 (Leica) |
| 5 | Cámara | DFC290 (Leica) |
| 6 | Apoyo | Swingarm (Leica) |
| 7 | Controlador de Temperatura | FUJI PXW4 |
| 8 | Ventilador | N / A |

En la *Figura 4-13* se muestra un detalle de las conexiones usadas en el prototipo 2



Figura 4-13. Detalle de las conexiones usadas en el Prototipo 2



Figura 4-14. Ventana de cuarzo del reactor en el prototipo 2

Las conexiones de la 1 a la 3 conectan el reactor al sistema de vacío. El otro extremo del sistema se encuentra cerrado mediante una ventana de vidrio equivalente a la de la *Figura 4-14*.

Tabla 4-4. Conectores del prototipo 2

| Conector | Descripción | Referencia (empresa) |
|----------|--|--|
| 1 | T KF25 Anillo centrado KF25 (2x) Cast clamps KF25 (x3) | QF25-100-T (Kurt J. Lesko) QF25-100-SRV (Kurt J. Lesko) QF25-100-C (Kurt J. Lesko) |
| 2 | Viewport, ISO-KF NW 40, Aluminum / Cuarzo (x2) | 103-0263 (plata) |
| 3 | ISO-KF Corrugated hose | 120SWN025-1000 (Pfeiffer) |

A. SISTEMA DE VACÍO ADIXEN ALCATEL DRYTEL 1025

El sistema de vacío Adixen Alcatel Drytel 1025 es un sistema de alto vacío libre de aceite. Consta de una bomba turbo drag seca (MDP5011) con una bomba de diafragma (AMD1) previa (*Figura 4-15*), Un sensor de presión Pirani combinado con un de cátodo frío ACC 2009 (*Figura 4-16*) Y un controlador Adixen ACS 2000 (*Figura 4-17*).



Figura 4-15. Sistema de vacío Drytel



Figura 4-16. Sensor de Presión combinado cátodo frío / Pirani



Figura 4-17. Controlador ACS2000

El vacío primario viene dado por la bomba turbomolecular que permite bajar de 1 mbar a 10^{-6} mbar de presión. La bomba de diafragma se encarga del vacío secundario llevando el sistema de presión atmosférica a 10 mbar. El sistema combinado cátodo frío-Pirani permite el registro de la presión desde atmosférica hasta $4 \cdot 10^{-10}$ mbar.

B. SISTEMA DE ADQUISICIÓN DE IMÁGENES LEICA

Para la obtención de las curvas de evolución del ángulo de contacto en función del tiempo es necesario un equipo que pueda adquirir las imágenes de la gota dentro del reactor mientras se está calentando y durante la etapa a alta temperatura.

Con este objetivo se adquirió el sistema de adquisición de imágenes de Leica que comprende el microscopio óptico Leica MZ6, una cámara y un soporte regulable. Este equipo viene controlado por un software comercial LAS 3.8 que permite la adquisición de secuencias de imágenes. La Figura 4-18 muestra una imagen del estereomicroscopio con un zoom 6: 3: 1 [140]. En el prototipo de medida de mojabilidad se prescinde del pie de apoyo y de los oculares, ya que se conecta una cámara digital.



Figura 4-18. Microscopio óptico Leica MZ6[140]

La cámara Leica DFC290 (Figura 4-19) es una cámara de fotografía en color digital para la captura de imágenes en tiempo real con una resolución de 3 megapíxeles (2048x1536 píxeles). Esta cámara se encuentra alineada con los uno de los dos canales del microscopio óptico presentado anteriormente



Figura 4-19. Camera Leica DFC290.[141]

Para posicionar el objetivo de la cámara a la entrada del reactor se utilizó un brazo de apoyo regulable Leica Swingarm que permite regular la altura y orientación del sistema microscopio+cámara y lo mantiene fijo durante todo el ensayo. En la Figura 4-20 se observa el sistema completo de captura de imágenes



Figura 4-20. Sistema de captura de imágenes

4.2.2. PRUEBA DEL PROTOTIPO 2

Se probó el prototipo 2 en ensayos de mojabilidad con aluminio AISiCu partiendo de un lingote de origen industrial. Este lingote se cortó mediante una cortadora de precisión de baja velocidad con un disco de diamante hasta obtener cubos de 5 a 9 mg que se almacenaron en aceite para evitar su oxidación.

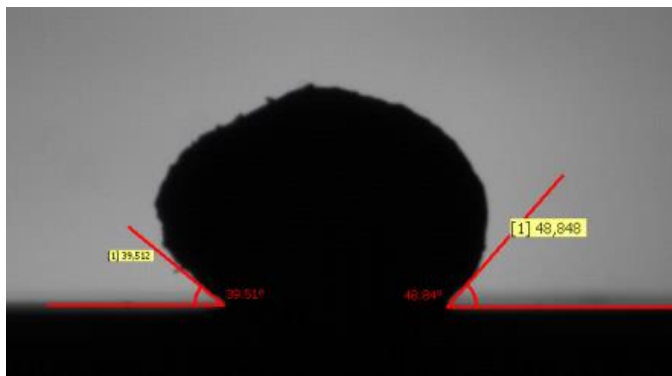


Figura 4-21. Ángulo de contacto de una gota de aluminio fundido.

Los ensayos de mojabilidad mostraron que al aumentar la temperatura del sistema, la pieza de aluminio modifica su forma pero no consigue formar una gota perfectamente esférica (

Figura 4-21). El perfil de la gota es rugoso debido a la presencia de alúmina en la superficie de la misma, lo que impide que la gota adquiriera una forma esférica y los ángulos de contacto observados no son representativos del ángulo de contacto real entre el metal fundido y el sustrato.

4.2.3. EVALUACIÓN DEL PROTOTIPO 2

La formación de una capa superficial de alúmina se debe a que la presión parcial de oxígeno en la cámara es muy elevada. Además el sistema presentó otros puntos débiles. Por esta razón se introdujeron consecuentemente modificaciones al sistema y al procedimiento de ensayo, que se describen a continuación.

A. PRESIÓN PARCIAL DE OXÍGENO

PROBLEMA: El contenido de oxígeno en el interior del reactor es muy elevado y la gota no se forma o se forma pero no es esférica. Se detecta la presencia de alúmina en la superficie de la gota.

SOLUCIÓN: Se propone reducir la presión parcial de oxígeno en el interior del sistema mediante barridos de argón. Se modifica el equipo de manera que se pueda hacer el vacío en el sistema y rellenar el reactor con argón hasta presión atmosférica múltiples veces antes de calentar el sistema.

DISEÑO v.2.1 Se modifica la entrada de gases. Se añaden una conexión tipo T con una ventana de cuarzo en la dirección longitudinal del reactor (Figura 4-14) y una válvula de vacío en la entrada perpendicular que permite la entrada de argón (Figura 4-22).

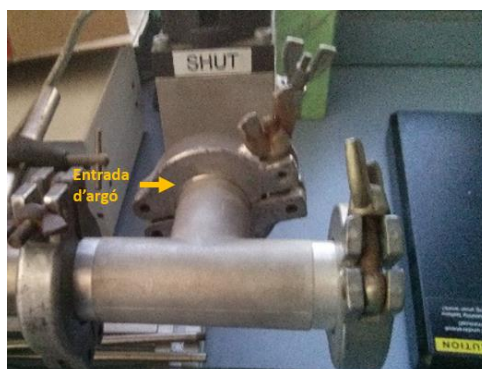


Figura 4-22. Modificación de la entrada del reactor en el diseño v.2.1

De este modo se pueden realizar purgados de la atmósfera con argón y se disminuye considerablemente la presión parcial de oxígeno dentro del reactor.

B. V.2.2 CONTROL DE LA TEMPERATURA DE LA MUESTRA

PROBLEMA: Se controla la temperatura del horno y no la de la muestra. O bien la temperatura de la muestra no llega a 800°C o la sobrepasa. La temperatura depende de la posición relativa entre el horno y el reactor y de las propiedades térmicas del sustrato ya que en vacío la temperatura se transmite a la muestra principalmente por contacto entre las partes metálicas del reactor.

SOLUCIÓN: Se conecta el controlador de temperatura del horno a un termopar situado debajo del tope del reactor y en contacto térmico con la muestra. Así se controla la potencia aplicada al horno a partir de la temperatura de la muestra. Se realizan *autotunnings* para evitar que la temperatura de la muestra supere la temperatura de ensayo.

DISEÑO v 2.2: A la salida del reactor se añade una conexión en forma de cruz (Figura 4-23) con una ventana de cuarzo en el extremo longitudinal, un termopar en una de las entradas laterales (Figura 4-24) que llega hasta un tope situado bajo la muestra en el interior del horno y el equipo de vacío en otra de las entradas.



Figura 4-23. Modificación de la salida del reactor en el diseño V.2.2



Figura 4-24. Detalle de la conexión del termopar en el diseño V.2.2

C. EVALUACIÓN DE LAS MODIFICACIONES DEL DISEÑO V.2.2

Una vez se realizaron estas modificaciones, se observó una mejora en el control de temperatura y en la forma de la gota obtenida. Se empezaron a hacer ensayos pero siguieron los problemas con la esfericidad de la muestra y la no evolución de la misma (Figura 4-25).



Figura 4-25. Gota de aluminio formada pero que no ha evolucionado sobre acero

D. MODIFICACIONES EN EL PROCEDIMIENTO DE TRABAJO

Se introdujeron modificaciones en el procedimiento de trabajo para disminuir la concentración de oxígeno en el reactor:

- **VIRUTAS DE TITANIO:** Se introduce en el interior de la cámara una naveta de acero llena de virutas de titanio que actúan como captador del posible oxígeno residual, pero no lo consiguen eliminar totalmente, ya que ocasionalmente se sigue quedando la gota congelada por la generación de una capa de alúmina.
- **FUSIÓN A PRESIÓN REDUCIDA:** Se analiza el lingote de aluminio comercial y se observa la presencia de abundante microporosidad (aire atrapado durante el enfriamiento del lingote) lo que provoca la liberación de oxígeno en el momento en que la gota funde y que, por lo tanto, puede explicar la formación de la capa de alúmina.



Figura 4-26. Sección transversal del lingote donde se observa la presencia de porosidad.

Para eliminar este oxígeno atrapado en el lingote, se procedió a fundir el lingote dentro de un crisol de porcelana en una mufla a baja presión (500mbar) para favorecer la desgasificación del aluminio.

E. EVALUACIÓN FINAL

Con las modificaciones anteriores se logró la obtención de gotas esféricas. Se detectó entonces un problema añadido. Si el portamuestras no estaba completamente horizontal, la gota se desplazaba hasta el extremo de la muestra llegando a tocar las paredes del reactor o bien caer de la superficie de la probeta. (Figura 4-27 y Figura 4-28). Asimismo, la presencia del tope determina la posición final de la muestra, pero el horno y el reactor son independientes y la muestra se puede encontrar en diferentes posiciones respecto del centro del horno.



Figura 4-27. Imagen de la gota de aluminio al empezar a fundirse dentro del prototipo 2

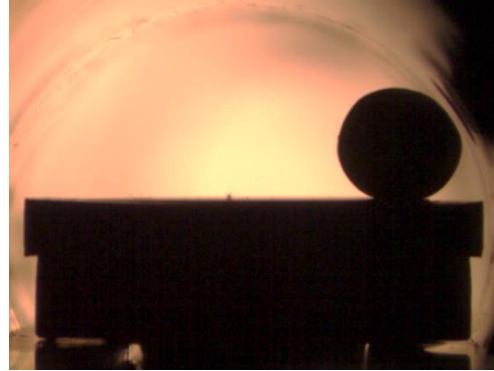


Figura 4-28. Imagen de la gota de aluminio tras fundirse dentro del prototipo 2

Por esta razón, se diseñó un nuevo equipo en el que reactor y horno se encuentran en una posición relativa fija para asegurar que a la posición final de la muestra fuera reproducible. Asimismo, el reactor está soportado sobre una estructura que permite corregir la inclinación de la muestra.

4.3. PROTOTIPO 3

4.3.1. DISEÑO

La principal diferencia entre el prototipo 3 (Figura 4-29 y Figura 4-30) y el prototipo 2 es que el reactor y el horno se encuentran unidos mediante una estructura externa que permite la modificación de la orientación del reactor para conseguir la horizontalidad de la pieza una vez está dentro del reactor. El prototipo 3 incorpora las modificaciones en la entrada y la salida del reactor implementadas en las versiones v.2.1 y V.2.2 así como las mejoras en el procedimiento de ensayo.

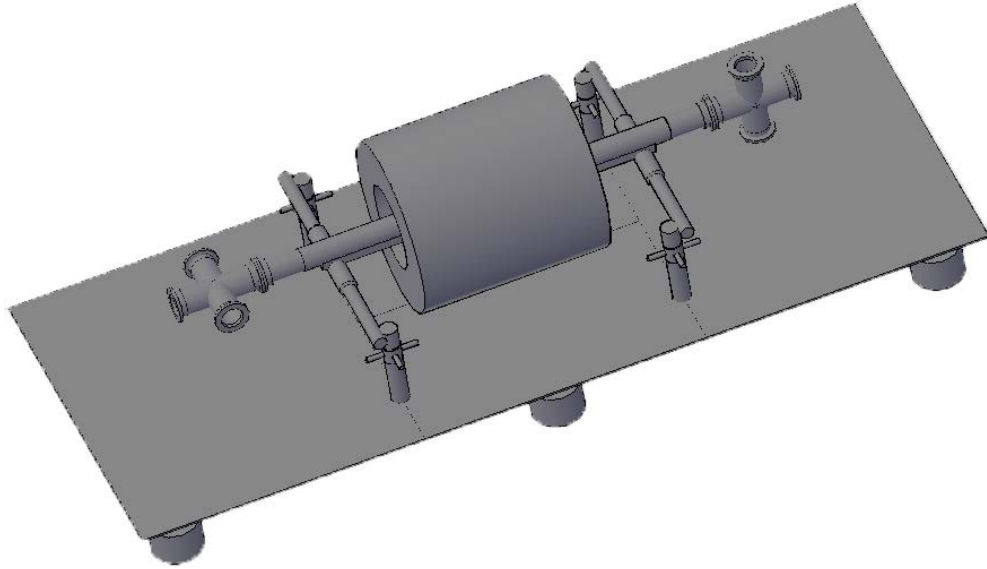


Figura 4-29. Esquema del prototipo 3

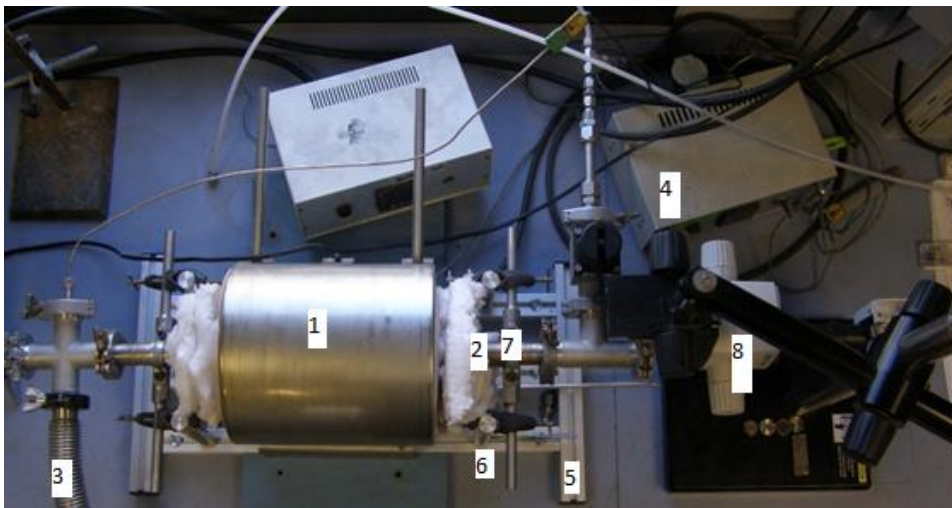


Figura 4-30. Imagen superior del prototipo 3

En la Tabla 4-5 se muestran los componentes del prototipo 3.

Tabla 4-5. Componentes del prototipo 3

| Componente | Descripción | Referencia (Empresa) |
|------------|---------------------------------|-------------------------------|
| 1 | Horno Tubular | N / A (Kosmon) |
| 2 | reactor | N / A (Kosmon) |
| 3 | Grupo de vacío ADIXEN | ALCATEL DRYTEL 1025 (Adixen) |
| 4 | Controlador de Temperatura | FUJI PXW4 |
| 5 | base | Ver Tabla 4-6 (Bosch Rexroth) |
| 6 | Pilar (x4) | N / A (taller IQS) |
| 7 | Travesaño (x2) | N / A (taller IQS) |
| 8 | Sistema de registro de imágenes | (ver sección 3.4.1) (Leica) |

La estructura del prototipo consta de dos partes: (i) el apoyo del horno, a partir de cuatro pilares de altura regulable y dos travesaños que permiten sujetar el reactor y corregir su inclinación cuando sea necesario y (ii) la base, generada a partir de perfiles de aluminio que da integridad estructural a todo el sistema. Los pilares están formados por tres piezas de acero y una de teflón (parte c, Figura 4-31). El travesaño es una única pieza mecanizada a partir de una barra de acero. Todas estas piezas fueron mecanizadas en el taller mecánico del IQS. Los pilares y travesaños están unidos mediante nueces.

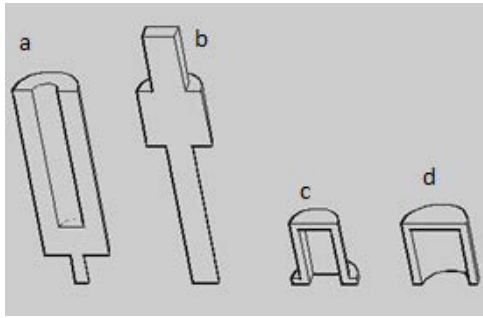


Figura 4-31. Planos de los componentes del pilar

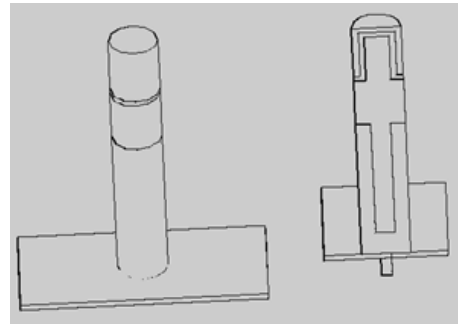


Figura 4-32. Montaje del pilar

En la Tabla 4-6 se presentan los componentes de la base del prototipo 3.

Tabla 4-6. Componentes de la base del prototipo 3

| Descripción | Referencia (empresa) |
|--|----------------------------|
| Montante 3000mm Aluminio, 30 x 30 mm (x2) | 3842990720 (Bosch Rexroth) |
| Tapa, Negro, Poliamida 6, 30 x 30 mm, 8 mm (x4) | 3842548745 (Bosch Rexroth) |
| Perno central, Perfil para Puntal, encaje 8mm (x6) | 3842527174 (Bosch Rexroth) |
| Bloque deslizante Perfil Puntal, encaje 8mm (x4) | 3842514930 (Bosch Rexroth) |

4.3.2. PRUEBA DEL PROTOTIPO 3

Se realizaron experimentos de mojabilidad con el prototipo 3 sobre los sobre los aceros HTCS®130 y AISI 304 – TiN. Todas las probetas fueron pulidas a espejo antes de los ensayos o ser recubiertas.

HTCS® 130 es un acero de alta conductividad térmica desarrollado y comercializado por la empresa Rovalma. El recubrimiento de Nitruro de titanio sobre el acero inoxidable AISI 304 se realizó por Arco-PVD en la empresa sabadellense Tratamientos Térmicos Carreras (TTC).

El aluminio utilizado fue fundido en atmósfera reducida para eliminar las inclusiones de aire que presentaba el lingote de AISi9Cu3 original.

Para la realización del experimento, las piezas de AISi9Cu3 se cortaron de tal forma que tengan un peso de entre 5 y 9 mg y se depositaron sobre los diferentes sustratos. Se introdujeron en el reactor junto con los chips de titanio y se realizaron 5 barridos de argón. Una vez bajo atmósfera inerte, se hizo el vacío en el sistema (10^{-6} mbar) y se

elevó la temperatura a 200°C. Una vez estabilizada la presión, la temperatura se aumentó hasta 800°C.

La adquisición de las imágenes se realizó a través del sistema Leica. Se registraron las imágenes a partir del momento en que la muestra alcanza una temperatura de 500°C y hasta que no se observa variación en la forma del sistema de gota-sustrato.

El conjunto de imágenes obtenidas hasta el final del ensayo se analizó en forma de secuencia mediante el plug-in DropSnake [38] del programa de tratamiento de imagen ImageJ para poder determinar de manera automática el ángulo de contacto de todas las imágenes. A partir de estos valores se pueden representar las gráficas de evolución de la mojabilidad en función del tiempo.

En la Figura 4-33 se muestran algunas imágenes correspondientes al ensayo de mojabilidad de AISiCu sobre el acero HTCS130.

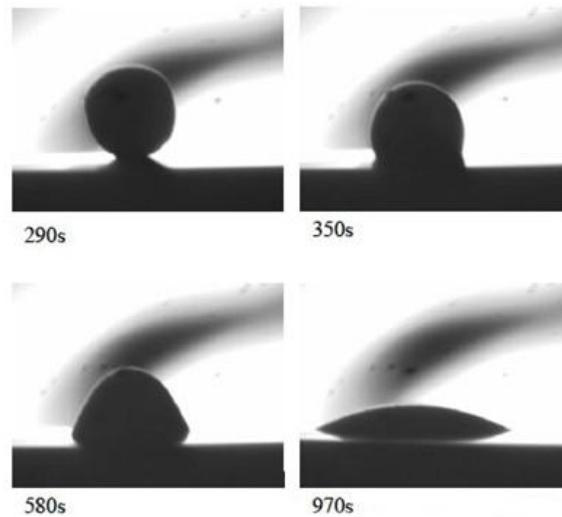


Figura 4-33. Imágenes del experimento de mojabilidad sobre HCTS 130

Se observa como la gota evoluciona desde forma esférica a tiempo 290 s (calculado a partir de $T = 500^{\circ}\text{C}$), tras un minuto se encuentra a 120° , pasa por 75° 210 s después de formar la gota y finalmente se extiende totalmente sobre del sustrato. El tiempo total que necesita el aluminio para pasar de gota a reacción total es inferior a 10 minutos, lo que muestra la alta reactividad del aluminio encima de dicho sustrato.

En la Figura 4-34 se observan algunas imágenes de la secuencia del ensayo de mojabilidad entre AISiCu y un acero inoxidable recubierto con nitruro de titanio.

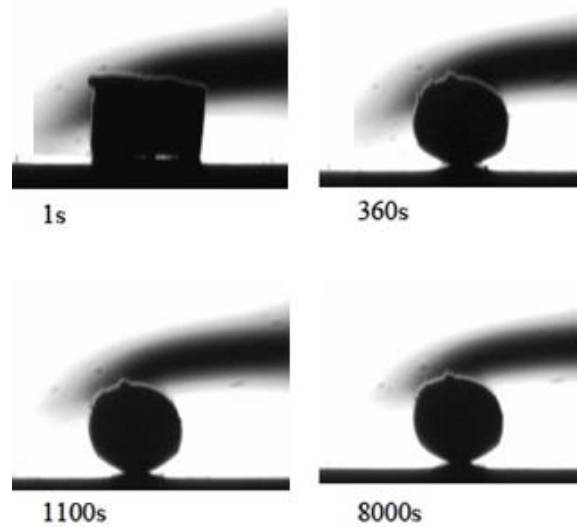


Figura 4-34. Imágenes del experimento de mojabilidad sobre TiN-AISI304

A tiempo inicial se observa la forma inicial del cubo de aluminio antes de fundir y como después de 360 segundos ha adquirido la forma esférica. A diferencia de lo observado en la mojabilidad sobre del acero HTCS130, la gota no modifica su forma en función del tiempo, incluso cuando la reacción dura más de dos horas.

Para poder observar mejor la evolución de la mojabilidad, se representa la curva de ángulo de contacto en función del tiempo.

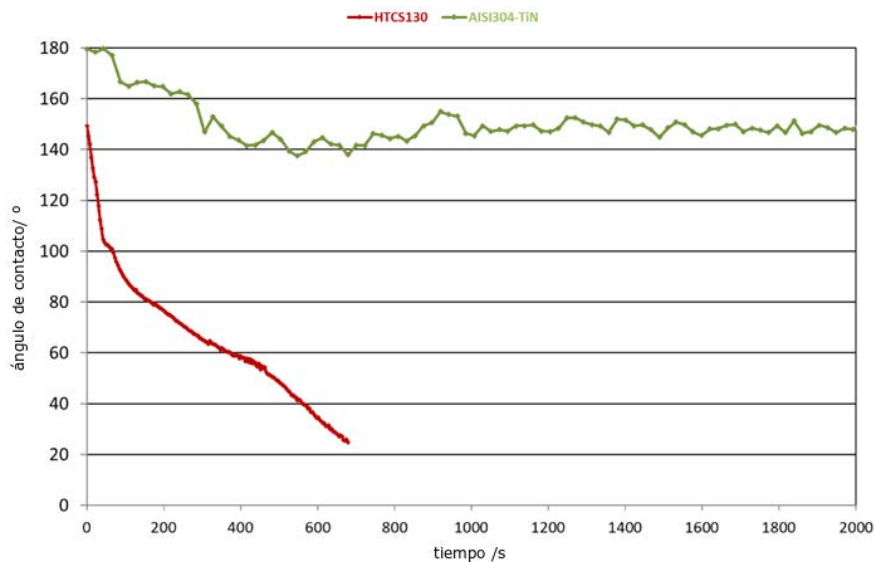


Figura 4-35. Comparación de las curvas de mojabilidad de AISiCu sobre HTCS130 y AISI304-TiN

La Figura 4-35 corrobora lo que se observaba en las imágenes individuales:

- la mojabilidad del acero HTCS®130 es una mojabilidad reactiva y evoluciona hasta valores bajos de ángulo de contacto.

- la mojabilidad del acero inoxidable recubierto con nitruro de titanio presenta una mojabilidad no reactiva y un ángulo de contacto de equilibrio de 145°.

4.3.3. EVALUACIÓN DEL PROTOTIPO 3

Mediante el prototipo 3 se pudieron determinar las curvas de mojabilidad de aluminio sobre un acero de alta conductividad térmica y un acero inoxidable recubierto con nitruro de titanio 800°C, así como otros recubrimientos cerámicos.

Se pudieron observar los dos diferentes comportamientos del aluminio fundido sobre el sustrato: mojabilidad reactiva sobre el sustrato de acero y mojabilidad no reactiva sobre el recubrimiento cerámico.

Se consideró que el prototipo 3 es adecuado para el estudio del ángulo de contacto de metales de bajo punto de fusión.

A pesar de estos resultados positivos se detectaron algunos problemas, que se describen a continuación.

A. V.3.1 BARRIDOS DE ARGÓN

A pesar de la mejora que aporta la válvula de aguja y de cierre en la calidad de la atmósfera del interior de la cámara, la introducción del gas era menudo muy brusca y poco controlada y la pieza de aluminio se veía arrastrada por el cambio de presión. Esto implicaba abrir el sistema y resituar la pieza de aluminio.

Se modificó la entrada de gas mediante una válvula de regulación de vacío que permite la entrada de gas de manera controlada (referencia).

B. V.3.2 PRESIÓN PARCIAL DE OXÍGENO

No siempre se obtenían resultados óptimos, por lo que existía mucha dispersión en los resultados de mojabilidad. Por ello se optó por reducir aún más la presión en el interior del sistema. Esto se consiguió mediante el uso de un sistema de vacío compuesto por una bomba turbomolecular, una bomba rotatoria previa y un sensor de presión Pirani-cátodo frío que permite registrar la presión entre 1000mbar y $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Este sistema está controlado mediante un programa informático que permite el control del funcionamiento de las bombas así como el registro de la presión del sistema.

Los resultados presentados en el capítulo 5 sobre recubrimientos HVOF fueron realizados con el sistema de mojabilidad v3.1. Los resultados sobre sustratos simplificados del mismo capítulo 5 fueron realizados con el sistema en la versión 3.2. Los ensayos presentados en los capítulos 6 y 7 fueron realizados con la versión 3.2 del sistema de mojabilidad.

4.4. OPTIMIZACIÓN DEL ANÁLISIS DE IMAGEN Y SECUENCIAS

Fue necesario desarrollar una metodología de trabajo para el registro y análisis de los ensayos de mojabilidad que permita representar las curvas de mojabilidad de manera representativa y consistente. En los siguientes apartados se describe el proceso seguido para la obtención de las curvas de mojabilidad.

4.4.1. REGISTRO DE IMÁGENES

Una vez el sistema llega a la temperatura de 600°C se inicia el registro de imágenes.

Las imágenes de las secuencias se registran en alta calidad (2048x1536 pixel) en escala de grises de 8bit. Cada una de las imágenes mide 3MB por lo que es necesario limitar el número de imágenes generadas. Para ello se programa una secuencia de registro en la que inicialmente se toman inicialmente 1000 imágenes cada 2s y posteriormente 1000 imágenes cada 20s. De este modo la evolución inicial, que es muy rápida, se registra con precisión pero no se generan imágenes innecesarias a tiempos más largos, cuando la gota evoluciona de manera continua y lenta. Las imágenes generadas se guardan automáticamente con el nombre tifxxxx, donde xxxx es el número de imagen entre 0001 y 2000.

Todos los tratamientos de imágenes se realizaron con el programa ImageJ [138].

4.4.2. CALIBRACIÓN DE LAS IMÁGENES

La calibración de una imagen permite la conversión de medidas de pixel (área, longitud) a los correspondientes valores en la realidad. Esta se realiza mediante el factor de calibración que es el cociente entre el valor de una distancia real y la misma distancia en la imagen. El factor, que tiene unidades de longitud/pixel puede ser definido y modificado en cualquier momento del análisis.

Debido a que la pieza de aluminio es variable en cada ensayo, las imágenes registradas en las secuencias no tienen ninguna referencia que permita su calibración. Por ello, es necesario realizar la calibración de las imágenes en dos pasos.

En primer lugar, se calibra la imagen del conjunto portamuestras/sustrato/pieza de aluminio en la que hay al menos una distancia conocida, que se emplea para calibrar la imagen y posteriormente poder medir una de las dimensiones de la pieza de aluminio. Generalmente este valor es el diámetro del disco de acero (15mm) pero en el caso de muestras no circulares, se puede emplear el diámetro del portamuestras (ImageJ). (Figura 4-36). Una vez determinadas las dimensiones de la pieza de aluminio, se puede usar este valor para calibrar la imagen ampliada (Figura 4-36)

El valor de calibración obtenido (en px/mm) es constante para la secuencia de imágenes y se usa en las preferencias en el plug-in de análisis de gota para obtener valores de radio de contacto reales. Debido a que la posición de la pieza de aluminio sobre la probeta es variable, el factor de calibración es ligeramente distinto en cada ensayo y debe ser determinado de nuevo.

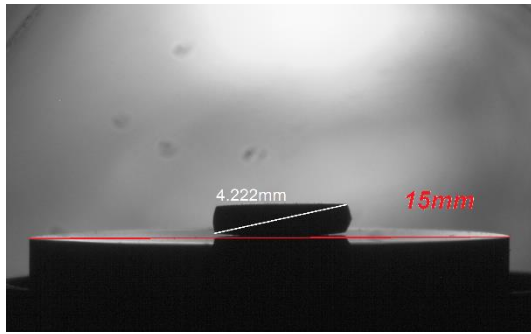


Figura 4-36. Calibración de la imagen a partir del diámetro del sustrato

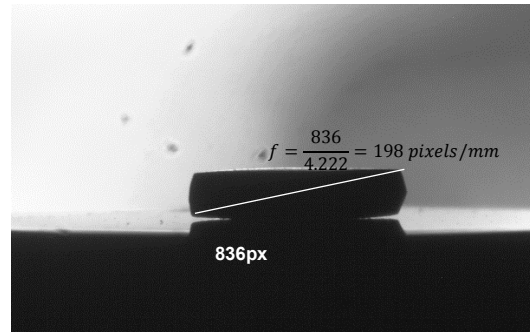


Figura 4-37. Calibración de la secuencia a partir de la imagen ampliada inicial

4.4.3. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS GEOMÉTRICOS DE LA GOTA.

Una vez la imagen está calibrada, se puede proceder a determinar los parámetros geométricos de la gota mediante la aplicación DropSnake[139]. Para ello la aplicación segmenta la imagen y detecta el límite de la gota mediante un algoritmo que calcula la ecuación del perfil de la gota a través del método de la línea tangente mediante un análisis iterativo de valores de escala de grises 8bit.

La aplicación está basada en un modelo de contorno activo (*active contour models*, comúnmente conocidos como *Snakes*, serpientes [142]). Este modelo es un algoritmo muy eficiente en la segmentación de imágenes [143]. La serpiente es una curva que evoluciona desde una posición inicial definida por el usuario (o por una aproximación del programa) hasta el límite del objeto a segmentar mediante la minimización de una función de energía. En el caso de las imágenes de mojabilidad, este contorno se genera a partir de diversos nodos iniciales situados sobre el perímetro de la gota y converge según los parámetros definidos por el usuario en la interfase presentada en la Figura 4-38.

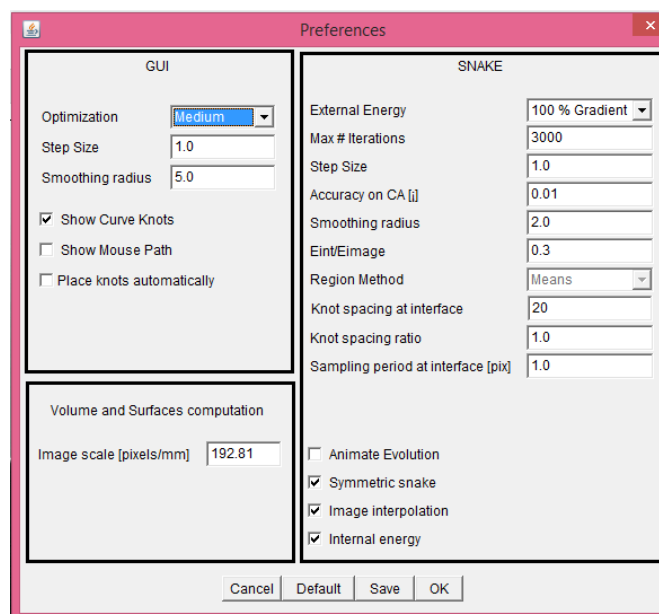


Figura 4-38. Panel de preferencias del plugin DropSnake

El panel se divide en tres secciones, GUI (Graphical User Interfase), SNAKE y Volume and Surfaces Computation [144]

PANEL GUI: Los parámetros de la GUI determinan como se posicionan los distintos nodos y el contorno activo inicial.

- **Optimization:** si se establece "Colocar nodos automáticamente", el programa ayuda al usuario colocando nodos en la primera aproximación. Permite seleccionar entre none-low-medium-high.
- **Step Size:** Tamaño de paso en la optimización de los nodos iniciales.
- **Smoothing radius:** pre-procesamiento de suavizado efectuado en la imagen para la mejora de la identificación de la superficie de la gota.
- **Show curve knots:** muestra o no los nodos sobre la imagen.
- **Place knots automatically:** si se selecciona esta opción, los nodos se agregan automáticamente mediante el desplazamiento del ratón. Si no está configurado, se debe clicar el botón izquierdo del ratón para colocar cada uno de los nodos.

PANEL SNAKE: en este panel se definen los parámetros de optimización de la serpiente inicial al contorno de forma y con ello la segmentación de la gota.

- **External Energy:** define la proporción de energía de región y energía de gradiente (rango entre 100% gradiente y 100% región). La aproximación más común se basa en mapas de gradientes obtenidos a partir de la imagen para conseguir perfilar el contorno real. La calidad de la segmentación depende de la selección de los términos de energía [143]. La energía de región discrimina un objeto del fondo (background) de la imagen mediante la intensidad de los pixeles [139] mientras que la energía de gradiente es función de la diferencia de intensidades entre un pixel y sus vecinos en una dirección determinada (es vectorial). La aproximación de región puede tener mejores propiedades de convergencia, pero es necesario usar al menos parcialmente la energía de gradiente para poder detectar el perímetro de la gota.
- **Max # Iterations:** número máximo de iteraciones al evolucionar la serpiente. Si se alcanza el valor definido muestra un mensaje de error.
- **Step Size:** Tamaño del paso en el proceso evolutivo. Si la curva oscila, este valor se debe reducir. Si el desplazamiento del nodo es demasiado pequeño, se debe incrementar.
- **Accuracy on CA:** criterio de convergencia del ángulo de contacto. El proceso evolutivo finaliza cuando el ángulo de contacto se mantiene dentro de este rango. Recomendado: 0.01°
- **Smoothing radius:** pre-procesamiento de suavizado realizado en la imagen antes de la iteración.
- **E_{int} / E_{image} :** relación entre energía interna y energía de imagen. La energía interna es responsable del comportamiento elástico de la serpiente. La energía de la imagen permite que la serpiente siga el contorno de la imagen. Valor típico [0.2 ... 0.5], Recomendado: 0.3.

- **Region Method:** especifica el método de región estadística utilizado. Se recomienda *Means*.
- **Knot spacing at interface:** defina la distancia ideal entre dos nodos en el perímetro de la gota. Valor típico [10 ... 40], Recomendado: 20.
- **Knot spacing ratio:** define la relación de distancia entre nodos en la interfase y nodos en el vértice de la curva. Este parámetro permite colocar más nodos en la interfaz que en el resto de la gota. Valor típico [1.0 ... 3.0], Recomendado: 1.0.
- **Sampling period at interface:** define el período de muestreo para el nodo mínimo distancia. Los mejores resultados se obtienen con una distancia de 1 píxel. Aumentar este valor permite un aumento de la velocidad a costa de una pérdida en la precisión.
- **Animate Evolution:** muestra la evolución de los nodos durante la optimización. La velocidad de cálculo aumenta si no se muestra.
- **Symmetric snake:** si se establece, la gota se define con una simetría entre el primer y último nudo y consecuentemente ambos nudos evolucionan de modo que mantienen esta simetría. Si no se configura, el primero y los últimos nudos se desarrollarán solo horizontalmente.
- **Image interpolation:** cuando se establece, se interpolan las imágenes mediante spline cúbicos. Importante para la exactitud.
- **Internal Energy:** habilita o inhabilita la energía interna. La energía interna es responsable de la propiedad elástica de la serpiente.

PANEL CÁLCULO DE VOLUMEN Y SUPERFICIES: En este panel se describen los parámetros dimensionales de la gota.

- **Escala de la imagen:** se usa para la visualización de información dimensional, no afecta al valor de ángulo de contacto o a la detección de gota, pero sí a la cuantificación. No captura el valor de la calibración de la imagen original así que es necesario introducirla de nuevo en este apartado de la aplicación.

Una vez la gota está correctamente segmentada (Figura 4-39), el programa calcula automáticamente los parámetros de gota según la descripción presentada en la Figura 4-40.

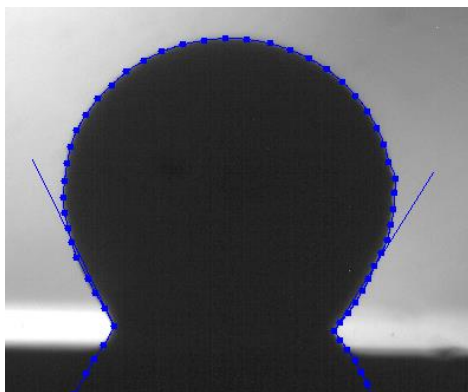


Figura 4-39. Segmentación de la gota mediante la aplicación DropSnake

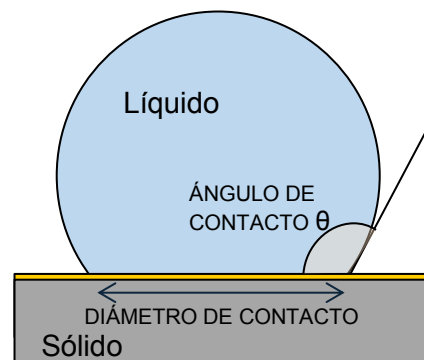


Figura 4-40. Definición de los parámetros geométricos de una gota en los ensayos de mojabilidad

El análisis de la imagen de la gota da como resultado una tabla de valores tal y como se muestra en la Tabla 4-7.

Tabla 4-7. Parámetros geométricos de la gota obtenidos mediante la aplicación SnakeDrop

| Drop | CA (°) L | CA (°) R | Meridian Surf. (mm ²) | Meridian Length (mm) | Contac Radius (mm) | Interface tilt (°) |
|------------|----------|----------|-----------------------------------|----------------------|--------------------|--------------------|
| t_0600.tif | 108.3 | 124.2 | 6.47 | 7.21 | 0.998 | -1,08 |

- **Drop:** nombre del fichero analizado.
- **CA(°) L / CA(°) R:** ángulo de contacto izquierdo y derecho, respectivamente.
- **Meridian Surface:** superficie de la gota.
- **Meridian Length:** perímetro de la gota, medido desde el extremo inicial de la serpiente hasta el punto final.
- **Contact Radius:** Radio de contacto
- **Interface tilt (°):** ángulo formado por la recta que une los dos extremos de la serpiente respecto la línea horizontal de la imagen. Da información sobre la inclinación de la gota.

4.4.4. ANÁLISIS DE SECUENCIAS.

El análisis de todas las imágenes registradas permite la representación de las curvas de mojabilidad. Para poder realizar este análisis de manera automatizada es necesario importar las imágenes en forma de secuencia. Esto se realiza con el programa ImageJ, mediante la opción *import sequence*. Las opciones de la importación se presentan en la Figura 4-41.

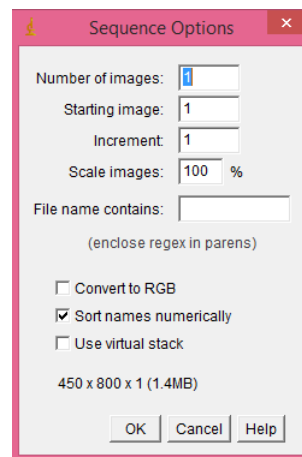


Figura 4-41. Panel de importación de secuencias en ImageJ.

Mediante el panel de opciones de secuencia, se puede seleccionar la primera imagen de la secuencia (normalmente es la que corresponde a la llegada a la temperatura de trabajo), el número de imágenes y el incremento de imágenes. Este último parámetro permite reducir la cantidad de imágenes a procesar, y además reducir el ruido en las

curvas de mojabilidad, ya que las diferencias entre imágenes son mayores. En el caso de que las secuencias sean mayores a 1,3Gb, se debe seleccionar el *virtual stack*. Después de generar la secuencia, se pueden recortar las imágenes a la región de interés para reducir espacio de almacenamiento y el tiempo de cálculo.

4.4.5. OPTIMIZACIÓN DEL ANÁLISIS DE SECUENCIAS

El objetivo del análisis automático de secuencias es analizar todas las imágenes de manera consecutiva para obtener finalmente un documento de texto en el que se relaciona el nombre de la imagen con los parámetros geométricos de la gota.

En el análisis de secuencias mediante la aplicación *DropSnake* cada imagen se procesa como un nuevo polinomio partiendo del obtenido en la imagen anterior. Es por ello que cuanto mejor sea la detección del contorno de gota y cuanto mejor se superpongan las imágenes de la secuencia, más fácil será la automatización del análisis.

Generalmente, las imágenes recogidas durante los ensayos de mojabilidad son superponibles. Sin embargo, a veces, se observan oscilaciones o aparecen derivas y aparentemente el sustrato sube o baja en la imagen o la gota se desplaza lateralmente. Para evitar estos artefactos, es necesario alinear las imágenes de la secuencia (esta transformación de las imágenes también se conoce como registrar).

Las imágenes de la secuencia se alinean mediante la aplicación StackReg [145]. Esta aplicación usa un proceso iterativo en el que una imagen se usa como plantilla respecto a la cual la siguiente imagen en la secuencia se alinea. De este modo el alineamiento procede por propagación a lo largo de la secuencia. El alineamiento se puede realizar por *translación* (las imágenes se pueden desplazar en x o en y), por *cuerpo rígido* (las imágenes se desplazan en x o en y, y pueden rotar un ángulo θ , por *rotación escalada* (igual que en el caso anterior, pero también se considera un factor de escala) y *afinado* (incluye el factor de escala independiente en las direcciones x e y, por lo que no se mantiene la relación de aspecto de pixel).

En la Figura 4-42 se muestra el efecto del alineamiento en las curvas de mojabilidad por translación. La secuencia analizada muestra un proceso de mojabilidad no reactiva en la que la gota evoluciona al fundir desde una figura irregular (serpiente inicial, azul) a una esfera, y se mantiene la forma constante durante todo el ensayo (serpiente final, roja). Los ángulos de contacto iniciales y finales están definidos en la figura mediante una línea recta desde el punto triple.

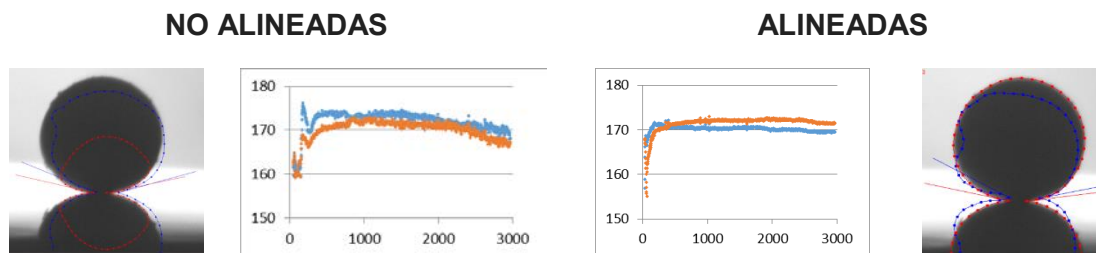


Figura 4-42. Efecto de la alineación de las secuencias en las curvas de mojabilidad

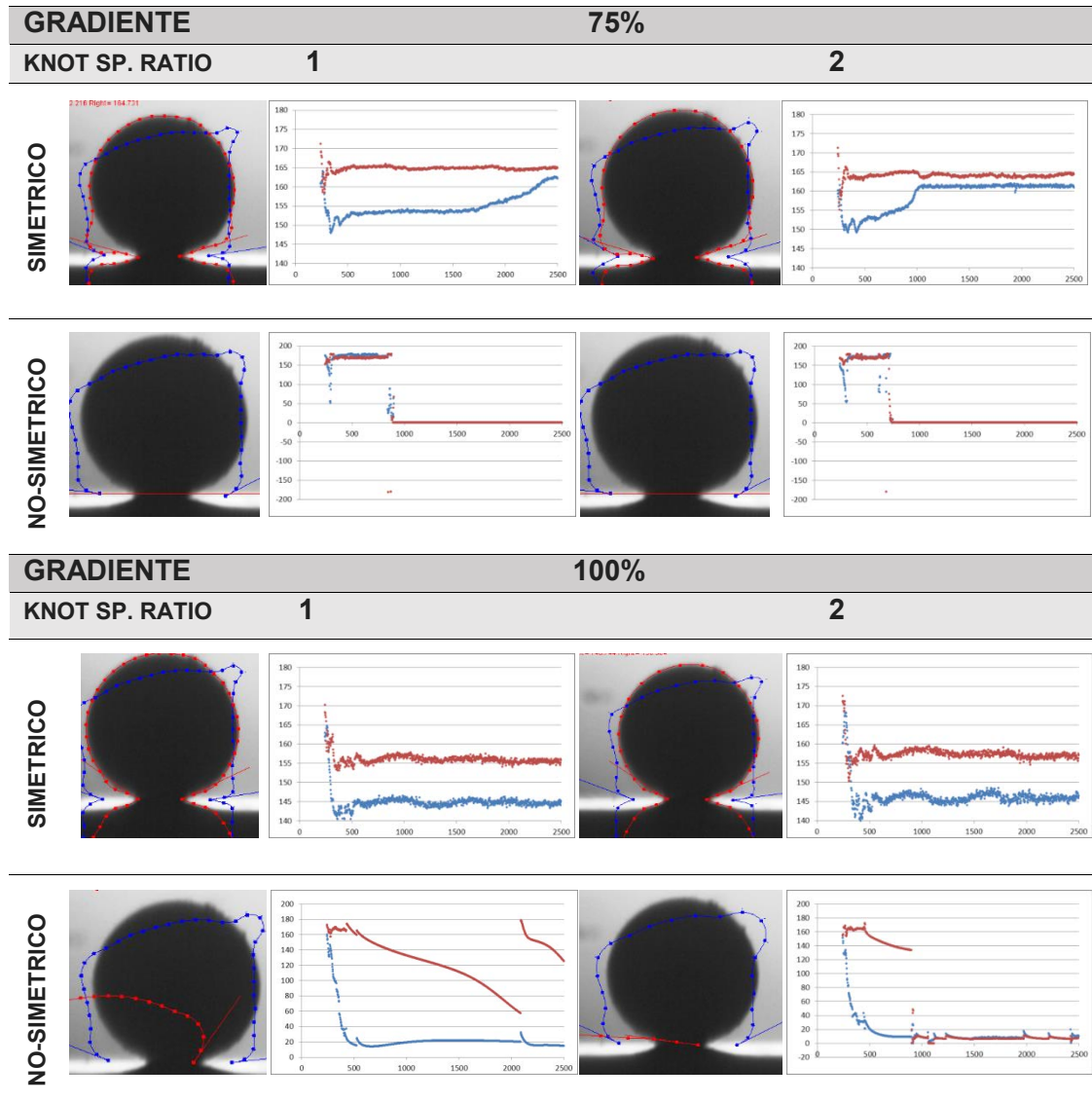
Tal y como se observa en la Figura 4-42, el alineamiento de las imágenes de la secuencia da lugar a una reducción en el ruido en las curvas de mojabilidad.

Los ensayos realizados con el modo de alineamiento de cuerpo rígido no consiguen dar mejores resultados y a menudo introducen artefactos en las curvas por rotación innecesaria de las imágenes.

Después del alineamiento de las secuencias se puede proceder a analizar la evolución del ángulo de contacto y del radio de contacto en función del tiempo. Para ello se emplea la opción de secuencias.

En la Tabla 4-8 se muestra el efecto de los diferentes parámetros de optimización de la serpiente sobre las curvas de mojabilidad en función del tiempo. En los gráficos, los puntos rojos corresponden al ángulo de contacto derecho y los azules al ángulo de contacto izquierdo.

Tabla 4-8. Influencia de los parámetros de Energía, relación de espaciado de nodo y simetría de la gota sobre las curvas de mojabilidad no reactiva



Los análisis con la serpiente no-simétrica pierden el perfil de la gota que se observa en la curva final, que no tiene forma esférica, y en las curvas de mojabilidad que muestran valores de ángulo de contacto próximos a cero.

Las curvas analizadas con la relación energía gradiente-energía región 75%-25% no consiguen segmentar correctamente la gota. En cambio los perfiles de gota obtenidos con energía de gradiente 100% se ajustan a la gota observada. Aparentemente la curva de mojabilidad presenta menos ruido en la relación de espaciado de radios con valor 1.

RESULTADO DE LA OPTIMIZACIÓN

A partir de estos análisis se ha decidido que el proceso de análisis de imagen se procederá después del alineamiento de las secuencias mediante la aplicación de StackReg, modo translacional y el subsiguiente análisis de imagen mediante los parámetros de gota presentados en la Tabla 4-9.

Tabla 4-9. Parámetros de gota en el análisis de secuencias

| | | | |
|-------------------|---------------|----------------------|-----|
| External Energy | 100% gradient | Eint/Eimage | 0.3 |
| Step Size | 1.0 | Knot spacing at int. | 20 |
| Accuracy on CA(°) | 0.01 | Knot spacing ratio | 1.0 |
| Smoothing radius | 2.0 | Sampling period | 1.0 |

CAPÍTULO 5

MOJABILIDAD SOBRE RECUBRIMIENTOS HVOF

Parte de los resultados obtenidos en este capítulo fueron presentados en forma de comunicación oral bajo el título de "*Reactive contact angle of molten aluminum alloys on HVOF (CrC-NiCr and WC-CoCr)*" en el XIII Congreso Nacional de Materiales que tuvo lugar en Barcelona del 18 al 20 de junio de 2014 [148].

5. MOJABILIDAD SOBRE RECUBRIMIENTOS HVOF

En este capítulo se describen los ensayos de mojabilidad de la aleación de aluminio AlSiCu a temperaturas entre 750° y 800°C sobre recubrimientos Cr₃C₂-NiCr y WC-CoCr depositados sobre acero mediante proyección térmica HVOF.

La técnica High Velocity Oxy-Fuel es óptima para la deposición de estos dos recubrimientos ya que el proceso tiene lugar a velocidades elevadas y temperaturas relativamente bajas en comparación con la proyección por plasma lo que da lugar a una menor descomposición de los carburos[146]. Así mismo, debido al impacto de las partículas sobre el sustrato originado en las velocidades de proyección, los recubrimientos generados mediante esta técnica presentan muy baja porosidad y mayor cohesión que los generados por otras técnicas de proyección térmica (plasma, llama o arco eléctrico) [147].

El objetivo de este capítulo es determinar la capacidad protectora frente al ataque de aluminio fundido de los recubrimientos generados por HVOF, y dilucidar el efecto que tiene la presencia de la fase cerámica en el mecanismo de mojabilidad.

5.1 RECUBRIMIENTOS WC-CoCr

Las capas de WC-CoCr se han generado a partir de polvo formado por un 86% de partículas cerámicas de carburo de tungsteno y un 14% de fase metálica cobalto-cromo en proporción 10:4 (ver sección 3.3.2).

5.1.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

A. MORFOLOGÍA (SEM SUPERFICIE Y SECCIÓN TRANSVERSAL)

El análisis de la superficie de los recubrimientos (Figura 5-1) muestra la presencia de las partículas de carburo de tungsteno (fase clara) dentro de una matriz de CrCo (fase oscura). Se aprecia también la presencia de poros en la superficie de la muestra.

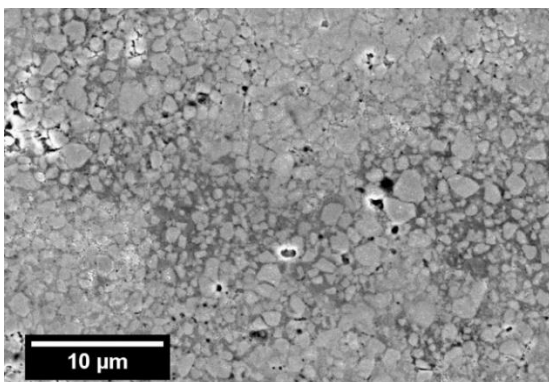


Figura 5-1. Superficie de la muestra WC-CoCr

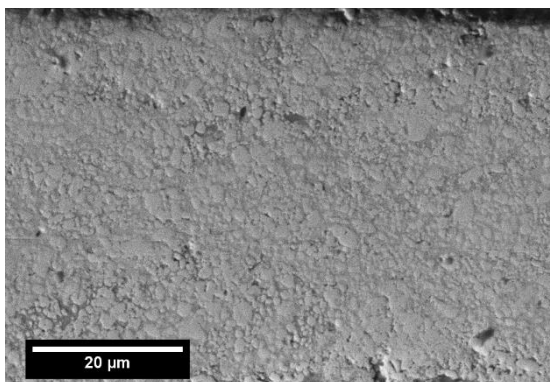


Figura 5-2. Sección transversal de la muestra WC-Co

La sección transversal (Figura 5-2) muestra que los recubrimientos de HVOF son muy densos ya que presentan una porosidad inferior al 0.2% (determinada binarización y cuantificación por área de las imágenes mediante el programa ImageJ). Asimismo, también se observa un buen contacto con la superficie, lo que sugiere una buena

adhesión. Las partículas de WC se distribuyen uniformemente dentro de la matriz metálica.

No se observa la presencia ni de grietas ni de delaminación de la capa.

B. FASES CRISTALINAS DE LOS SUSTRATOS

Se han analizado las fases presentes en los recubrimientos WC-CoCr por difracción de rayos X. El difractograma se presenta en la Figura 5-3.

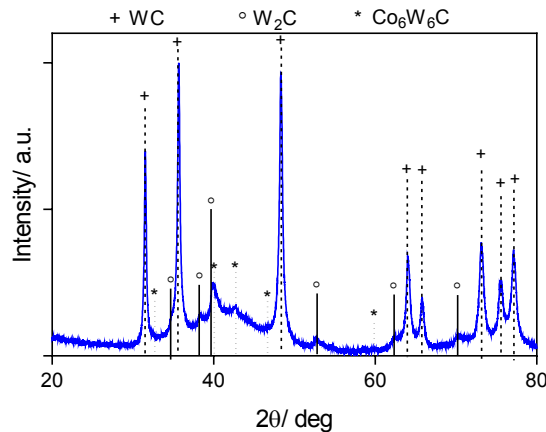


Figura 5-3. Difractograma de la muestra recubierta con HVOF WC-CoCr

El difractograma presenta una combinación de fases cristalinas junto con un halo amorfo entre 30° y 55°, observado como una elevación de la línea de base.

La principal fase del recubrimiento es el carburo de tungsteno, WC. También se observan las fases minoritarias Co₆W₆C y W₂C. La fase ternaria Co₆W₆C proviene de la preparación del polvo original por sinterización a alta temperatura [149]. El carburo de tungsteno W₂C proviene de la descarburación del WC a alta temperatura que se da según las siguientes reacciones 5-1 y 5-2) [150].



Estas reacciones están controladas cinéticamente (son función de la temperatura y del tiempo) y el nivel de descarburación depende directamente de las condiciones de deposición del recubrimiento. La fase W₂C es frágil y su presencia está relacionada con una reducción en la tenacidad y resistencia al desgaste de los recubrimientos [151].

El halo amorfo que se observa es resultado de la disolución parcial del WC en la matriz metálica de Co(Cr) durante la síntesis del recubrimiento dando lugar a un sólido amorfo supersaturado Co(Cr)-W-C [152], lo que explica que no se detecte ninguna señal asignable al ligando metálico. Esta amorfización es debida a la alta velocidad de enfriamiento del recubrimiento una vez depositado [150].

También se ha estudiado mediante difracción de rayos X el efecto del tratamiento térmico en vacío sobre las fases presentes en el recubrimiento. Los resultados se presentan en la Figura 5-4.

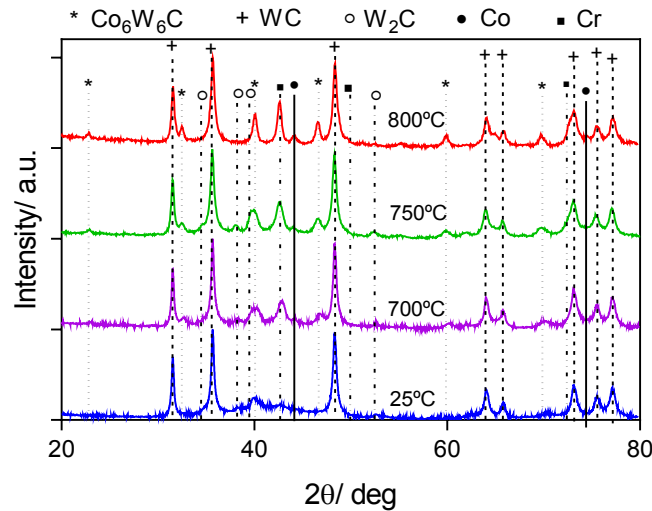


Figura 5-4. Difractogramas de las muestras recubiertas con WC-CoCr a temperatura ambiente y después de tratamiento térmico en vacío y a alta temperatura.

La presencia del halo amorfo observada a temperatura ambiente se detecta en las muestras tratadas a 700°C y 750°C, aunque en menor intensidad, a medida que aumenta la temperatura. A 800°C este halo desaparece y se recupera la línea de base. Asimismo, se observa la aparición de señales de intensidad creciente en función de la temperatura, correspondientes al ligando metálico y a $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ y la desaparición de la fase W_2C a 800°C. Esto es debido por un lado a la recristalización de la fase amorfa que tiene lugar entre 700 y 800°C [152] y, por otro lado, a la precipitación del compuesto ternario en la interfase entre el W_2C y la fase amorfa a partir de la solución sólida supersaturada [152] según la ecuación 5-3 [153].



La evolución de las fases en función de la temperatura está descrita por Wang et al. [153] mediante los esquemas presentados en la Figura 5-4.

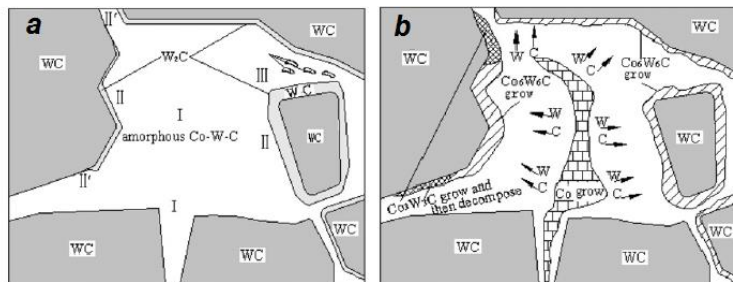


Figura 5-5. Evolución de la microestructura de los recubrimientos HVOF WC-Co en función de la temperatura de tratamiento térmico. a. Temperatura ambiente, b. 750°C-800°C [153]

En la Figura 5-5 se describe la cristalización de la fase Co(Cr) en el interior de la matriz amorfa de Co(Cr)-W-C (fase blanca) y la nucleación y posterior crecimiento de la fase ternaria $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ (fase rallada) a costa de la superficie descarburizada (W_2C , fase gris claro) de las partículas de carburo de tungsteno (fase gris oscuro).

5.1.2 ENSAYOS DE MOJABILIDAD

Los ensayos de mojabilidad se realizaron con aproximadamente 8 mg de la aleación de aluminio Al9Si3Cu a temperaturas entre 750 y 800°C. Adicionalmente se realizaron ensayos a 700°C pero debido a la baja temperatura no se observó la formación de gota a partir de la pieza de aluminio inicial, por lo que no se consideran en la discusión. Los ensayos se realizaron con el prototipo v.3.1 descrito en el capítulo 3.

Las curvas de evolución del ángulo de contacto y radio de contacto en función del tiempo para los ensayos de mojabilidad de AlSiCu sobre WC-CoCr a las distintas temperaturas de ensayo se muestran en la Figura 5-6. Se observa que tanto la evolución del ángulo de contacto como la evolución del radio de contacto presentan la misma forma independientemente de la temperatura de trabajo.

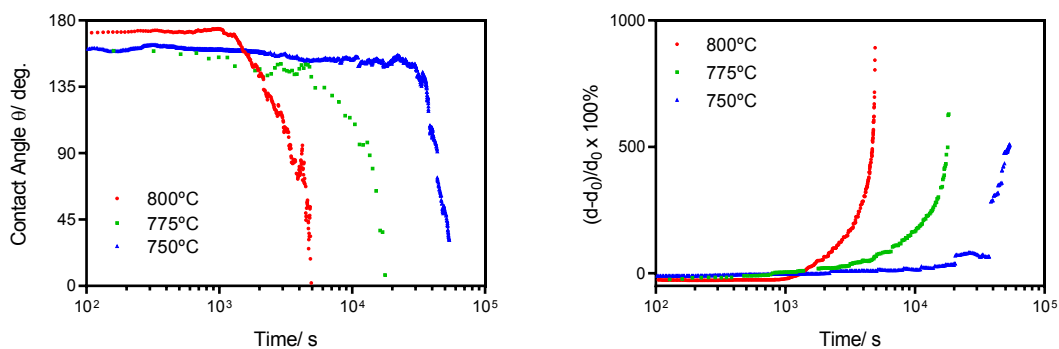


Figura 5-6. Evolución del ángulo de contacto (izq.) y del radio de contacto (der.) en función del tiempo para los recubrimientos WC-CoCr a diferentes temperaturas

Independientemente de la temperatura de trabajo, la evolución de la gota presenta la misma forma, lo que implica que el mecanismo de avance es independiente de la temperatura. Se observa una clara dependencia de la cinética de mojado con la temperatura ya que un aumento en la temperatura produce un aumento en la velocidad de propagación.

La forma de las curvas indica que la mojabilidad tiene lugar en tres etapas diferenciadas. Por un lado, se observa una etapa inicial tras la formación de la gota en la que el ángulo de contacto y a su vez el radio de contacto prácticamente no evolucionan. Seguidamente se observa un segmento en el que la evolución del radio de contacto es lineal en función del tiempo y finalmente un segmento en el que el ángulo de contacto y el radio de contacto son lineales con el logaritmo del tiempo.

La principal dificultad que aparece en el análisis de la dinámica de mojado se debe a la complejidad del sistema. La formación de numerosos compuestos intermetálicos implica

que la composición de la fase líquida se va modificando a medida que evoluciona la gota y, por ende, su densidad y su viscosidad. Los modelos descritos en la literatura de mojabilidad controlada por reacción o por difusión muestran siempre una velocidad constante o que disminuye en función del tiempo, que es contrario a lo que se observa en los ensayos de mojabilidad con recubrimientos WC-CoCr.

Por ello ha sido necesario ajustar una nueva ecuación empírica que pueda describir las etapas observadas. Esta ecuación es una combinación lineal de una ecuación de primer grado con una ecuación exponencial (ecuación 5-4).

$$\left[\frac{(d(t) - d_0)}{d_0} \right] * 100 = k_1 t + A + B e^{k_2 t} \quad 5-4$$

De esta manera la constante k_1 controla el mecanismo a tiempos cortos y la constante k_2 describe la tendencia exponencial de tiempos más largos.

En la Figura 5-7, se observa el ajuste de la ecuación 5-4 en las curvas de mojabilidad de WC-CoCr con AISiCu. El ajuste de las curvas es correcto, dando resultados de R^2 superiores a 0.99 en todos los casos. La Figura 5-8 presenta las constantes calculadas en función de la temperatura.

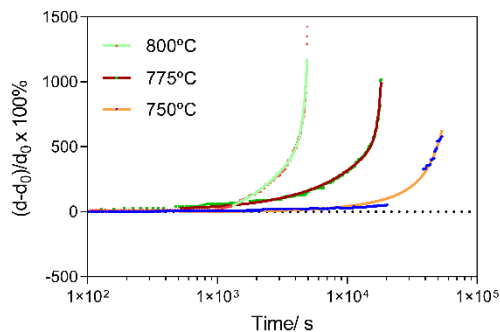


Figura 5-7. Ajuste de la ecuación 5-1 en las curvas de mojabilidad de WC-CoCr

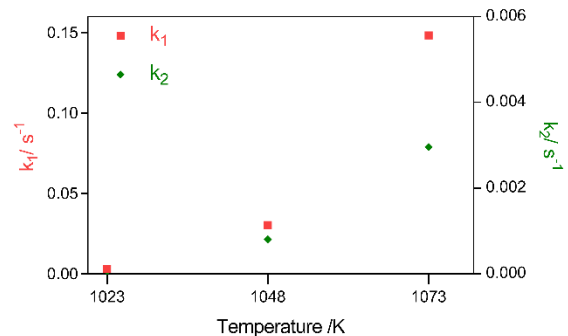


Figura 5-8. Constantes obtenidas tras el ajuste de la ecuación 5-1 en las curvas WC-CoCr

Las variaciones de temperatura afectan a la velocidad de reacción, a la tensión superficial y a la viscosidad de la fase fluida. La influencia de la temperatura en la cinética del avance de la gota puede ayudar a entender el mecanismo que controla la mojabilidad en los distintos rangos de tiempo. El efecto de la temperatura en la cinética de un proceso se calcula mediante la ecuación de Arrhenius (ecuación 5-5),

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad 5-5$$

donde A es el factor pre-exponencial, E_a la energía de activación del proceso, R la constante de los gases ideales y T la temperatura en K. La representación del logaritmo neperiano de las constantes cinéticas en función de la inversa de la temperatura representada en K da lugar al gráfico de Arrhenius de la mojabilidad [154]. El gráfico de Arrhenius de los dos segmentos se presenta en la Figura 5-9.

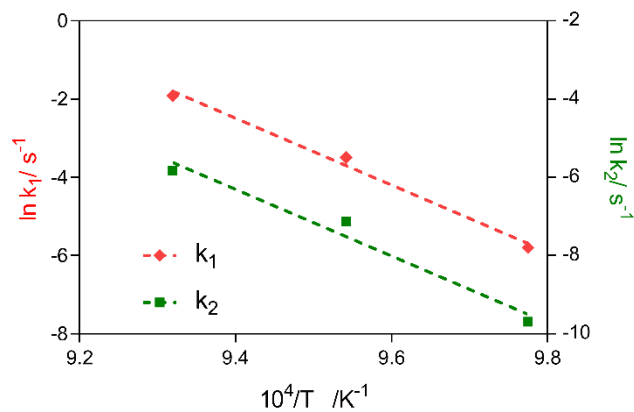


Figura 5-9. Representación de Arrhenius de las constantes de movilidad para los ensayos WC-CoCr

Se observa una tendencia lineal entre los tres valores y los valores de energía de activación para los dos procesos son iguales, 710 y 707 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente.

5.1.3 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA WC-CoCr - AlSiCu

La descripción del mecanismo de mojabilidad no es posible sin un conocimiento detallado de las diferentes fases presentes en el sistema.

Por un lado, las temperaturas de fusión de los diferentes elementos junto con la presencia de eutécticos en los distintos diagramas de fases determinarán la composición de la fase líquida y la interacción de esta con los sustratos. Por otro lado, la solubilidad entre los diferentes elementos y la formación de compuestos intermetálicos definirán la composición de las diferentes fases sólidas que se van generando durante los ensayos y que modifican la interfase líquido sólido.

Debido al elevado número de elementos que componen a mezcla, la determinación de la composición de los distintos compuestos intermetálicos generados durante los ensayos es compleja.

Tsai et al. [155] describen el fenómeno de la “herencia estructural”, en la que las fases intermetálicas identificadas en diagramas ternarios son, a menudo, una extensión de las fases intermetálicas presentes en los diagramas binarios por formación de soluciones sólidas con el tercer componente del sistema. Así, la estructura del compuesto intermetálico existe en uno de los tres subsistemas binarios y los compuestos ternarios detectados son soluciones sólidas de las fases intermetálicas binarias. Esta herencia estructural es extensible a fases cuaternarias, quinarias...

En la identificación de los distintos compuestos intermetálicos se ha supuesto que las fases son equivalentes a las fases binarias o ternarias ya descritas en la bibliografía y que los elementos minoritarios detectados se explican por solubilidad del elemento en la fase o por sustitución en la estructura cristalina.

En la Tabla 5-9 se listan los elementos considerados en los ensayos de mojabilidad de WC – CrCo con la aleación AlSiCu y sus temperaturas de fusión.

Tabla 5-1. Elementos considerados en los ensayos de mojabilidad de WC – CrCo con AlSiCu y sus temperaturas de fusión

| Elemento | T _m / °C |
|----------|---------------------|
| Al | 660.45 |
| Si | 1414 |
| Cu | 1084.9 |
| Co | 1495 |
| Cr | 1863 |
| W (WC) | 3422 (2870) |

El único elemento fundido a la temperatura de trabajo en los ensayos de mojabilidad (750-800°C) es el aluminio. Esto implica que, a menos que exista un eutéctico en el diagrama de fases, todas las combinaciones de los otros elementos serán fases sólidas a esta temperatura.

A continuación se describen los diferentes diagramas de fases binarios y ternarios involucrados en el proceso de mojabilidad.

Fases binarias: Al (Si, Cu) + WC-CoCr

- Al – Si

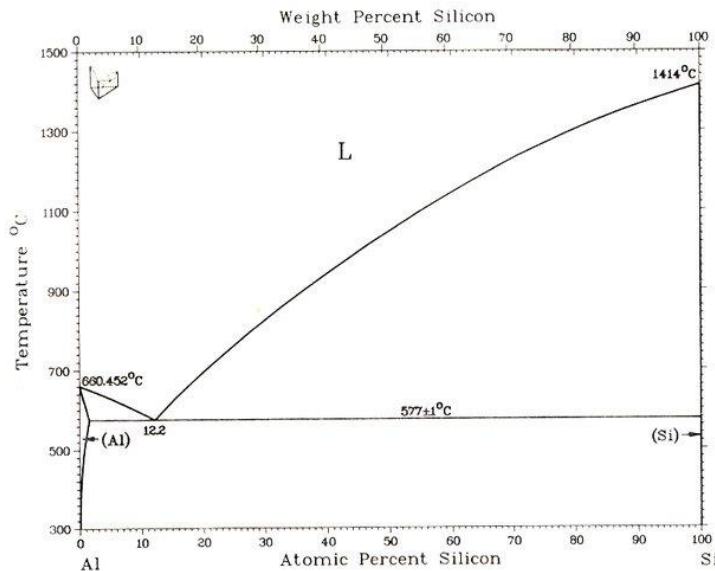


Figura 5-10. Diagrama binario Al-Si [156]

El sistema Al-Si es un sistema eutéctico simple con dos soluciones sólidas cúbica centrada en las caras, *fcc* (Al) y diamante (Si). La temperatura eutéctica es 577°C a 12.2 at.% Si. La fase líquida puede contener un máximo de 29% de silicio a 800°C, pero en estado sólido, la máxima solubilidad de silicio en aluminio es del 1.5% a la temperatura eutéctica y disminuye hasta un 0.05 at.% a 300°C. La solubilidad de

aluminio en silicio es despreciable. No se forma ningún compuesto intermetálico en todo el rango de composiciones[156].

- Al – Cu

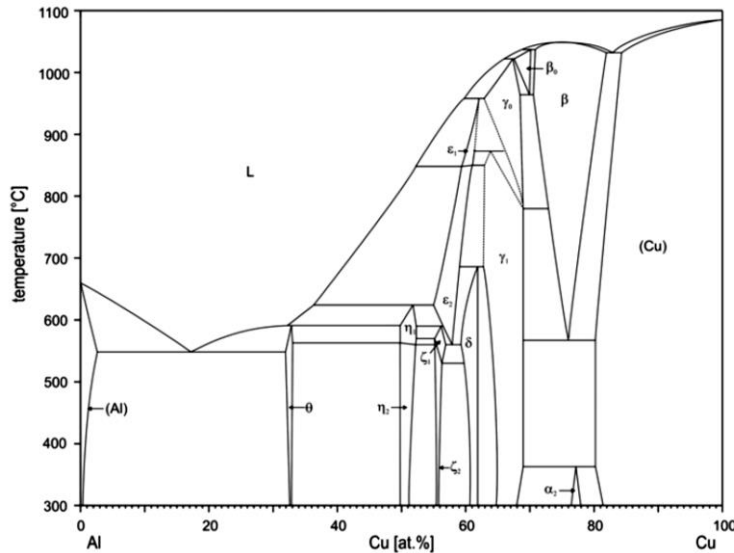


Figura 5-11. Diagrama binario Al-Cu [157]

A 800°C, aluminio y cobre forman una fase líquida homogénea a concentraciones inferiores a at. 48% de cobre. El diagrama de fases describe la formación de un eutéctico a 592°C y 18% Cu por la formación de la fase θ (Al_2Cu) [157]. La solubilidad de cobre en aluminio a temperatura ambiente es del 2.48% [158]. A concentraciones superiores de cobre se describen once compuestos intermetálicos de los cuales 5 son estables a temperatura ambiente: η_2 (AlCu), ζ_2 (Al_3Cu_4), δ (Al_4Cu_9 (r)), γ_1 (Al_4Cu_9) y α_2 (76,8-78% Cu, superestructura, [159]).

- Al (Si, Cu) + Cr

A 800°C, la fase líquida puede disolver hasta un máximo de 3% de cromo. En estado sólido, el cromo puede disolver hasta un 26 at.% de aluminio y el aluminio puede disolver hasta un 6% de cromo. Por debajo de 660°C la solubilidad de cromo en aluminio es despreciable [160].

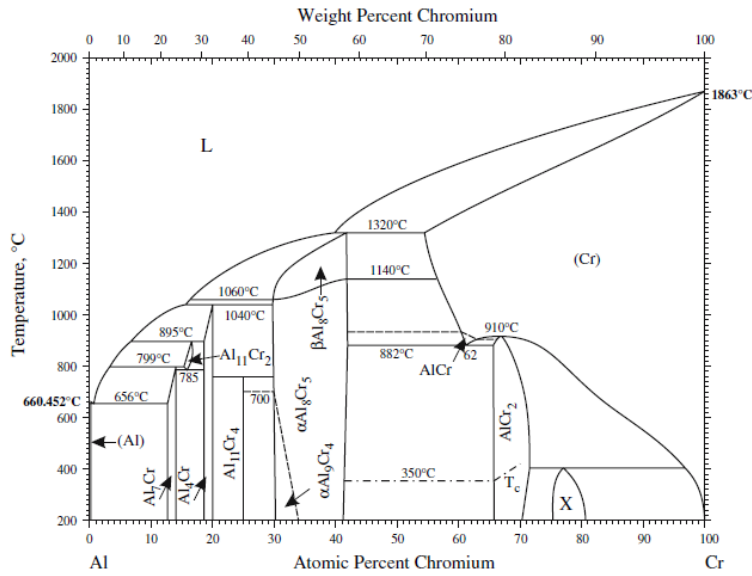


Figura 5-12. Diagrama binario Al-Cr [160]

Cobre y cromo son prácticamente inmiscibles (solubilidad máxima a 400°C de cromo en cobre es de 0.04% y la solubilidad de cobre en cromo se considera despreciable [161]. La solubilidad de Si en Cr a 800°C es del 6% pero el Cr no es soluble en Si. Cromo y silicio forman múltiples compuestos intermetálicos a temperaturas superiores a 1300°C Cr_3Si , Cr_5Si_3 (α), $CrSi$ y $CrSi_2$ [162]

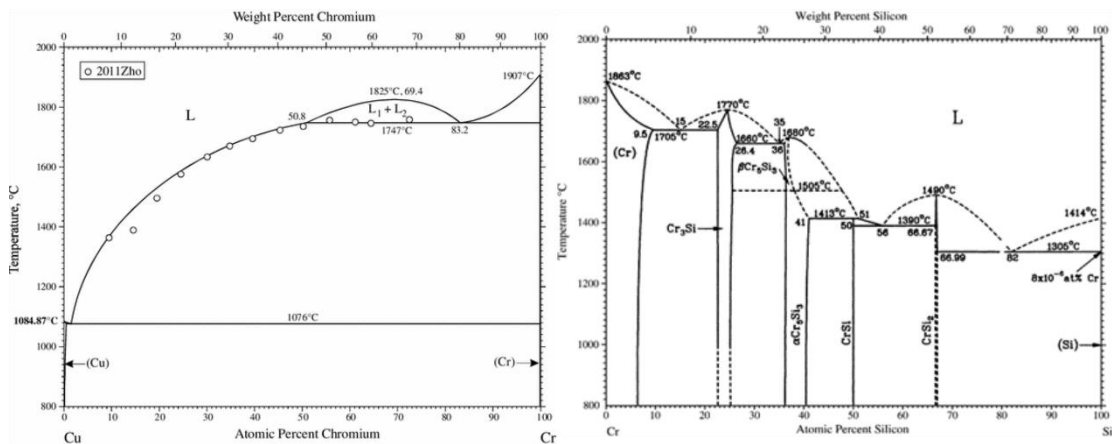


Figura 5-13. Diagramas binarios Cu-Cr [161] y Cr-Si [162]

- Al(Si, Cu)-W

Aluminio y tungsteno forman un eutéctico a 660.2°C entre las fases Al y $Al_{12}W$. El diagrama de fases muestra que el aluminio puede disolver hasta un 0.02 at% de tungsteno a la temperatura eutéctica pero por enfriamiento rápido este rango puede ser ampliado hasta el 0.95 at% de tungsteno [163]. A 697°C se describe una reacción peritética entre la fase líquida y el compuesto Al_5W para dar el compuesto $Al_{12}W$ [164].

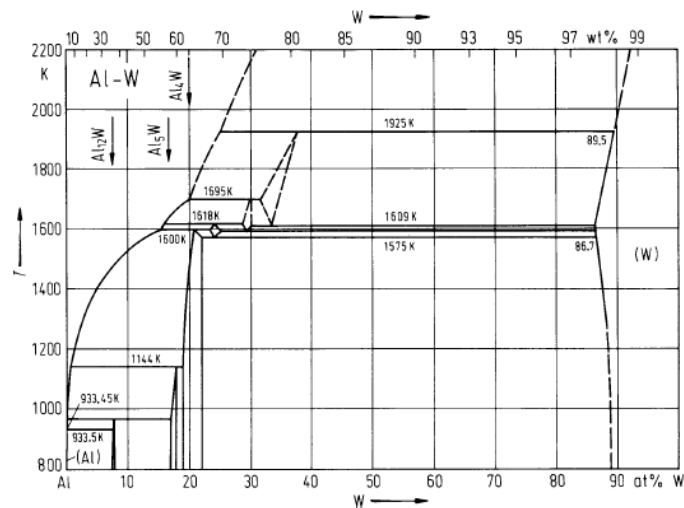


Figura 5-14. Diagrama binario Al-W[163]

Silicio y tungsteno forman dos siliciuros a temperaturas superiores a 1400°C (WSi_2 y W_5Si_3) [165]. Tungsteno y cobre forman una solución sólida homogénea en todo el rango de concentraciones a temperaturas inferiores a 1084°C [166].

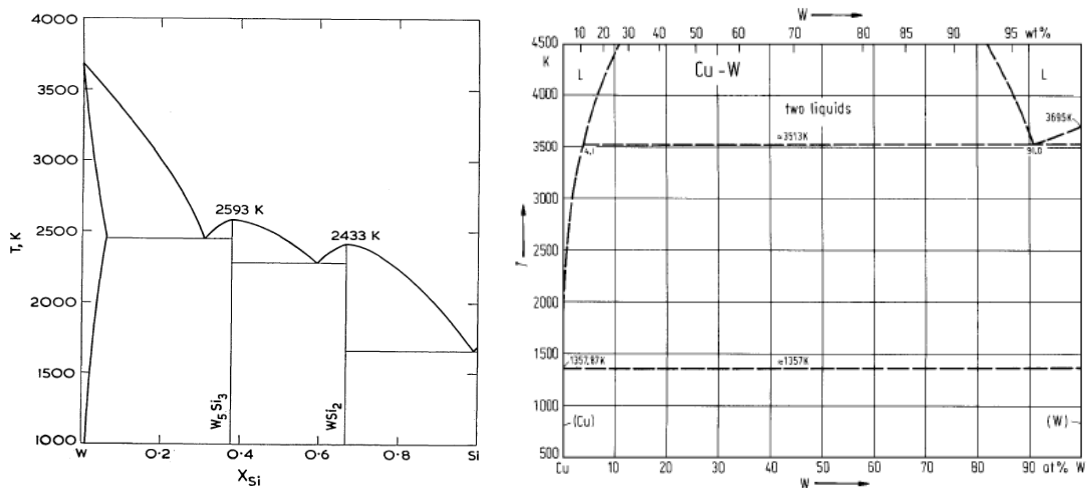


Figura 5-15. Diagramas binarios W-Si [167] y W-Cu [166]

- Al(Si, Cu) - Co

El diagrama de fases Al-Co presenta las siguientes fases intermedias: AlCo (48-78.5 at.% Co), Al_5Co_2 , Al_3Co , $Al_{13}Co_4$ and Al_9Co_2 [168]. Aluminio y cobalto forman un eutéctico a 657°C entre aluminio y la fase Al_9Co_2 . La solubilidad a temperatura ambiente de cobalto en aluminio es despreciable [169]. El rango de composición 24-25% en cobalto correspondiente a la fase $Al_{13}Co_4$ comprende en realidad tres variantes de la fase α - $Al_{13}Co_4$ (ortorrómbico, Pmn21), m- $Al_{13}Co_4$ (monoclínico, C2/m), y- $Al_{13}Co_4$ (monoclínico, C2/m)[170].

El diagrama de fases Co-Si describe las siguientes fases: Co_3Si , (estable entre 1214 y 1193°C), $\beta\text{Co}_2\text{Si}$ (estable entre 1334 and 1238°C), $\alpha\text{Co}_2\text{Si}$, CoSi , and CoSi_2 . [168]

El diagrama de fases Cu-Co muestra un peritético a 1112°C (94.6% Cu) y un eutectoide a 422°C (0.04, 0.1 y 99.96 at.% Cu para ϵCo , αCo y Cu, respectivamente). A 800°C la fase sólida está formada por (αCo) que contiene un 3% Cu y (Cu), que puede solubilizar un 4%Co [171].

- Cr-Co

El diagrama Co-Cr es un sistema eutéctico simple con una reacción eutéctica a 1395°C para dar la fase $\alpha\text{-Co}$ que presenta una solubilidad de cromo hasta 17% a 800°C y una fase $\beta\text{-Cr}$ que puede disolver hasta un 8 at.% de cobalto.

Fases ternarias: Al (Si, Cu) + WC-CoCr

- Al - Si - Cu

La proyección de la superficie de liquidus a 800°C del sistema Al-Si-Cu en el rango de concentraciones 100% Al – 25% Cu-75% Al-0% Si –0% Cu-75%Al-25%Si se muestra en la Figura 5-16

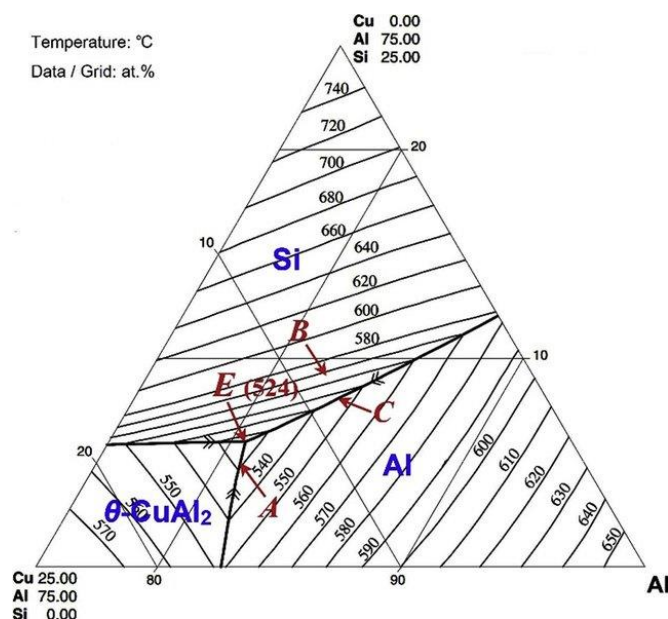


Figura 5-16. Proyección de la superficie de liquidus en el diagrama ternario Al-Cu-Si en la región rica en aluminio [158]

El diagrama ternario muestra que no existen fases ternarias en todo el rango de composiciones. La temperatura de fusión de la aleación $\text{Al}_9\text{Si}_3\text{Cu}$ es de 580°C. El diagrama presenta un eutéctico E_5 a 524°C, a una composición de Al 80.6%, Cu 13.4% y Si 6.0%. El eutéctico descompone en las fases θ (Al_2Cu) + (Al) (Al 96.8%, Cu 2.1%, Si 1.1%) + Si [158].

- Al-Co-Cr

El diagrama ternario del sistema Al-Co-Cr (Figura 5-17) muestra la formación de diversos compuestos ternarios. La fase líquida puede solubilizar hasta un 4% de cobalto y un 9% de cromo a 800°C.

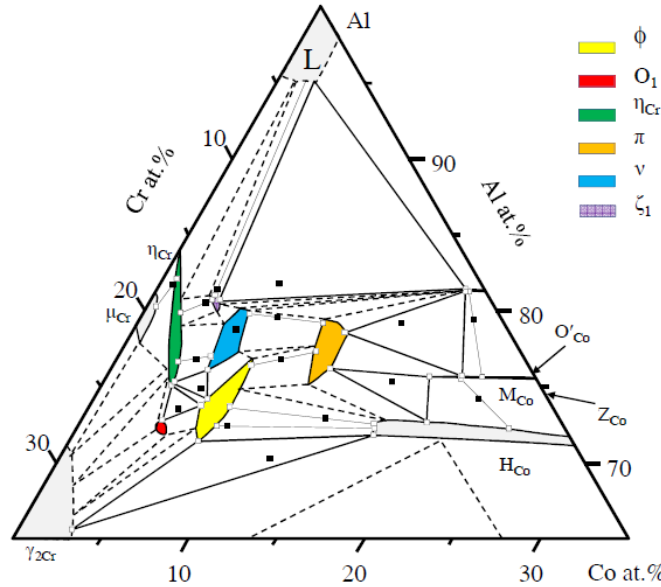


Figura 5-17. Sección isoterma del sistema Al-Cr-Co a 800°C en el rango 65-100% Al, 0-35% Co, 0-35% Cr [172]

La composición de los compuestos ternarios se describe en la Tabla 5-2

Tabla 5-2. Descripción de los diferentes compuestos Al-Co-Cr a 800°C

| Rango de composiciones (%at.) | | | Fase |
|-------------------------------|---------|---------|---------------|
| Al% | Co% | Cr% | |
| 71.5-76 | 6-8.5 | 15.5-21 | ϕ |
| 72 | 5 | 23 | O_1 |
| 75.5-84 | 0-4 | 16-21 | η_{Cr} |
| 75-79 | 11-12.5 | 8-13 | π |
| 76-81 | 5-6.5 | 14-18 | ν |
| 80 | 4 | 15.5 | ζ_1 |
| 78-81 | 0-1 | 18-21 | μ_{Cr} |
| 65-71 | 0-3.5 | 29-35 | ζ_{2Cr} |

- Al - Si - Cr

La Figura 5-18 muestra la sección isoterma a 800°C del sistema ternario Al-Si-Cr

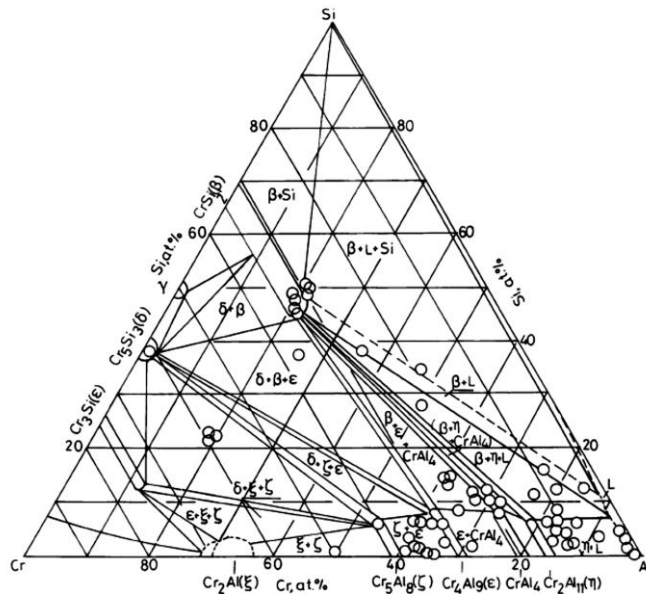


Figura 5-18. Sección isoterma a 800°C del sistema ternario Al-Si-Cr [173]

En la Tabla 5-3 se indican los diferentes intermetálicos formados entre cromo y aluminio en presencia de silicio. Adicionalmente a los compuestos descritos por Gupta [173] se ha añadido la relación Al/Cr de los distintos compuestos descritos así como el del compuesto intermetálico asignado a la composición experimental.

Tabla 5-3. Descripción de los diferentes compuestos generados después de la fusión de Cr en AlSi (12%) y subsecuente enfriamiento controlado [173]

| Fase | Cr | Al | Si | Al/Cr | teórico | (Al+0.8Si)/Cr |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|---------|---------------|
| CrAl₇ | 12.38 | 83.02 | 4.6 | 6.7 | 7 | 7.00 |
| Cr₂Al₁₁ | 14.93 | 75.8 | 9.26 | 5.1 | 5.5 | 5.57 |
| CrAl₄ | 19.51 | 70.02 | 10.47 | 3.6 | 4 | 4.02 |
| Cr₄Al₉ | 30.76 | 63.41 | 5.83 | 2.1 | 2.25 | 2.21 |
| Cr₅Al₈ | 35.86 | 58.94 | 5.18 | 1.6 | 1.6 | 1.76 |
| CrSi₂ | 30.84 | 19.94 | 49.22 | 1.6 | 2 | 1.92 |

Con estas relaciones se ha determinado un factor de corrección de la contribución de los átomos de silicio en la relación Al/Cr, que es de 0.8 de modo que los distintos intermetálicos Al-Si-Cr se describen mediante la fórmula general $Cr_x(Al + 0.8Si)_y$.

- Al - Si - Co

El diagrama ternario Al-Si-Co presenta cinco fases binarias y siete fases ternarias no descritas a partir de los diagramas binarios correspondientes.

En la figura se muestra la sección isoterma del sistema Al-Si-Co a 800°C

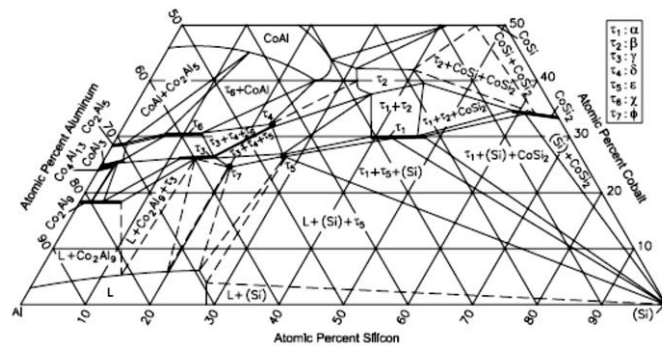


Figura 5-19. Sección isoterma a 800°C del sistema ternario Al-Si-Co [173]

Tabla 5-4. Descripción de los diferentes compuestos Al-Co-Si a 800°C

| Rango de composiciones (%at.) | | | Fase |
|-------------------------------|-----------|-----------|----------------------------------|
| Al% | Co% | Si% | |
| 75.4-82 | 18 | 0-6.6 | Al ₉ Co ₂ |
| 72-75 | 24-25 | 0-3 | Al ₁₃ Co ₄ |
| 7 | 33 | 59-66 | CoSi ₂ |
| 11.5 | 50 | 39.5-50 | CoSi |
| 30-53 | 40-73 | 0-27 | CoAl (B2) |
| 24-31 | 30 | 39-46 | τ ₁ o α |
| 17-28 | 40 | 32-43 | τ ₂ o β |
| 56.9-62.2 | 25.7-26.4 | 16.9-12.2 | τ ₃ o γ |
| 40.5-43 | 32.5 | 24.5-27 | τ ₄ o δ |
| 47.8 | 26.1 | 26.1 | τ ₅ o ε |
| 55.9-61.9 | 30.8 | 13.3-7.3 | τ ₆ o χ |
| 58.7 | 24.6 | 16.7 | τ ₇ o φ |

A 800°C la composición de la fase líquida es mayoritariamente aluminio y puede contener hasta un 28% de silicio y un máximo de 5% cobalto [168].

- Al-Co-W

El diagrama de fases ternario Al-Co-W no presenta ninguna fase ternaria en la zona rica en aluminio. A 900°C, las fases Al₉Co₂ y Al₄W se encuentran en equilibrio [164]. A temperaturas inferiores se esperaría detectar la cascada de peritéticos definida en el diagrama de fases Al-W, estabilizándose las fases Al₅W y Al₁₂W.

- Co-Cr-W

A 800°C, en la región rica en cobalto existen tres fases posibles, α-Co que es la extensión de la fase binaria Co-Cr con W, la fase ε-Co y el compuesto intermetálico CoW₃ [174].

5.1.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS TRAS LA MOJABILIDAD

La superficie de las muestras tras los ensayos de mojabilidad a 800, 775 y 750°C, respectivamente, se muestran en la Figura 5-20.

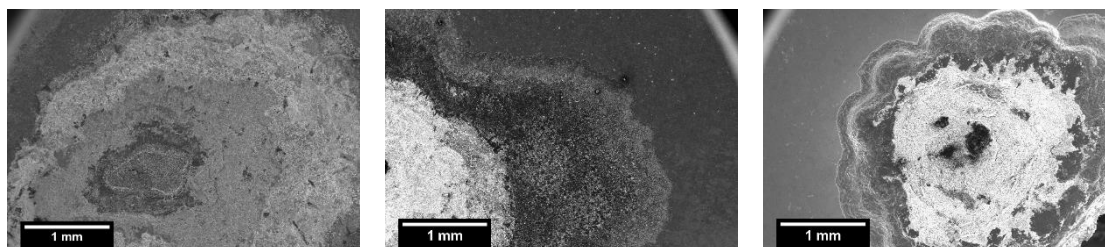


Figura 5-20. Superficies de las muestras de WC-CoCr tras los ensayos de mojabilidad a 800, 775, y 750°C respectivamente

Se observa que la gota avanza de forma asimétrica en todos los casos. El centro de la gota es más claro que los extremos por la presencia de los restos de capa de alúmina que inicialmente recubre inevitablemente la pieza de aluminio.

Independientemente de la temperatura, el centro de la gota presenta una morfología amorfa y la formación de diferentes compuestos intermetálicos a lo largo del avance de la gota, identificados por su distinta morfología y composición y que se observan en la gota como diferentes zonas de distintas tonalidades de gris.

Todas las muestras presentan una película de precursor (ver sección 2.3) de pocas micras frente la gota.

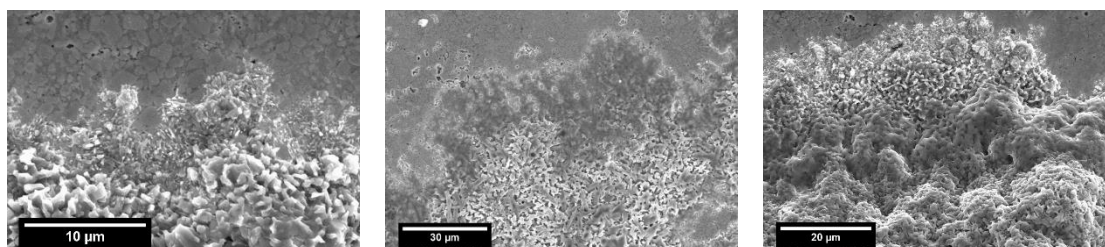


Figura 5-21. Frentes de avance tras los ensayos de mojabilidad a 800, 775, y 750°C

Un análisis detallado del frente de precursor muestra que, en este estadio, la fase líquida no moja las partículas cerámicas de W. La composición del frente de avance no es constante si no que presenta diferentes escalones de composición diferente.

El gráfico de la Figura 5-22 muestra la composición de cada una de las zonas y la relación de porcentaje en peso de cobre respecto aluminio. El valor se representa en el eje de la derecha. El valor de 3.4%, que es la relación en la que se encuentra en la aleación original se indica como referencia.

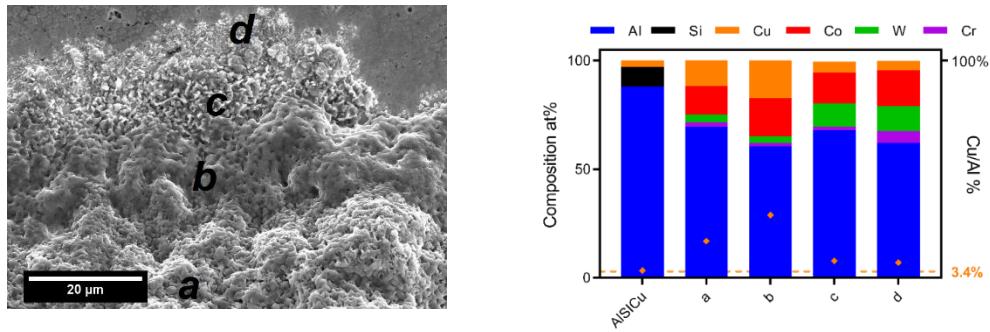


Figura 5-22. Detalle del frente de avance a 750°C y composición del mismo

Se observa una alta concentración de cobre en el frente de reacción. Esto indica que el cobre no reacciona para dar compuestos intermetálicos con los otros componentes del sistema y, por tanto, queda en disolución en el metal fundido. Según el diagrama de fases cobre-aluminio, a 800°C el aluminio puede solubilizar casi un 50% de cobre [157].

Con el objetivo de determinar el mecanismo de formación del film de precursor, se ha atacado la muestra con una disolución concentrada de hidróxido sódico de modo que el aluminio metálico se elimina por formación del hidróxido de aluminio, soluble en bases concentradas y la superficie del recubrimiento queda libre de metal (Figura 5-23).

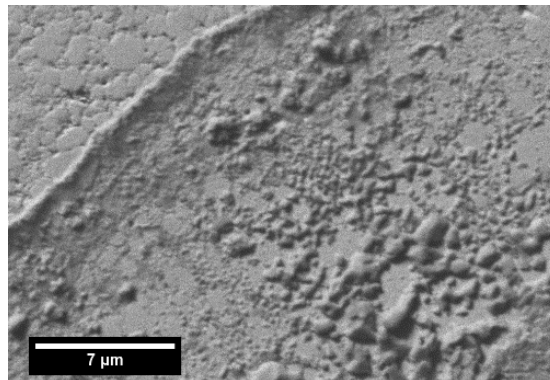


Figura 5-23. Disolución de la fase metálica en el frente de avance con NaOH

Al eliminar el componente metálico de la superficie de la muestra se observa la presencia en la superficie del recubrimiento de distintos compuestos insolubles que rodean las partículas de WC. La composición de esta fase es Al (45%), Co (38%) y Cu (15%) que podría asignarse a la fase $\text{Al}_5(\text{Cu}, \text{Co})_5$ que es la extensión de la fase AlCo con la incorporación de cobre por sustitución de los átomos de cobalto [175]. La curvatura que presentan indica baja mojabilidad con la fase cerámica. Esto apunta a que la fase cerámica no se ve afectada por la presencia del metal fundido y que el avance de reacción se da mediante la disolución y posterior reacción de la fase continua de Co(Cr) con el metal fundido.

A. IDENTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS INTERMETÁLICOS FORMADOS EN LA SUPERFICIE DE LAS GOTAS

A continuación se identifican los distintos compuestos intermetálicos observados en la superficie de las muestras de WC-CoCr después de los ensayos de mojabilidad a temperaturas entre 750°C y 800°C. Se describen los distintos compuestos observados desde el centro de la gota hasta la triple línea. Las distintas morfologías descritas crecen de manera más o menos concéntrica.

▪ REACCIÓN A 750°C

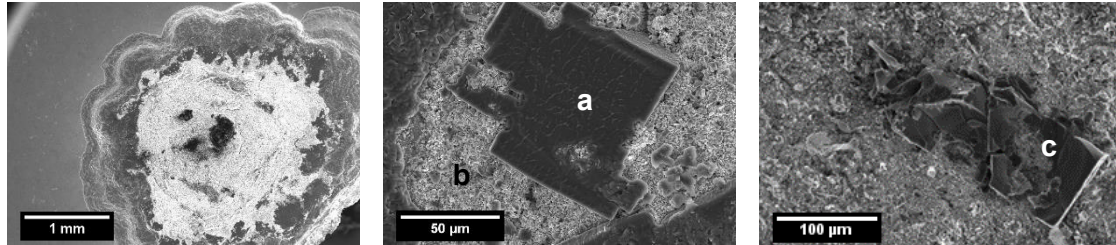


Figura 5-24. a-f Imágenes de SEM de la gota de aluminio después del ensayo de mojabilidad sobre WC-CoCr durante 2h a 750°C con AlSiCu

A 750°C se detectan solo algunos compuestos cristalinos en la superficie de la gota dentro de un fondo de cristales microscópicos de composición b.

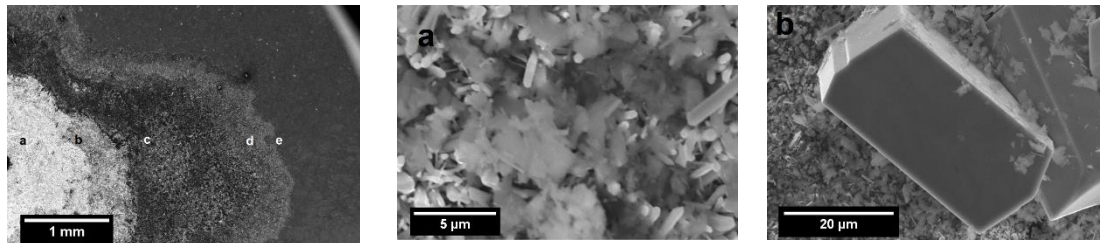
Tabla 5-5. Descripción de los diferentes compuestos generados después de la reacción de WC-CoCr durante 2h a 750°C con AlSiCu

| Pos. | COMPOSICIÓN %at. | | | | | | TEMP °C | FASE |
|------|------------------|-----|------|-----|-----|-----|------------|----------------------------------|
| | Al | Si | Co | Cu | Cr | W | | |
| a | 75.2 | 0.6 | 23.7 | 0.5 | --- | --- | 750 | Co ₄ Al ₁₃ |
| b | 80 | 11 | --- | --- | --- | 8 | 750 | W(Al,Si) ₁₂ |
| c | 76.3 | 2.7 | 21 | --- | --- | --- | 750 | Co ₄ Al ₁₃ |

▪ REACCIÓN A 775°C

Un análisis detallado muestra la generación de diferentes compuestos intermetálicos con diferentes tamaños y morfología en función de la distancia respecto el centro de la gota (

Figura 5-25).



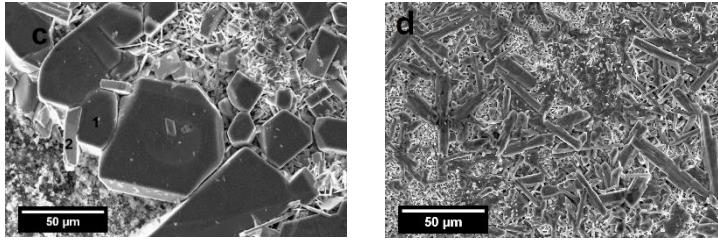


Figura 5-25. a-f Imágenes de SEM de la gota de aluminio después del ensayo de mojabilidad sobre WC-CoCr durante 2h a 775°C con AlSiCu

La composición en porcentaje atómico determinada mediante EDX y la asignación de las fases de los distintos compuestos intermetálicos se describe en la Tabla 5-6.

Tabla 5-6. Descripción de los diferentes compuestos generados después de la reacción de WC-CoCr durante 2h a 775°C con AlSiCu

| Pos. | COMPOSICIÓN %at. | | | | | | TEMP °C | FASE |
|------|------------------|------|------|-----|-----|-----|------------|---|
| | Al | Si | Co | Cu | Cr | W | | |
| a | 47 | 29 | --- | --- | 4 | 20 | 775 | W(Al,Si) ₅ |
| b | 76 | --- | --- | --- | 5 | 19 | 775 | W(Al,Cr) ₄ |
| c.1 | 79 | 0.9 | 19.9 | --- | --- | --- | 775 | Co ₂ Al ₉ |
| c.2 | 59 | 35.5 | --- | --- | --- | 8 | 775 | W(Al,Si) ₁₂ |
| d | 71 | --- | 13 | 8 | 6 | 4 | 775 | Co ₂ Al ₉ + W(Al,Cr) _x |

La composición de la fase d no corresponde a ninguna fase presente en los diagramas ternarios. Es muy posible que se trate de una mezcla de cristales y se ha identificado como tal.

▪ REACCIÓN A 800°C

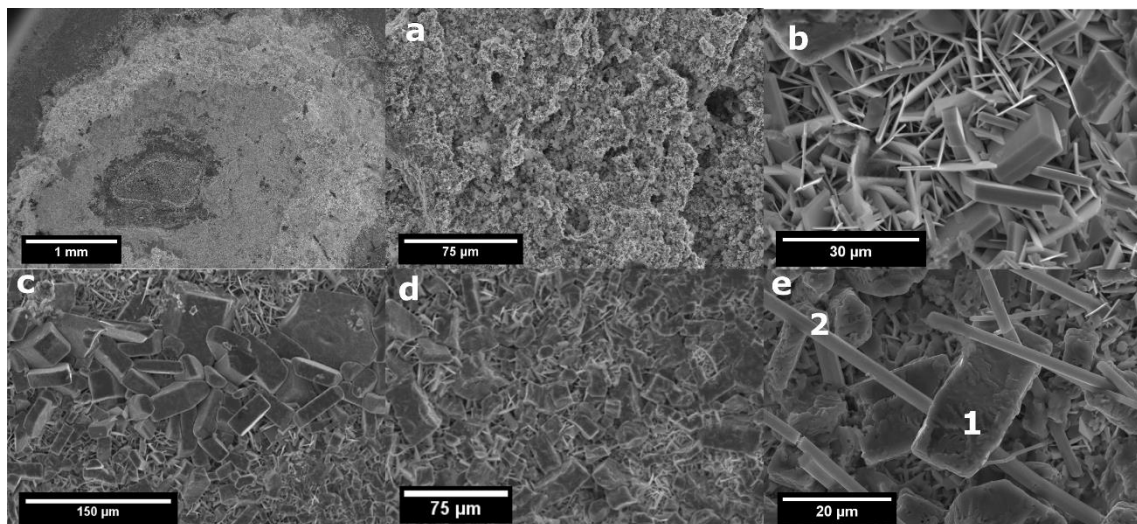


Figura 5-26. a-f Imágenes de SEM de la gota de aluminio después del ensayo de mojabilidad sobre WC-CoCr durante 2h a 800°C

Tabla 5-7. Descripción de los diferentes compuestos generados después de la reacción de WC-CoCr durante 2h a 800°C con AlSiCu

| Pos. | COMPOSICIÓN %at. | | | | | | | TEMP °C | FASE |
|------|------------------|-----|------|-----|-----|------|-----|------------|--|
| | Al | Si | Co | Cu | Cr | W | Fe | | |
| a | 22.2 | 7.1 | --- | --- | 1.6 | 4.5 | --- | 800 | Amorfa, 64.6% O |
| b | 78.3 | --- | --- | --- | 5.6 | 16.1 | --- | 800 | W(Al,Cr) ₅ |
| c | 77.3 | --- | 18 | --- | --- | --- | 5 | 800 | Co ₂ Al ₉ (Fe) |
| d | 69.5 | --- | 18 | 2.0 | 1.0 | 3.0 | 5.5 | 800 | Co ₂ Al ₉ (Fe,W) |
| e.1 | 77.3 | --- | 16.5 | 1.4 | --- | --- | 4.8 | 800 | Co ₂ Al ₉ (Fe) (prismas) |
| e.2 | 76.3 | 2.4 | 8.3 | --- | 3.3 | 4.4 | 5.3 | 800 | W(Al,Si,Cr) ₅ (agujas) |

La Figura 5-26.a presenta una morfología amorfa con una alta concentración de oxígeno lo que muestra que es el residuo de la capa de alúmina presente inicialmente sobre la pieza de aluminio. La presencia de silicio en relación 1:3 respecto al aluminio, lo que implica una concentración de este elemento en el centro de la gota.

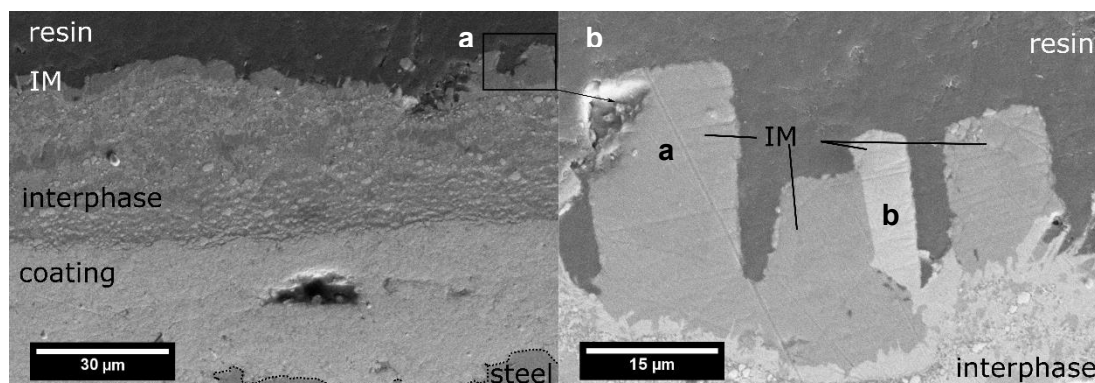
El hierro detectado en los compuestos c-e sólo puede provenir de la difusión desde el sustrato hacia la superficie. Según el diagrama de fases Al-Fe-Co, no se forman compuestos intermetálicos ternarios pero los compuestos Co₂Al₉ y Co₄Al₁₃ presentan una solubilidad extendida de 7 y 10% en hierro respectivamente [176].

Sólo se detecta hierro en la composición de los compuestos intermetálicos generados durante el ensayo de mojabilidad a 800°C, ya que es necesario que el hierro difunda a través de la fase metálica del recubrimiento hasta el interior de la gota de aluminio fundido. Aparentemente este proceso a temperaturas inferiores es demasiado lento y el hierro no alcanza la interfase recubrimiento-aluminio.

La identificación unívoca de la composición de las agujas por EDX no es posible puesto que el área de interacción del haz de electrones es mayor que la zona de análisis. Se ha asumido que el cobalto detectado proviene de la señal de los prismas y por ello se ha asignado la composición a un aluminuro de tungsteno.

D. SECCIÓN TRANSVERSAL

La sección transversal de la muestra WC-CoCr después del ensayo de mojabilidad con AlSiCu se presenta en la Figura 5-17



5.1. RECUBRIMIENTOS WC-CoCr

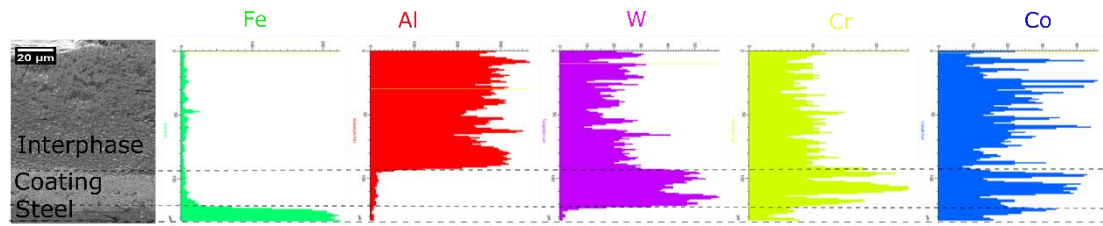


Figura 5-27. Sección transversal de la muestra WC-CoCr después del ensayo de mojabilidad 800°C

Se observa la presencia del sustrato de acero en gris oscuro en la parte inferior de la muestra. La irregularidad de esta fase es debido a la rugosidad del sustrato inducida previamente al recubrimiento. La fase gris clara sobre el acero corresponde al recubrimiento de WC-CoCr que no ha reaccionado con el aluminio.

A continuación se observa la formación de una zona de difusión de la aleación de aluminio en el interior del recubrimiento cuyo espesor es función de la distancia respecto al centro de la gota. En el interior de esta zona se diferencian tres fases, que también se observan en la parte inferior de la Figura 5-27 b. En primer lugar, se observa una fase blanca que corresponde a las partículas de carburo de tungsteno, que se dispersan en el interior de esta capa intermedia, generando una descohesión del recubrimiento, una fase gris clara, que corresponde a los aluminuros de tungsteno y una gris oscura que corresponde a los aluminuros de cobalto. Finalmente se observa la capa superior generada por el crecimiento de compuestos intermetálicos de composición, morfología y tamaño variable. La Figura 5-27.b muestra la sección de dos compuestos intermetálicos cuya composición se presenta en la Tabla 5-8.

Tabla 5-8. composición de los compuestos intermetálicos observados en la Figura 5-27b

| Pos. | COMPOSICIÓN %at. | | | | | | TEMP °C | FASE |
|------|------------------|-----|-----|-----|-----|------|------------|----------------------------------|
| | Al | Si | Co | Cu | Cr | W | | |
| a | 78 | --- | 22 | --- | --- | --- | 800 | Co ₄ Al ₁₃ |
| b | 72.5 | 8.2 | --- | --- | --- | 19.3 | 800 | W(Al,Si) ₄ |

Los dos compuestos intermetálicos que se observan coinciden con las tonalidades de gris y la composición de las fases observadas en el interior de la gota, lo que indica que los compuestos intermetálicos crecen a partir de una de estas dos fases, modificando su composición minoritaria según la composición de la gota.

Los mapas elementales muestran como el aluminio no llega a estar en contacto con el acero pero que ha difundido parcialmente en el interior del recubrimiento.

Se observa la presencia de hierro en el interior del recubrimiento lo que es coherente con el artículo de Wang et al [153] en el que describe la interdifusión de los elementos presentes en el sistema acero/recubrimiento HVOF durante tratamientos térmicos entre 550 y 1150°C, de modo que el hierro difunde hacia el interior recubrimiento, lo que explica la presencia de hierro en la composición de algunos compuestos intermetálicos.

No se observa la presencia de aluminio libre lo que indica que se ha consumido en su totalidad durante el ensayo de mojabilidad en la formación de compuestos intermetálicos.

E. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los difractogramas de las muestras tras la reacción a 800°C se presentan en la Figura 5-28.

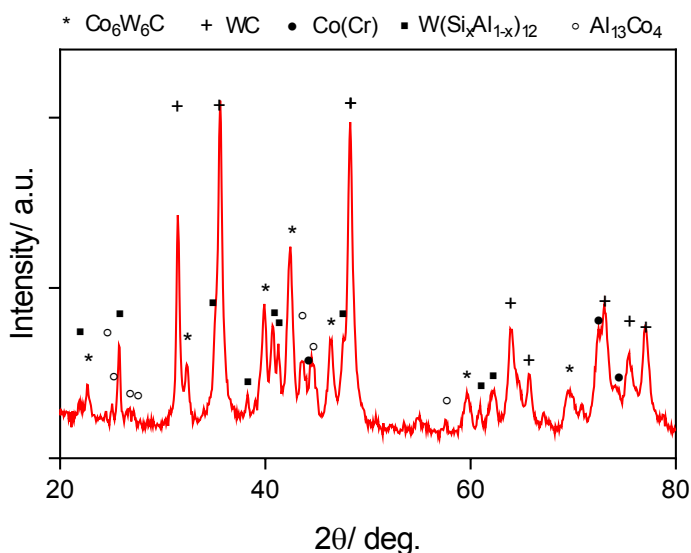


Figura 5-28. Difractograma de las muestras WC-CoCr después de la reacción a 800°C

En la Figura 5-28 se observa la aparición de compuestos intermetálicos Al-Co así como Al-W. Los principales picos observados en la muestra después del tratamiento térmico se siguen observando. Aparecen las señales correspondientes a la formación de compuestos intermetálicos de composición coherente con los detectados en el análisis de la composición de los cristales formados después de los ensayos de mojabilidad.

Los difractogramas de las muestras tras la reacción a temperaturas entre 750 y 800°C se presentan en la Figura 5-28. El difractograma de la muestra tratada a 800°C sin reacción se incluye como referencia.

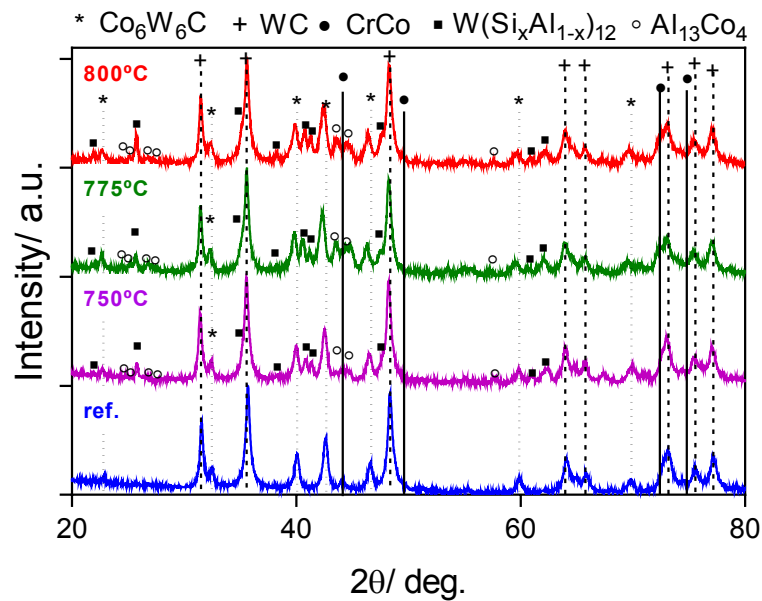


Figura 5-29. Comparación de los difractogramas de las muestras WC-CoCr a diferentes temperaturas de reacción

Estos resultados son coherentes con el análisis de los compuestos intermetálicos detectados en la superficie de las muestras y confirma que las fases generadas en el rango 750-800°C son las mismas. La única diferencia en el comportamiento de mojabilidad estará relacionada con las cinéticas de reacción y la fluidez de la gota de aluminio.

5.1.5. MECANISMO DE LA MOJABILIDAD

A partir del análisis de las curvas de mojabilidad y de la caracterización morfológica de las muestras tras el ensayo de mojabilidad es posible describir su mecanismo.

A. AVANCE DE LA GOTA

La fase cerámica del recubrimiento no reacciona con el aluminio tal y como se ha mostrado en la Figura 5-22 y por tanto el mecanismo de mojabilidad de los recubrimientos WC-CoCr procede mediante la reacción de la fase metálica CoCr con el aluminio.

El aluminio líquido se consume en su totalidad en los ensayos de mojabilidad mediante dos mecanismos perpendiculares entre sí. Por un lado, el avance de la gota se da por contacto del aluminio fundido con la superficie nueva generando una delgada capa de compuestos intermetálicos y, por otro lado, se da el crecimiento de esta capa de intermetálicos por difusión en estado sólido a través de la capa de compuestos intermetálicos formada. Ambos mecanismos están relacionados mediante la disponibilidad de aluminio líquido y su composición, que es variable en el tiempo.

Una vez formada la gota debido a la fusión del aluminio, la fase metálica en contacto con la base de la gota empieza a disolverse en el metal líquido. Una vez se supera la

solubilidad de cromo, cobalto y tungsteno en el interior de la gota, ésta pasa a ser una disolución sobresaturada y los compuestos intermetálicos nuclean o bien en el interior de la gota o bien en la superficie del recubrimiento dando lugar a una capa de compuestos intermetálicos que crece desde los espacios entre partículas cerámicas, tal y como muestra la Figura 5-23.

En la Figura 5-30 se muestra a la capa de compuestos intermetálicos generada sobre el recubrimiento una vez se ha consumido la totalidad del aluminio líquido y revela que la difusión también se da hacia el interior del recubrimiento lo que genera la pérdida de cohesión de las partículas de WC y su incorporación en la capa de compuestos intermetálicos que se forma en su superficie.

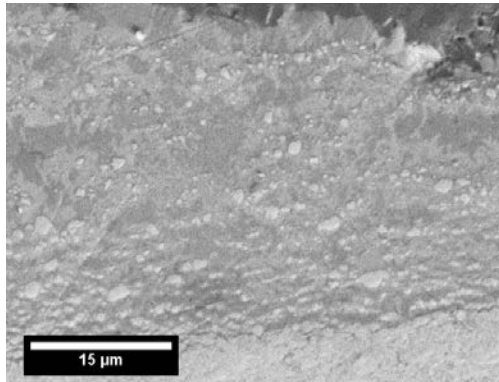


Figura 5-30. Sección transversal de la fase de intermetálicos sobre el recubrimiento

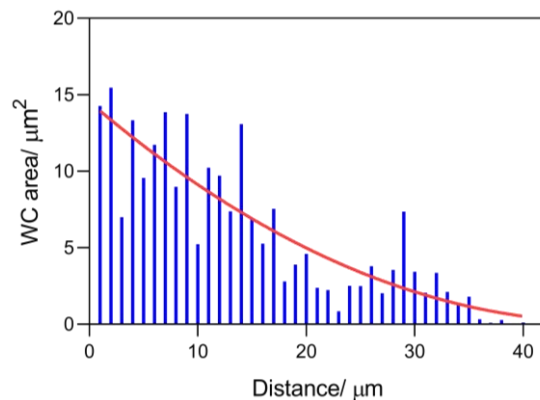


Figura 5-31. Distribución de las partículas en el interior de la fase intermedia

La Figura 5-31 muestra la suma del área de las partículas de carburo de tungsteno presentes en el interior de la interfase en función de la distancia desde el recubrimiento observadas en la Figura 5-30. La distribución de partículas muestra una tendencia parabólica lo que implica que el proceso está controlado por difusión.

A estas altas temperaturas la difusión en estado sólido también es posible por lo que cobalto y cromo difunden a través de la capa de intermetálicos dando lugar a un crecimiento de la capa de intermetálicos y a la separación de las partículas de WC.

Las zonas de fases Al_9Co_2 y Al_{12}W que se forman en la capa de intermetálicos son más pequeñas cerca de la interfase con el recubrimiento HVOF que en la superficie de la gota. Esto es debido a que las dos fases crecen en función de la temperatura y del tiempo

La difusión del hierro a través de la fase metálica del recubrimiento se revela por la aparición de compuestos intermetálicos en la superficie de la gota que contienen este elemento.

El consumo total del aluminio líquido permite la observación de los compuestos intermetálicos generados en la superficie, cuyo tamaño es función de la velocidad de crecimiento de cada uno de los compuestos y del tiempo de residencia dentro del líquido.

B. ANÁLISIS DE LA FORMACIÓN DE LOS COMPUESTOS INTERMETÁLICOS

Todas las fases intermetálicas que se observan en el sistema WC-CoCr / AlSiCu, independientemente de la temperatura de ensayo, se basan en los compuestos $Al_{12}W$ (Al_5W) y Co_2Al_9 (Co_4Al_{13}) con los rangos extendidos en los diagramas ternarios por solución sólida o sustitución con los distintos elementos presentes en la fase sólida. El equilibrio entre Al_4W y Al_9Co_2 está descrito a $900^\circ C$ [164] y parece confirmarse experimentalmente que este equilibrio se mantiene a temperaturas inferiores con los compuestos correspondientes tras la descomposición peritética de Al_4W a Al_5W y subsecuentemente a $Al_{12}W$.

La composición y la morfología de los compuestos intermetálicos es función de la distancia desde el punto de contacto inicial del aluminio con el sustrato. Los distintos compuestos se agrupan por zonas concéntricas respecto a este punto inicial. El cambio de morfología de los cristales presenta una zona de transición en la que ambas especies coexisten pero está limitado en el espacio. Los cristales mayores se encuentran agrupados de manera concéntrica a medio recorrido de la gota (Figura 5-32).

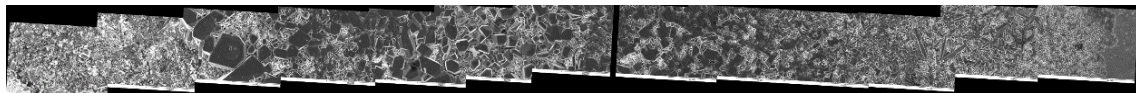


Figura 5-32. Montaje de imágenes de microscopía electrónica de la superficie de la muestra WC-CoCr tras la reacción a $775^\circ C$. Avance de la gota de izquierda a derecha

Los compuestos se formarían por nucleación homogénea, en el interior del aluminio líquido, o heterogénea, en la interfase sólido-líquido seguidos por un crecimiento desde la solución o la precipitación por sobresaturación de la disolución. Esto implica un proceso de cristalización en el metal fundido que es función de la concentración de los distintos elementos disueltos en aluminio fundido.

El crecimiento de cada uno de los tipos de compuestos intermetálicos se da de manera simultánea a una composición fija de la gota por lo que aparecen de manera concéntrica y los distintos tipos se obtienen de manera secuencial a medida que la gota se extiende sobre el sustrato y su composición se modifica. La ausencia de cristales en el centro de la gota muestra que es un proceso que se da a partir de la nucleación sobre la superficie del sustrato a medida que la composición del líquido se enriquece en los elementos provenientes de la disolución de la fase metálica del sustrato. El tamaño de los cristales refleja el tiempo de crecimiento de los mismos en el interior del líquido de manera que son mayores en el centro de la gota que en los extremos (Figura 5-32).

La composición de la gota se modifica en función del tiempo. La composición inicial, equivalente a la aleación AlSiCu, se ve modificada por la disolución de la fase metálica compuesta por la fase α -Co con cromo y tungsteno proveniente de la descarburación del carburo de tungsteno (ver ecuaciones 5-1 y 5-2). Este proceso está controlado por el avance de la gota, que aumenta el área de contacto, y por la difusividad de los distintos elementos y su solubilidad en el metal fundido.

La descripción de los distintos compuestos intermetálicos muestra que los compuestos que se encuentran más cerca del centro de la gota tienen un contenido mayor en silicio que los que se detectan en los extremos. Esta tendencia se invierte para el cobre, detectándose principalmente en los compuestos observados en el extremo de la gota.

5.2 RECUBRIMIENTOS $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$

Los recubrimientos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25(80Ni-20Cr)}$ son resistentes a la oxidación a temperaturas de hasta 850°C y muestran buena resistencia a la corrosión. Son excelentes contra la abrasión y el desgaste[27].

5.2.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL RECUBRIMIENTO

A. MORFOLOGÍA

La morfología de la superficie del recubrimiento (Figura 5-33) y de la sección transversal (Figura 5-34) se han analizado mediante microscopía SEM. La superficie de la muestras ha sido pulida para poder realizar los ensayos de mojabilidad

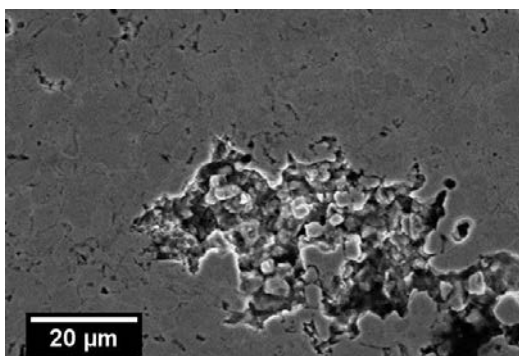


Figura 5-33. Superficie de la muestra recubierta por $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$

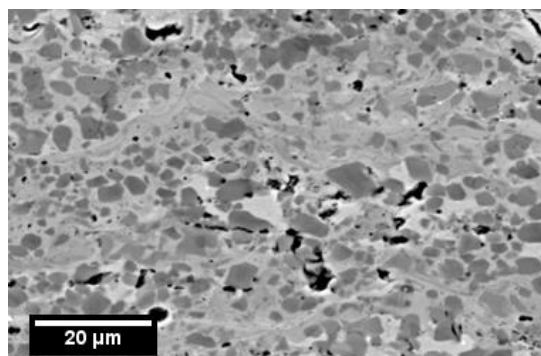


Figura 5-34. Sección transversal del recubrimiento $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$

La superficie del recubrimiento muestra la presencia de carburos de cromo (gris oscuro) dentro de una matriz metálica de NiCr (gris claro). Se observa la presencia homogénea de poros de $1\text{-}2\mu\text{m}$ en la superficie así como una zona en la no se ha depositado el recubrimiento correctamente.

La sección transversal muestra la microestructura del material constituida por una matriz de solución sólida $80\%\text{Ni-}20\%\text{Cr}$ junto con partículas de refuerzo (Cr_3C_2) y poros. El espesor de la capa de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ es de $104 \pm 2\mu\text{m}$. Se observa que el recubrimiento presenta estructura laminar típica del proceso de proyección térmica HVOF, con láminas deformadas de forma paralela al sustrato. Esta morfología es debido a que en los procesos HVOF, las partículas de polvo son aceleradas y calentadas mientras se proyectan a través de la llama [146]. Las partículas funden al atravesar la llama y se aplastan sobre la superficie del sustrato y rellenan primeramente las irregularidades de la superficie y se van apilando las unas sobre las otras. Los poros observados se forman

durante el proceso de crecimiento debido a la oclusión de aire entre partículas. Esto provoca que las partículas calentadas en la pistola puedan oxidarse [53].

B. ESTRUCTURA CRISTALINA

El análisis de las fases presentes en el recubrimiento inicial de Cr_3C_2 -NiCr se ha analizado mediante difracción de rayos X.

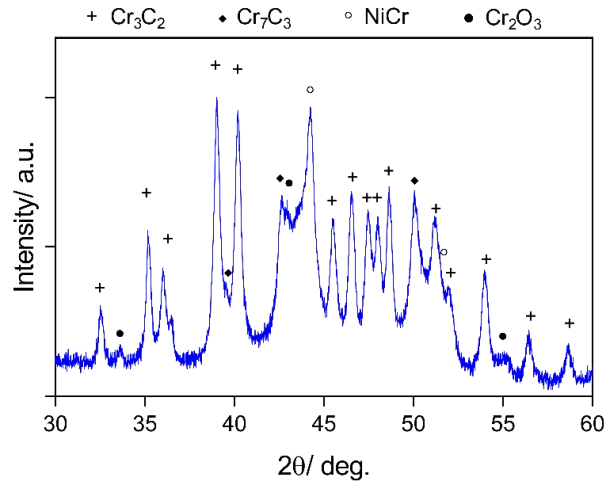


Figura 5-35. Difractograma de la muestra inicial recubiertas con Cr_3C_2 -NiCr.

La fase principal del recubrimiento es el carburo de cromo Cr_3C_2 . Se observa también señales correspondientes a la solución sólida NiCr así como la presencia de un halo amorfo debido a la amorfización de la misma por las altas velocidades de enfriamiento después de la deposición del recubrimiento. También se observa la presencia del carburo Cr_7C_3 producido por la descomposición parcial de la fase Cr_3C_2 durante el proceso de deposición. La formación de óxido de cromo se da durante el proceso de deposición por reacción del cromo metálico con el oxígeno de la llama [177].

Adicionalmente se ha analizado la evolución de la estructura cristalina de la capa en función de la temperatura de trabajo.

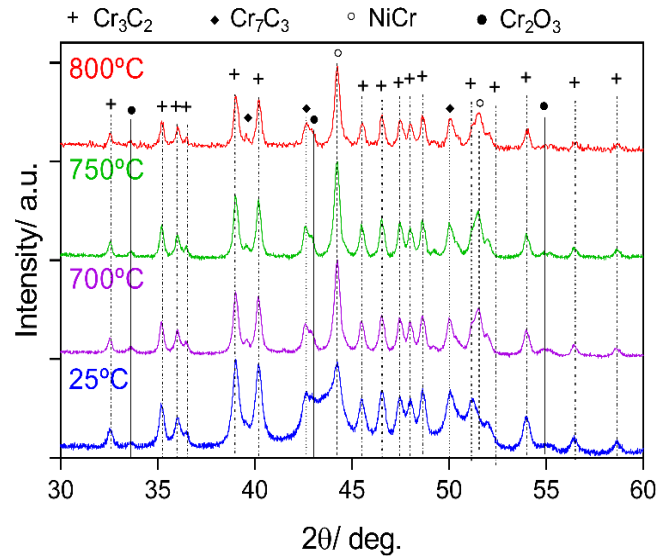


Figura 5-36. Difractogramas de la muestras recubiertas con $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ a temperatura ambiente y después de tratamiento térmico en vacío y a alta temperatura

Se observa un aumento en las intensidades de las señales correspondientes a NiCr respecto a las señales de Cr_3C_2 y una recuperación de la línea de base debido a la recristalización de la fase metálica a temperaturas inferiores a 700°C que elimina la señal de la fase amorfa en los difractogramas. La fase metálica cristaliza en forma análoga al níquel *fcc* pero se observa un desplazamiento a ángulos mayores debido a la presencia de cromo (20% en peso) en forma de solución sólida con el níquel [178]. La cristalización de la fase metálica tiene lugar a temperaturas inferiores que las observadas para los recubrimientos WC-CoCr ya que a 700°C ya se observa la desaparición de la fase amorfa.

5.2.2 ENSAYOS DE MOJABILIDAD

Los ensayos de mojabilidad se han realizado con aproximadamente 8 mg de la aleación de aluminio AlSiCu. Los resultados de ángulo de contacto y de radio de contacto en función del tiempo se presentan en la Figura 5-37.

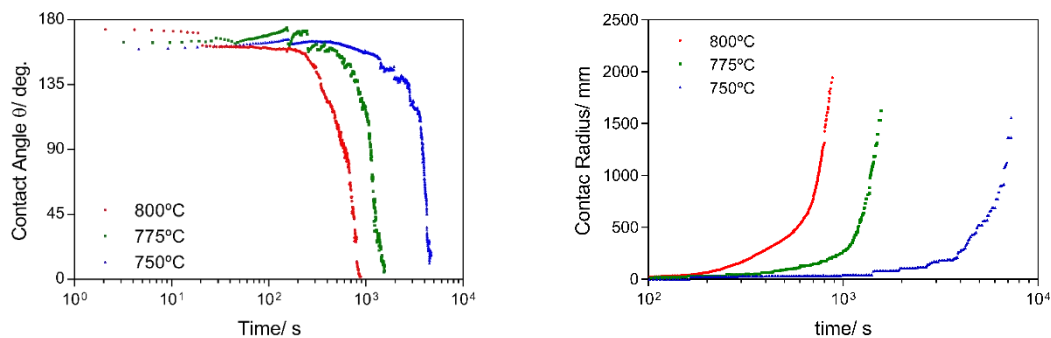


Figura 5-37. Evolución del ángulo de contacto (izquierda) y del radio de contacto (derecha) en función del tiempo en los ensayos de mojabilidad de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ con AlSiCu. Eje del tiempo en escala logarítmica

En la Figura 5-38, izquierda, se observa el ajuste de la ecuación 5-4 en las curvas de mojabilidad de Cr₃C₂ – NiCr con AlSiCu. El ajuste de las curvas es correcto, dando resultados de R² superiores a 0.99 en todos los casos (Figura 5-38).

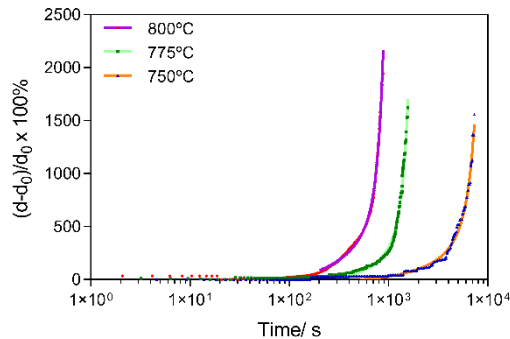


Figura 5-38. Ajuste de la ecuación 5-1 en las curvas de mojabilidad de Cr₃C₂- NiCr

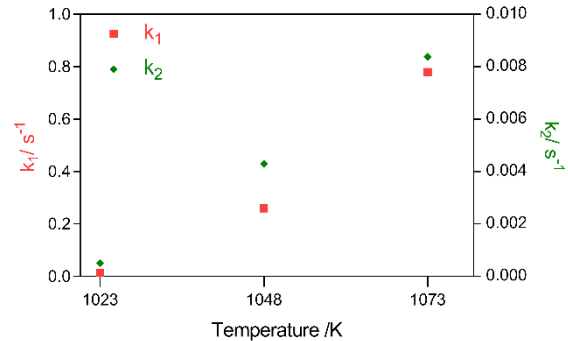


Figura 5-39. Constantes obtenidas tras el ajuste de la ecuación 5-1 en las curvas Cr₃C₂- NiCr

De igual manera que en el sistema WC-CoCr, el ajuste de la ecuación 5.1 es adecuado, dando valores de R² superiores a 0.99 en todos los casos.

La Figura 5-39 muestra los valores de las dos constantes cinéticas k₁ y k₂ en función de la temperatura de ensayo. Ambas constantes sugieren una dependencia lineal de la velocidad de los procesos que definen con la temperatura.

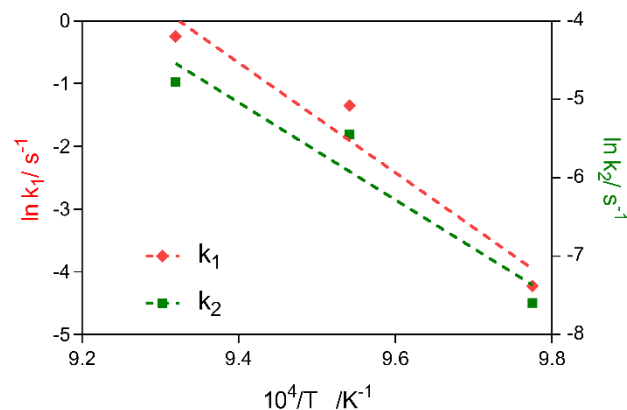


Figura 5-40. Representación de Arrhenius de las constantes cinéticas k₁ y k₂ de los ensayos de mojabilidad de Cr₃C₂-NiCr con AlSiCu

A partir de la representación de Arrhenius se obtienen que la energía de activación de los dos procesos son 727 y 515 kJ mol⁻¹. En la bibliografía están descritas las energías de activación de mojabilidad controlada por reacción química se encuentran alrededor de 200-300kJ mol⁻¹ [69,79].

En la representación de Arrhenius para ambas constantes se observa que el valor de las constantes en los ensayos a 750°C es muy bajo en comparación con los obtenidos para 775 y 800°C. Esto podría indicar una contribución de la viscosidad en la velocidad de avance, ya que ésta aumenta de forma no lineal a medida que la temperatura disminuye [179]. El cálculo de las energías de activación si no se tiene en cuenta este

valor es de 411 y 250 kJ mol⁻¹. En cualquier caso, sería necesario realizar más ensayos a diferentes temperaturas para poder extraer resultados concluyentes.

5.2.3 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA NiCr-AlSiCu EN EQUILIBRIO

En la Tabla 5-9 se listan los elementos considerados en los ensayos de mojabilidad de Cr₃C₂ – NiCr con la aleación AlSiCu y sus temperaturas de fusión.

Tabla 5-9. Elementos considerados en los ensayos de mojabilidad de Cr₃C₂ – NiCr con AlSiCu y sus temperaturas de fusión

| Elemento | T _m / °C |
|----------|---------------------|
| Al | 660.45 |
| Si | 1414 |
| Cu | 1084.9 |
| Ni | 1455 |
| Cr | 1863 |

El aluminio es el único elemento en estado líquido en el rango de temperaturas en el que se realizan los ensayos de mojabilidad (750-800°C). Esto implica que a menos que exista un eutéctico en el diagrama de fases, todas las combinaciones de los otros elementos sólo describirán fases sólidas.

A continuación se describen los diferentes diagramas de fases binarios y ternarios involucrados en el proceso de mojabilidad.

FASES BINARIAS: Al (Si, Cu) + NiCr

Los diagramas Al-Si, Al-Cu, Al(Si, Cu)-Cr están descritos en la sección 5.1.3

- Al (Si, Cu) + Ni

El diagrama de fases Al-Ni y Ni-Si se presentan en la Figura 5-41

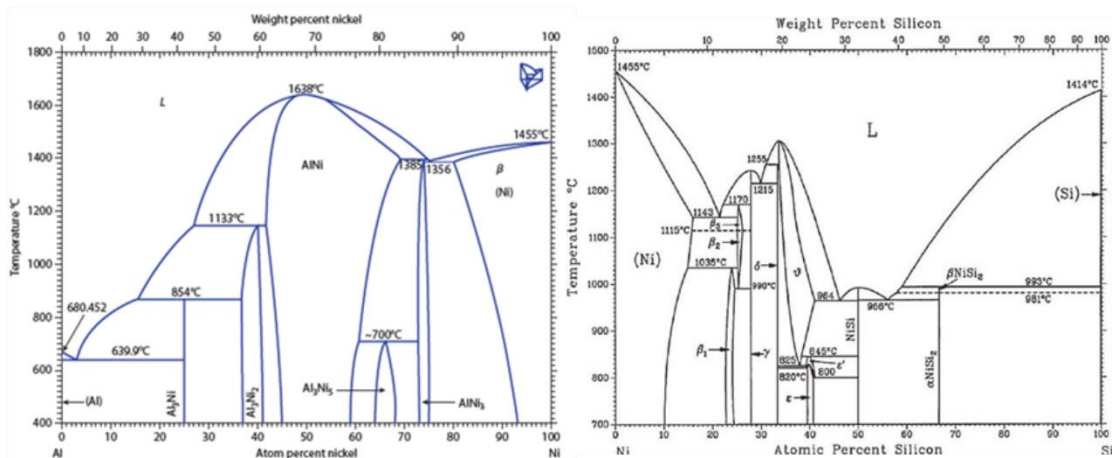


Figura 5-41. Diagramas de fases binarios Al-Ni [180] y Ni-Si [178]

La fase líquida Al-Ni puede contener hasta un 11% en níquel a 800°C. A 639°C se describe un eutéctico entre el Al y AlNi₃. El níquel presenta una solubilidad máxima en aluminio de 0.11% [180]. Níquel y silicio se encuentran en estado sólido a cualquier valor de composiciones a 800°C. En estado sólido, el níquel puede solubilizar hasta un 10% de silicio mientras que el níquel es totalmente insoluble en silicio [181]. Cobre y níquel presentan solubilidad total en todo el rango de composiciones [182].

- Ni-Cr

El sistema Ni-Cr está caracterizado por la presencia del eutéctico Ni-Cr a 1345°C y la formación peritética de una fase ordenada Ni₂Cr (γ') a 590°C. La fase Ni puede contener hasta un 32 at.% de Cr a 800°C.

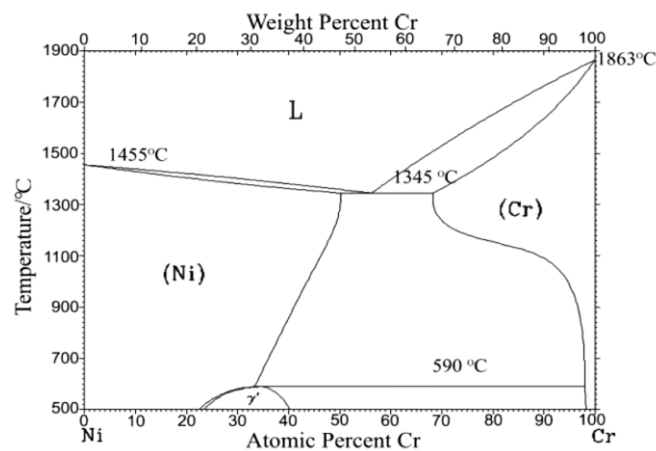


Figura 5-42. Diagrama de fases binario Ni-Cr [183]

FASES TERNARIAS: Al (Si, Cu) + NiCr

El diagrama de fases ternario Al-Si-Cu correspondiente a la aleación de aluminio empleada en los ensayos se describe en la sección 5.1.3.

- Al - Ni - Cr

El diagrama de fases Al-Ni-Cr en la sección rica en aluminio está descrita por Grushko (Figura 5-43)[184].

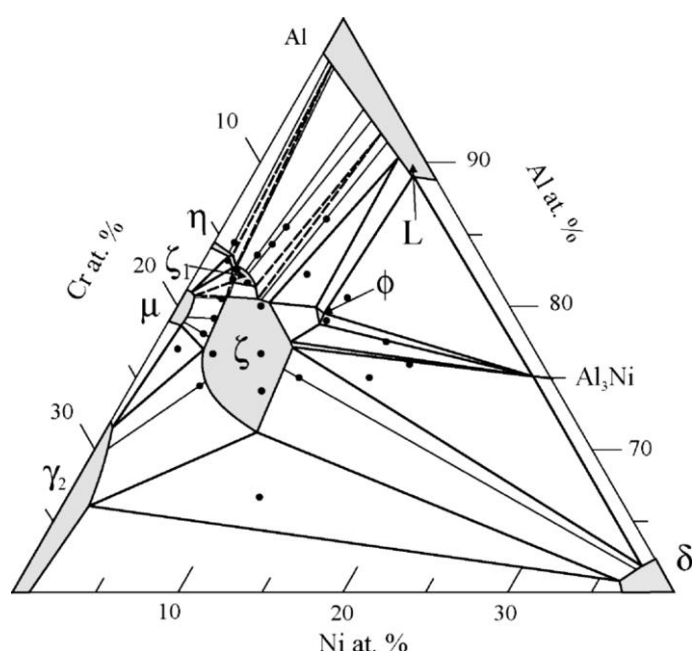


Figura 5-43. Sección isoterma a 800°C, rica en aluminio del sistema ternario Al-Ni-Cr [184]

Las diferentes fases ternarias observadas a 800°C se resumen en la Tabla 5-10

Tabla 5-10. Descripción de los diferentes compuestos Al-Ni-Cr a 800°C en la sección 60-100% Al, 0-40% Cr, 0-40% Ni

| Rango de composiciones (%at.) [184]. | | | Fase |
|--------------------------------------|-------|---------|--------------------|
| Al% | Ni% | Cr% | |
| 72.5-80.5 | 3-8.5 | 15-21.1 | ζ |
| 60-63 | 36-40 | 0-3 | δ |
| 60-66 | 1.5-2 | 32-40 | γ ₂ |
| 79-81 | 0-2 | 19-21 | μ |
| 82 | 2-3 | 16 | ζ ₁ |
| 82-84 | 0-2 | 15-16 | η |
| 79 | 7 | 14 | φ |
| 75 | 25 | ~1 | Al ₃ Ni |

La fase líquida a 800°C se encuentra entre el rango de composiciones Al₈₈Ni₁₂ – Al₈₈Ni₁₀Cr₂ – Al₉₇Cr₃ – Al₁₀₀. A 700°C el rango se reduce a Al₉₅Ni₅- Al₉₆Ni₃Cr₁- Al₉₉Cr₁- Al₁₀₀.

Al-Ni-Cu

El diagrama de fases Al-Ni-Cu presenta un eutéctico a 546°C a la composición Al 82.3%, Cu 17.1%, Ni 0.6% que al solidificar genera las fases θ y τ (Al_{67.6}Cu_{32.1}Ni_{0.3} y Al₆₄Cu₂₉Ni₇, respectivamente)[185].

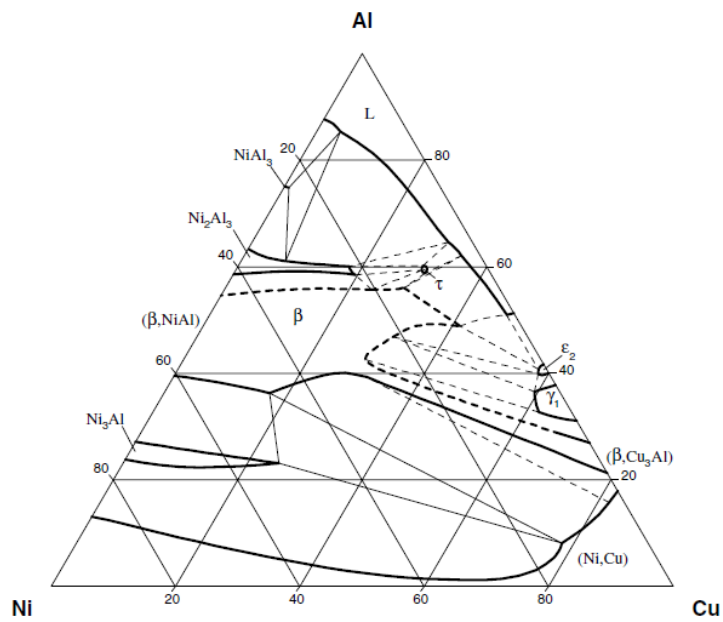


Figura 5-44. Sección isoterma a 800°C, del sistema ternario Al-Cu-Ni [185]

5.2.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS TRAS LA MOJABILIDAD

B. ANÁLISIS DE LA SUPERFICIE DE LAS GOTAS

La Figura 5-45 presenta la muestra Cr₃C₂-NiCr tras el ensayo de mojabilidad con la aleación de aluminio AlSiCu. Esta muestra se presenta como referencia pero los demás resultados obtenidos a las diferentes temperaturas son equivalentes.

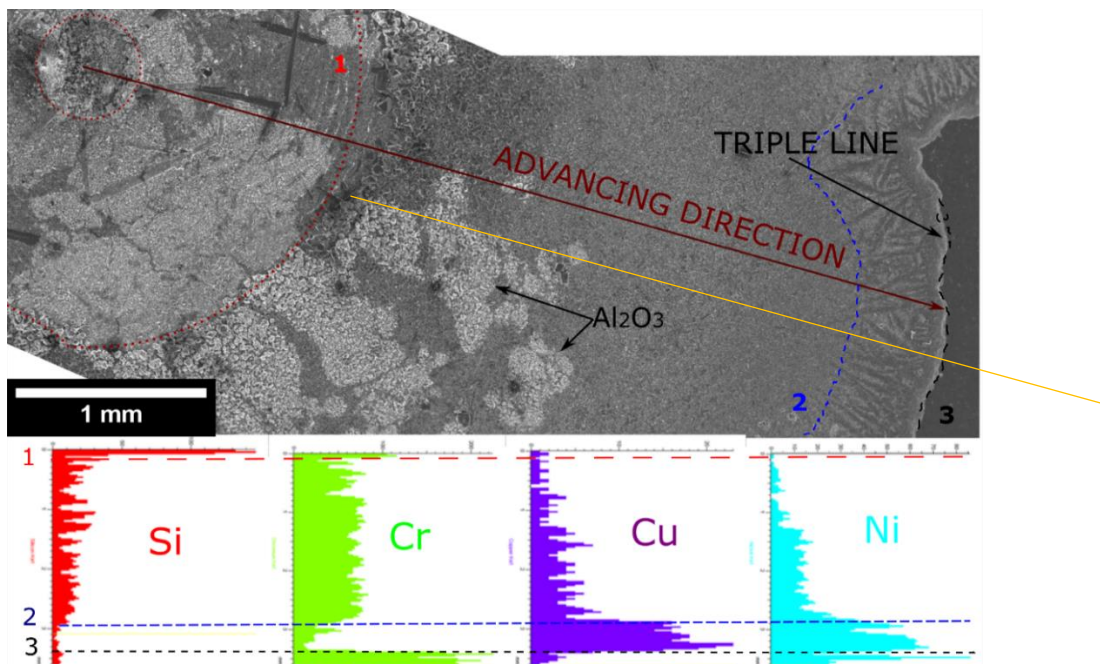


Figura 5-45. Superficie de la muestra Cr_3C_2 tras en ensayo de mojabilidad con $AlSiCu$ a $775^\circ C$

La gota de aluminio se extiende de manera concéntrica sobre la superficie del recubrimiento formando diferentes fases que se diferencian por el color, la morfología y el tamaño.

En la esquina superior, izquierda se observa el punto de contacto inicial de la gota, y el frente de avance concéntrico. Esta circularidad se va perdiendo a medida que la gota se aleja del origen. Se observan zonas más claras debido a la presencia de la capa de óxido de aluminio formada en la superficie del cubo de metal inicial y que al extenderse sobre el recubrimiento queda depositado sobre la superficie de la gota. A través de esta capa de alúmina se observa la presencia de cristales formados a lo largo de la gota.

La composición de la superficie es función de la distancia al centro de la gota tal y como se observa en los mapas elementales de la Figura 5-45. La composición se ha analizado por EDX a lo largo de la línea amarilla en la imagen. No se muestra la evolución de la concentración de aluminio por efectos de escala pero es el componente mayoritario y se mantiene constante a lo largo de la línea. El principal efecto se observa en los componentes minoritarios.

En el centro de la gota, la composición es rica en silicio mientras que este componente prácticamente no se detecta en la superficie una vez se ha superado la segunda circunferencia en la Figura 5-45 (1). La composición de cromo es prácticamente constante hasta la línea azul (2), en el que la concentración disminuye mucho y vuelve a aumentar en el momento en que se alcanza la superficie del recubrimiento (3, línea negra).

La concentración de cobre y de níquel muestra curvas similares, incrementando su concentración entre las líneas 2 y 3 indicando el enriquecimiento de la fase fluida en estos dos metales.

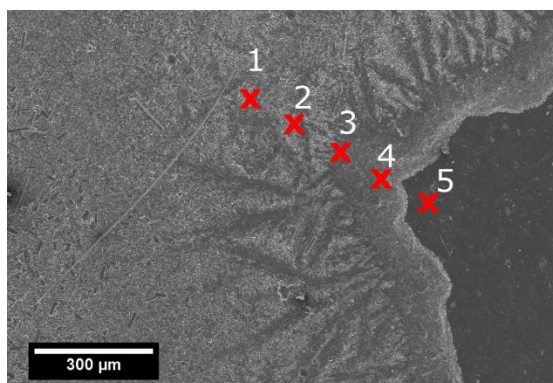


Figura 5-46. Frente de avance en Cr_3C_2-NiCr a $775^\circ C$

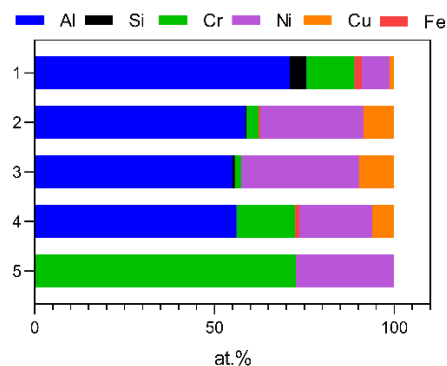


Figura 5-47. Composición del frente de avance en Cr_3C_2-NiCr a $775^\circ C$

La morfología del frente de reacción muestra Las posiciones 3 y 4 coinciden con la formación del compuesto Ni₂Al₃ que puede contener hasta un 20% de cobre y que está en equilibrio con la fase líquida que a 546°C descompone mediante una reacción eutéctica para dar (Al), τ y θ .

El detalle de la triple línea se presenta en la Figura 5-13.

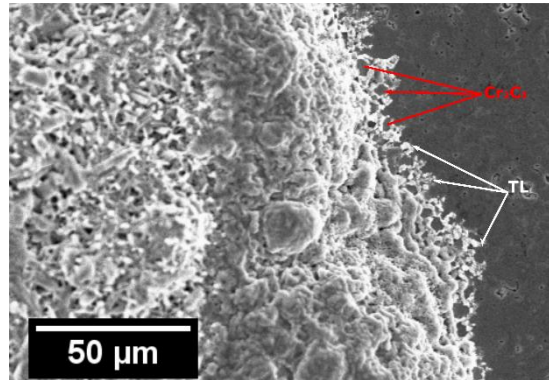


Figura 5-48. Frente de avance en Cr₃C₂-NiCr a 750°C

En la Figura 5-46 se observa que el avance de la gota de aluminio sobre los recubrimientos Cr₃C₂-NiCr se da a través de la matriz metálica mientras que las partículas de Cr₃C₂ (gris oscuro) no son mojadas por la fase líquida y se observan separadas por el frente de reacción rico en cobre (gris claro).

C. IDENTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS INTERMETÁLICOS FORMADOS EN LA SUPERFICIE DE LAS GOTAS

A continuación se identifican los distintos compuestos intermetálicos observados en la superficie de las muestras de Cr₃C₂-NiCr después de los ensayos de mojabilidad a temperaturas entre 750°C y 800°C.

▪ Cr₃C₂-NiCr a 750°C

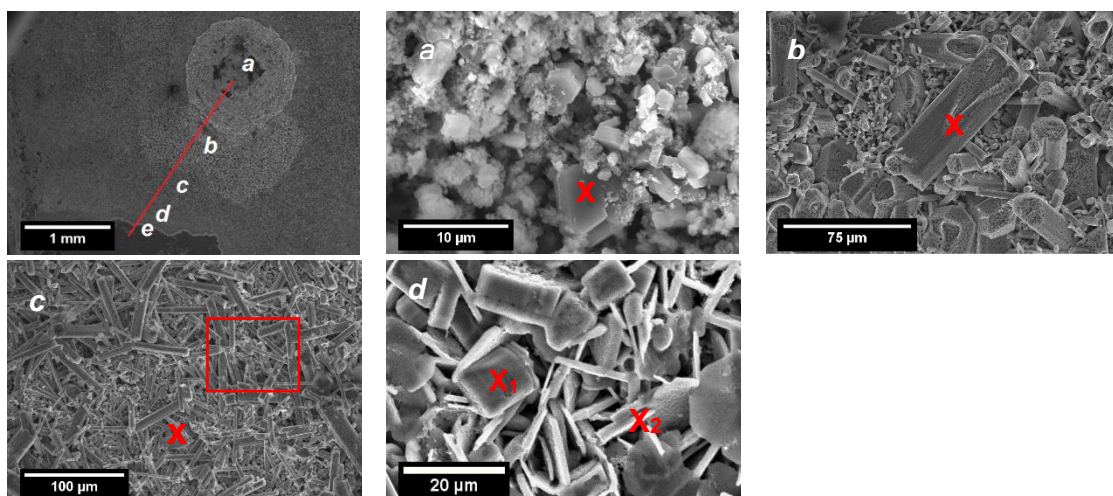


Figura 5-49. a-d Imágenes de SEM de la gota de aluminio después del ensayo de mojabilidad sobre Cr_3C_2-NiCr durante 2h a $750^\circ C$

Tabla 5-11. Descripción de los diferentes compuestos generados después de la reacción de Cr_3C_2-NiCr a $750^\circ C$ con $AlSiCu$

| Pos. | COMPOSICIÓN %at. | | | | | TEMP °C | FASE |
|----------------|------------------|----|----|-----|-----|------------|--------------------|
| | Al | Si | Cr | Ni | Cu | | |
| a | 95 | 3 | 1 | --- | --- | 750 | Al_4C_3 |
| b | 72 | 8 | 18 | 1 | --- | 750 | μ |
| c | 72 | 2 | 19 | 6 | --- | 750 | ζ (Si) [184] |
| d ₁ | 74 | 5 | 16 | 5 | 1 | 750 | ζ (Si, Cu) |
| d ₂ | 71 | 4 | 18 | 6 | 1 | 750 | ζ (Si, Cu) |

▪ Cr_3C_2-NiCr A $775^\circ C$

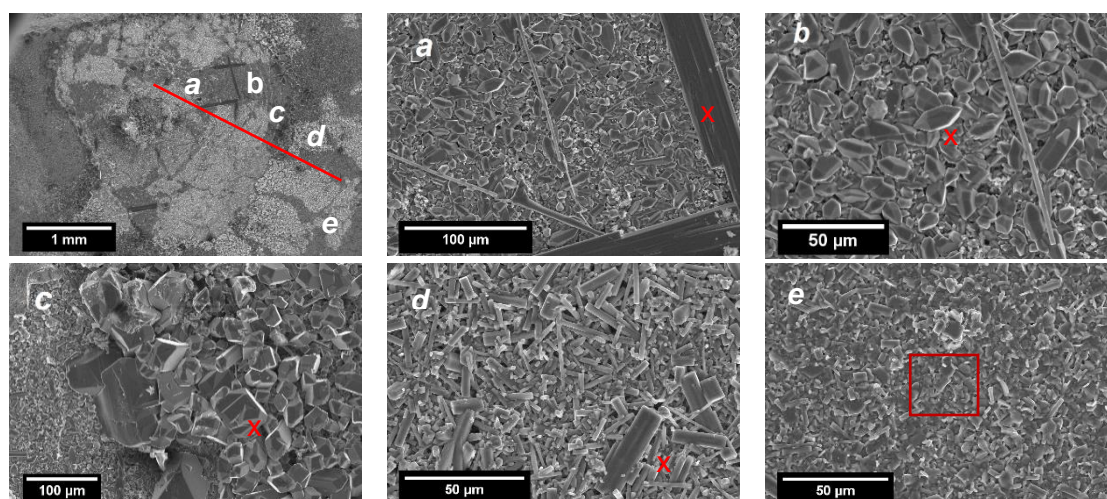


Figura 5-50. a-f Imágenes de SEM de la gota de aluminio después del ensayo de mojabilidad sobre Cr_3C_2-NiCr durante 2h a $775^\circ C$

Tabla 5-12. Descripción de los diferentes compuestos generados después de la reacción de Cr_3C_2-NiCr a $775^\circ C$ con $AlSiCu$

| Pos. | COMPOSICIÓN %at. | | | | | TEMP °C | FASE |
|------|------------------|----|----|-----|-----|------------|------------------|
| | Al | Si | Cr | Ni | Cu | | |
| a | 73 | 5 | 18 | 4 | 1 | 775 | ζ (Si, Cu) |
| b | 20 | 42 | 37 | --- | --- | 775 | $CrSi_2$ |
| c | 68 | 7 | 22 | 3 | 1 | 775 | ζ (Si, Cu) |
| d | 70 | 4 | 19 | 6 | 2 | 775 | ζ (Si, Cu) |
| e | 70 | 4 | 18 | 7 | 1 | 775 | ζ (Si, Cu) |

En la fase b los prismas se han asignado al compuesto $CrSi_2$ (hexagonal, hP9) que presenta una muy alta solubilidad de aluminio (25,9% a $700^\circ C$)[186].

▪ Cr_3C_2-NiCr A $800^\circ C$

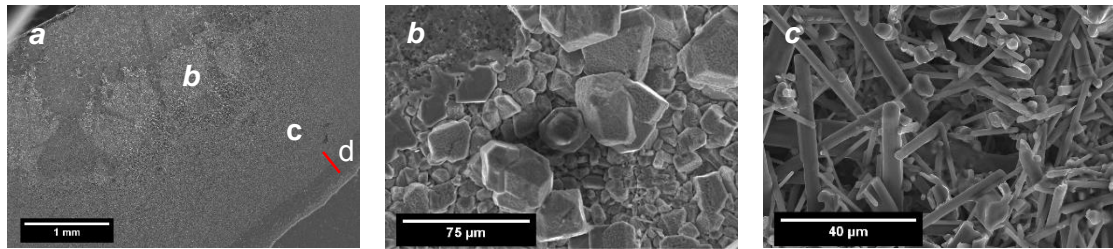


Figura 5-51. a Imagen de SEM de la gota de aluminio después del ensayo de mojabilidad sobre Cr₃C₂-NiCr durante 2h a 800°C. b-c detalle de los compuestos intermetálicos formados en la superficie

Tabla 5-13. Descripción de los diferentes compuestos generados después de la reacción de Cr₃C₂-NiCr a 800°C con AlSiCu

| Pos. | COMPOSICIÓN %at. | | | | | TEMP °C | FASE |
|------|------------------|----|----|----|-----|---------|------|
| | Al | Si | Cr | Ni | Cu | | |
| b | 69 | 9 | 21 | 1 | --- | 800 | μ |
| c | 67 | 4 | 22 | 6 | --- | 800 | ζ |

Como conclusión a este análisis de compuestos intermetálicos, prácticamente todos los compuestos intermetálicos analizados, independientemente de la temperatura de ensayo, corresponden a la misma fase ζ del diagrama de fases Al-Ni-Cr con pequeñas diferencias en la composición de los componentes minoritarios, Si y Cu. La diferencia de morfologías puede ser explicada por la diferencia de tiempo de crecimiento y la cantidad de fase líquida accesible, siendo mayor en el centro de la gota que en los extremos, dando lugar a cristales mayores y de morfología más definida en el centro de la gota que en los extremos.

D. SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA MUESTRA

En la Figura 5-52 se observa la sección transversal de la muestra de Cr₃C₂-NiCr después del ensayo de mojabilidad con AlSiCu a 800°C. La Figura 5-52a corresponde al frente de reacción mientras que la Figura 5-52b. corresponde a un punto central de la gota.

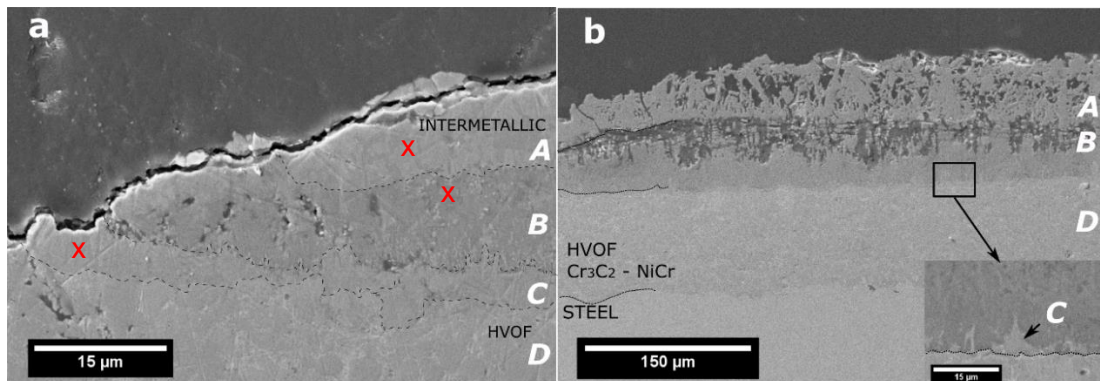


Figura 5-52. Sección transversal de la muestra Cr₃C₂-NiCr tras el ensayo de mojabilidad a 800°C. a. frente de avance. b. centro de la gota

La interfase recubrimiento-aluminio es plana, lo que implica que no ha habido disolución del sustrato. Se observa la formación de diferentes fases en las dos imágenes. La fase superior corresponde a la sección lateral de los compuestos intermetálicos observados en la superficie (A). Seguidamente se observa una fase gris oscuro (B), una fase gris clara muy delgada (C) y finalmente el recubrimiento HVOF (D). Solo se observan

partículas cerámicas en la fase D y se detectan algunas partículas cerámicas en la superficie de la interfase C-D.

Tabla 5-14. Composición de las distintas fases en la sección lateral después de la reacción de Cr_3C_2-NiCr a $800^\circ C$ con $AlSiCu$

| posición | | COMPOSICIÓN %at. | | | | | TEMP °C | FASE |
|----------|---|------------------|------|------|------|-----|------------|--------------|
| | | Al | Si | Cr | Ni | Cu | | |
| a | A | 61.9 | 4.6 | 13.8 | 16.6 | 3.4 | 800 | ζ |
| | B | 71.6 | 3.9 | 17.6 | 6.4 | 0.5 | 800 | $CrAl_7(Si)$ |
| | C | 51.7 | --- | 26.9 | 20.2 | 1.2 | 800 | δ |
| b | A | 70.0 | 6.28 | 16.4 | 6.0 | 1.3 | 800 | ζ |
| | B | 60.6 | 11.1 | 25.5 | 2.5 | 0.2 | 800 | $CrAl_4(Si)$ |
| | C | 59.4 | --- | 9.5 | 30.1 | 1 | 800 | δ |

El análisis composicional de la sección transversal muestra la presencia de diferentes zonas entre la fase de intermetálicos. Aunque no se detecte visualmente la fase B, ésta es rica en silicio en la parte cercana a la fase A y presenta un contenido más bajo en silicio en contacto con el recubrimiento, lo que explica la diferencia en las composiciones entre el frente de reacción y la fase intermedia.

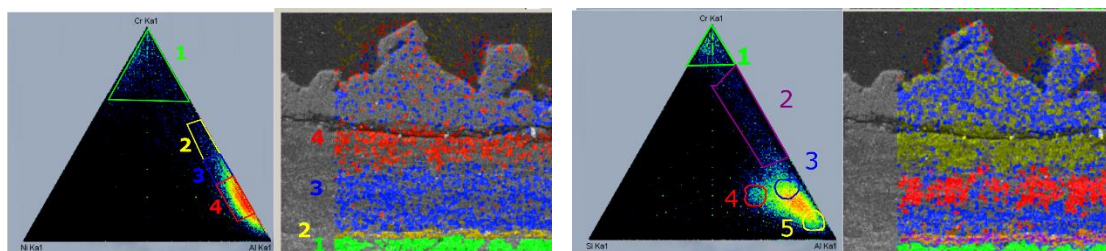


Figura 5-53. Mapas de fases en la sección transversal después del ensayo de mojabilidad Cr_3C_2-NiCr a $800^\circ C$ con $AlSiCu$

El análisis muestra que a pesar de que en la Figura 5-45 el centro de la gota es más rico en silicio y el frente de avance, más rico en níquel y cobre. La presencia de silicio se extiende en toda la gota bajo la capa de compuestos intermetálicos visibles en la superficie.

E. IDENTIFICACIÓN DE LAS FASES PRESENTES

Se han identificado las fases cristalinas presentes en la superficie de la muestra mediante difracción de rayos X de las muestras sin preparación de muestra después de los ensayos de mojabilidad.

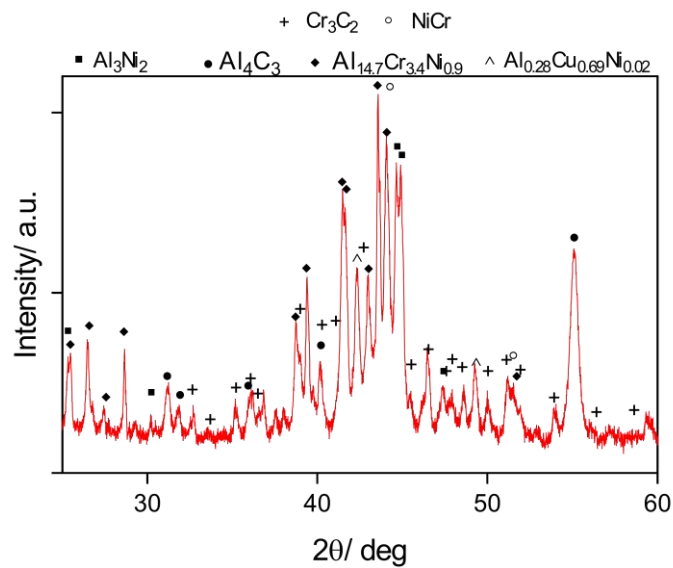


Figura 5-54. Comparación de los difractogramas de las muestras Cr₃C₂-NiCr después del tratamiento a 800°C (abajo) y después del ensayo de mojabilidad con AlSiCu (arriba)

La principal fase observada corresponde al intermetálico Al_{14.7}Cr_{3.4}Ni_{0.9} (Fase ζ) aunque se observa que los picos se ven desplazados a ángulos 2θ altos. Esto puede ser debido a la sustitución de cromo o níquel por silicio, modificando el espaciado especialmente a ángulos altos y que correspondería con los intermetálicos observados por microscopía electrónica.

Asimismo, se observa la presencia de un intermetálico AlCu₂(Ni) que correspondería al frente de reacción en el que se concentra el cobre tal y como se observaba en la Figura 5-45.

El aluminio fundido tiende a formar Al₄C₃ cristalino en presencia de carbono lo que explica la detección de este compuesto en el difractograma. La señal del Al₃Ni₂ corresponde a la fase δ.

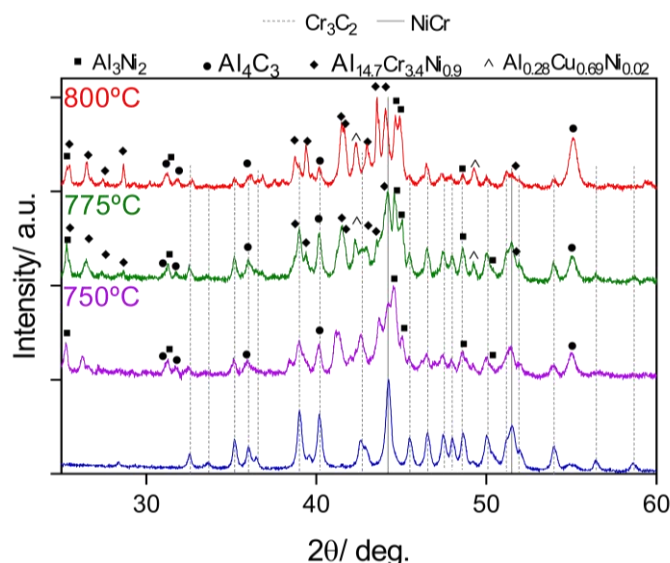


Figura 5-55. Comparación de los difractogramas de las muestras WC-CoCr a diferentes temperaturas de reacción

La comparación de las fases presentes después de los ensayos realizados a diferentes temperaturas confirma que no existen diferencias entre los productos formados en función de la temperatura. Este resultado confirma los resultados obtenidos mediante las curvas de mojabilidad y el análisis de los compuestos intermetálicos y es que el mecanismo de mojabilidad es independiente de la temperatura de ensayo.

5.3 SIMPLIFICACIÓN DEL SISTEMA Cr_3C_2 -NiCr

Se han realizado ensayos de mojabilidad de la aleación AlSiCu sobre un sustrato metálico NiCr con el objetivo de determinar la influencia de la presencia de la fase cerámica en los resultados de mojabilidad y dilucidar el mecanismo de mojabilidad entre la fase continua y el aluminio fundido.

El sustrato es una plancha comercial adquirida a Alfa Aesar de 1.6mm, de composición homogénea (Tabla 5-15).

Tabla 5-15. Composición de la plancha de NiCr (EDX)

| Elemento | Composición en peso % |
|----------|-----------------------|
| Ni | 74.9 |
| Cr | 19.9 |
| Fe | 4.5 |
| Si | 0.2 |
| Ti | 0.5 |

La composición es equivalente a la fase metálica de los recubrimientos HVOF. Se han empleado aproximadamente 25mg de aleación AlSiCu para la realización de los ensayos.

5.3.1 CURVAS DE MOJABILIDAD

Las curvas de mojabilidad de AlSiCu sobre NiCr a 800°C se presentan en la Figura 5-56.

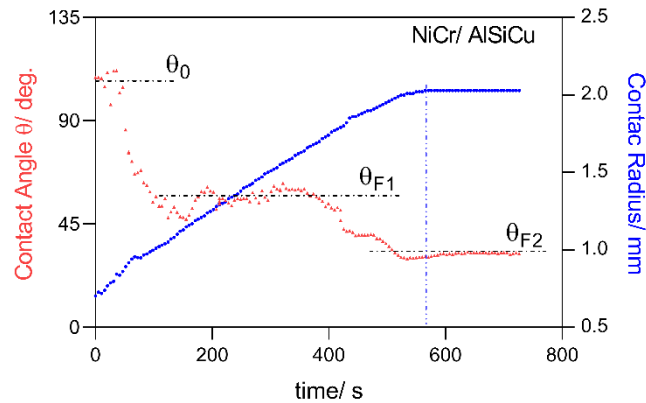


Figura 5-56. Curvas de mojabilidad de AlSiCu sobre NiCr a 800°C

La curva de mojabilidad ángulo de contacto en función del tiempo muestra que el valor del ángulo de contacto inicial (θ_0) es de 108°. A continuación se observa que el aluminio fundido moja la superficie de la plancha de NiCr hasta obtener un valor de ángulo de contacto estático igual a 56° (θ_{F1}). Una vez se alcanza este ángulo de contacto, la gota sigue esparciéndose sobre la superficie de la placa de NiCr con una velocidad constante en función del tiempo de 2.4 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Después de cerca de cuatro minutos de ángulo de contacto constante, el valor de ángulo disminuye a 36° (θ_{F2}) y se observa un nuevo estadio de evolución constante del radio. No se aprecia ninguna diferencia en la velocidad de avance de la gota entre estas dos etapas. En la Figura 5-56, la línea vertical muestra el fin de la evolución del radio de contacto. Hay unos 30 segundos de diferencia entre el momento en que se llega al valor final del ángulo de contacto y el fin del ensayo de mojabilidad.

5.3.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

A. SUPERFICIE DE LA GOTA

La superficie de las muestras tras los ensayos de mojabilidad de AlSiCu sobre NiCr se presenta en la Figura 5-57.

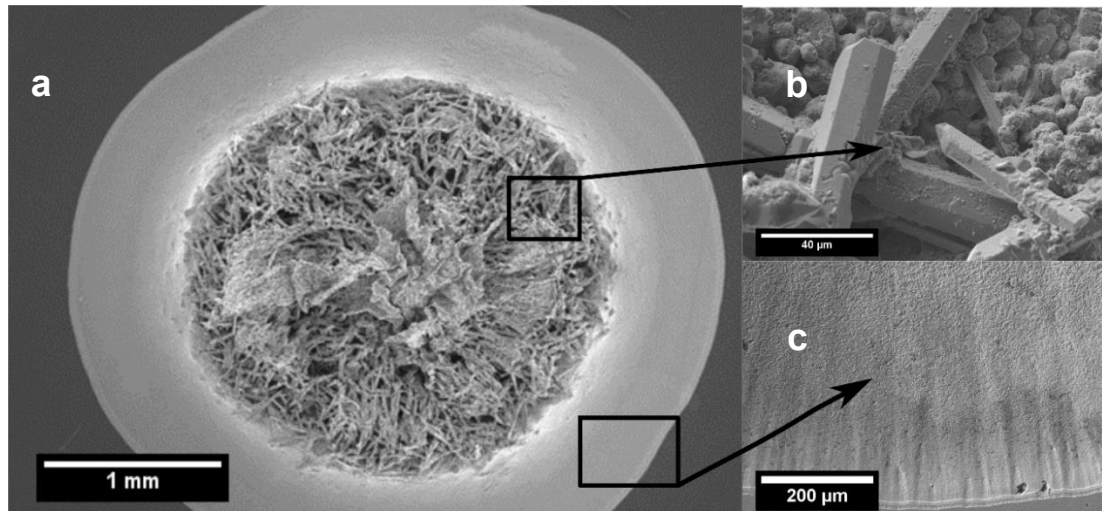


Figura 5-57. a. superficie de la muestra NiCr tras el ensayo de mojabilidad con AlSiCu, b. sección transversal de la gota, c. detalle de la triple línea.

La Figura 5-57a presenta la superficie de la muestra de NiCr tras el ensayo de mojabilidad con la aleación AlSiCu. Se observa la formación de una gota circular con una alta simetría. Esto demuestra el avance homogéneo de la gota sobre el sustrato que también se observa en la evolución del radio de contacto en función del tiempo. La superficie de la gota presenta dos zonas diferenciadas. El centro de la gota está formado por compuestos intermetálicos de forma acicular sobre una matriz globular. La parte exterior de la gota presenta una morfología homogénea que pasa a ser columnar y perpendicular a la dirección de avance al acercarse a la triple línea. Esta morfología está descrita por Dezellus [80] en la mojabilidad de carbono amorfo con la aleación AlSi.

Las agujas observadas en el centro de la gota presentan una sección hexagonal (detalle en la Figura 5-57b). En el centro de la gota se observa la presencia de una película continua situada sobre las agujas, correspondiente al residuo de la capa de alúmina que recubre la pieza de aluminio antes de fundir.

El detalle de la triple línea y la composición de las distintas zonas observadas se presentan en la Figura 5-58. La composición del aluminio se añade como referencia. El porcentaje indicado es la relación de concentración de cobre respecto aluminio.

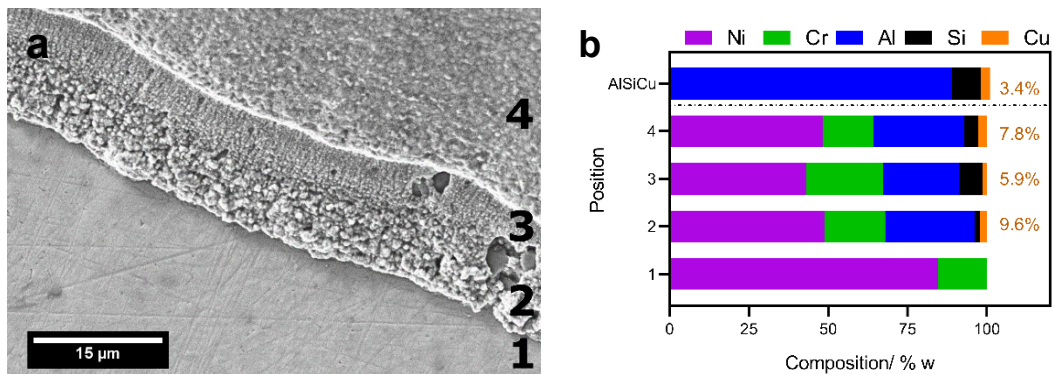


Figura 5-58. a. Triple línea del ensayo de NiCr sobre AlSiCu después de 70 minutos de ensayo. b. Composición de las fases observadas en la figura a.

La morfología del frente de reacción en la fase 3 es columnar mientras que las fases 2 y 4 no tienen morfología definida.

El análisis de las diferentes zonas muestra que la composición es muy parecida en las tres fases y por tanto la única diferencia es la morfología de cada una de las fases tras el enfriamiento de la gota. Se observa que la composición del líquido es más rica en cromo que la composición inicial del sustrato y se detecta la presencia de silicio y cobre también en proporciones superiores a la cantidad de aluminio a las del metal inicial.

B. SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA GOTA

El análisis de la sección transversal de la gota se emplea generalmente para la determinación de las diferentes fases intermetálicas generadas durante los ensayos de mojabilidad lo que ayuda a la identificación del mecanismo de mojabilidad [77,187]. En este apartado se analizarán las diferentes estructuras intermetálicas generadas por solidificación isotérmica.

La imagen de microscopía electrónica de la sección lateral de la gota obtenida tras la mojabilidad de NiCr con AlSiCu junto con las imágenes correspondientes al detalle de la interfase sustrato-gota, el interior de la gota tras el ensayo y la superficie de la misma se muestran en la Figura 5-59.

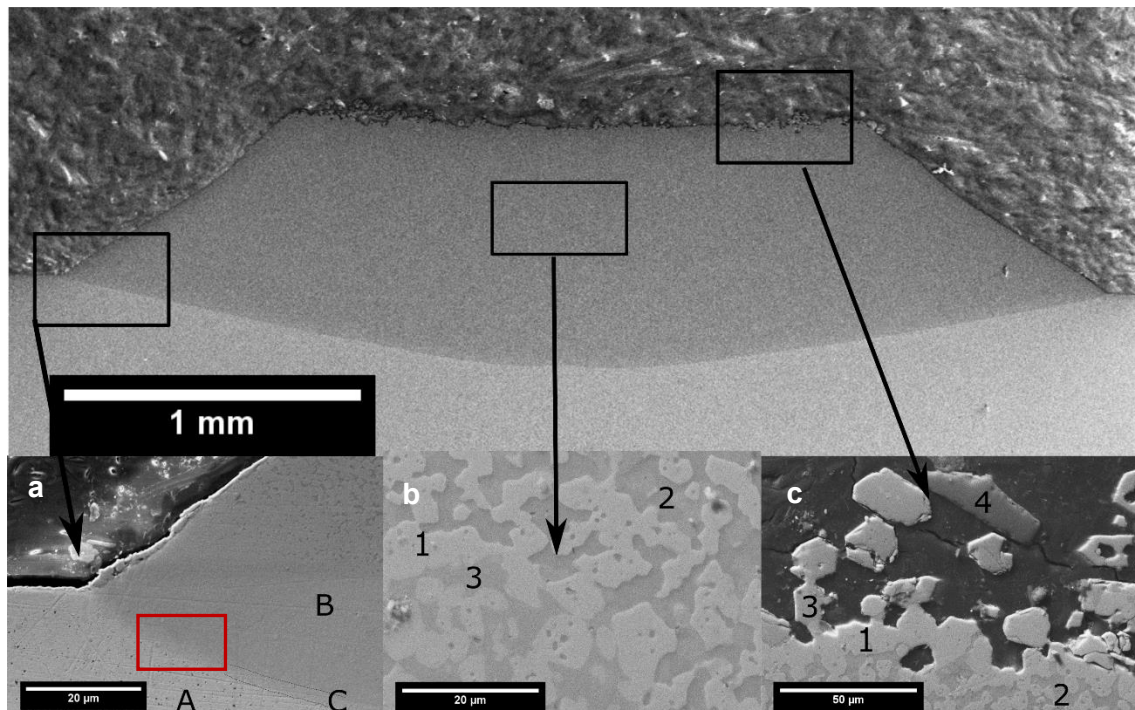


Figura 5-59. Sección de la gota tras el ensayo de mojabilidad NiCr – AlSiCu. a. detalle de la triple línea i la interfase formada entre el sustrato y la gota, b. detalle del interior de la gota, c. detalle de las agujas.

El análisis por microscopía electrónica de la sección de la gota NiCr/AlSiCu muestra la formación de un cráter de en la superficie del sustrato (fase A) por la disolución del

mismo en la aleación (B). La mojabilidad disolutiva está definida por un proceso de mojabilidad acompañado por una disolución significativa del sólido en el líquido resultando en una interfase no plana observable macroscópicamente [64]. Este tipo de mojabilidad es típico de sistemas metal líquido-sustrato metálico [75].

La interfase sustrato-gota presenta una forma parabólica que muestra el mecanismo difusivo de su formación.

C. INTERFASE

El análisis de la interfase entre el sustrato y el cráter generado por la gota pone de manifiesto la difusión de los elementos del sustrato hacia la gota de aluminio y una escasa pero no nula difusión de aluminio en el sustrato.

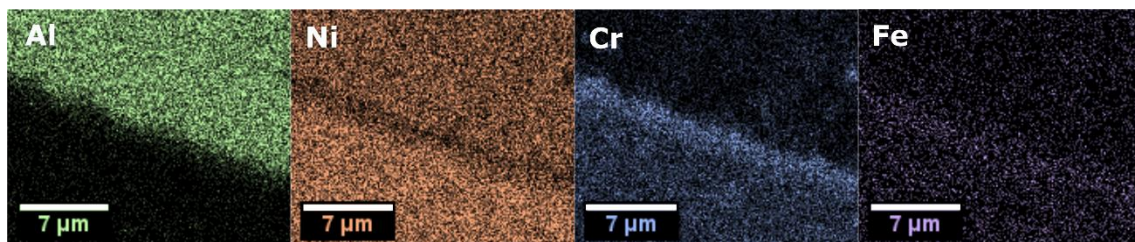


Figura 5-60. Mapas elementales de la interfase gota-sustrato NiCr

En los mapas elementales presentados en la Figura 5-60 se observa principalmente la difusión de níquel hacia el interior de la gota de aluminio y la presencia de una zona de alta concentración de cromo en la interfase entre el sustrato y el interior de la gota. La concentración de hierro en esta zona es también ligeramente superior a la del sustrato. La concentración de silicio en esta zona es despreciable y no se observa en los mapas elementales. La reconstrucción de un diagrama ternario Ni-Cr-Al a partir de estos mapas elementales permite mostrar las fases observadas en esta interfase y localizarlas sobre la imagen registrada (Figura 5-61).

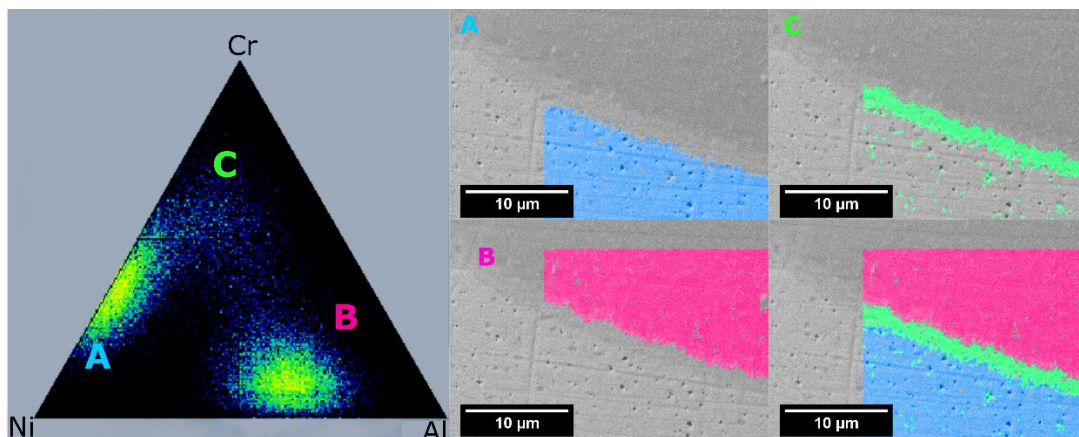


Figura 5-61. Fases presentes en la interfase gota-sustrato NiCr

La fase A corresponde al sustrato en el que se detecta una pequeña difusión de aluminio por la difusión en el sustrato. La fase B corresponde al interior de la gota cuya composición es rica en aluminio y níquel en proporciones 60-40 lo que coincide con la composición de la fase NiAl. La fase C es rica en cromo y se forma en la interfase sustrato-gota.

Tabla 5-16. Composición e identificación de las diferentes fases en la interfase sustrato - gota

| Posición | Rango de composiciones (at. %) | | | Fase |
|----------|--------------------------------|-------|-------|----------|
| | Ni% | Cr% | Al% | |
| A | 50-80 | 20-50 | 0-7 | Sustrato |
| B | 20-30 | 5-15 | 60-70 | NiAl |
| C | 15-25 | 60-70 | 5-15 | (Cr) |

La presencia de la fase C rica en cromo muestra que la disolución del sustrato no es homogénea para Ni y Cr si no que se disuelve preferentemente el níquel debido a la diferencia de coeficientes de difusividad (Tabla 5-17). Esta zona de depleción de níquel y de enriquecimiento de cromo está descrita en la bibliografía en ensayos de difusión en estado sólido entre aluminio y Ni-Cr (50-50 at.%) [188] y aluminio – nicromo (Ni-20%Cr) [189,190], que es equivalente al sistema en estudio.

Gershinskii et al. [189] describen la interacción entre Nicromo y aluminio argumentado que primero se producen las reacciones entre níquel y aluminio generando una capa de aluminuros de níquel (NiAl, Ni₂Al₃ y NiAl₃). Esta capa actúa como barrera de difusión para el cromo debido a la baja solubilidad de este metal en los compuestos intermetálicos Ni₂Al₃ y NiAl₃ por lo que el cromo no puede difundir hacia el aluminio. La difusión contraria, sí que es posible, por lo que el aluminio que puede difundir para dar lugar a una solución sólida de aluminio en cromo pero en concentraciones inferiores a las necesarias para generar un compuesto intermetálico rico en cromo. La formación de la barrera de difusión de níquel es coherente con la concentración de cromo y en menor cantidad de hierro y titanio.

En una publicación reciente, A.E. Pay y Puente [190] describen la interdifusión Al-Ni/Cr en ensayos de hilos de Ni₂₀Cr recubiertos por una capa de aluminio depositada por aluminización. En este artículo explican la aparición de esta capa por segregación del exceso de cromo en el sustrato dando lugar a una mezcla de la fase fcc γ -Ni(Cr, Al) y bcc Cr(Al, Ni) [191]. Esta capa está presente entre el sustrato y la fase Ni₂Al₃ en todos los estadios de la difusión de aluminio en Ni₂₀Cr.

D. SUPERFICIE DE LA GOTA

La gota es aparentemente homogénea cerca de la interfase (fase B, Tabla 5-16) pero a medida que se aleja de esta interfase se observa la formación de tres fases diferenciadas por la tonalidad de grises.

Las diferentes fases presentes en el interior de la gota se describen en la Tabla 5-17. Se observa la aparición de un relieve tras el pulido que puede ser asignado a la diferencia de durezas entre las fases, siendo la fase 2 la más blanda.

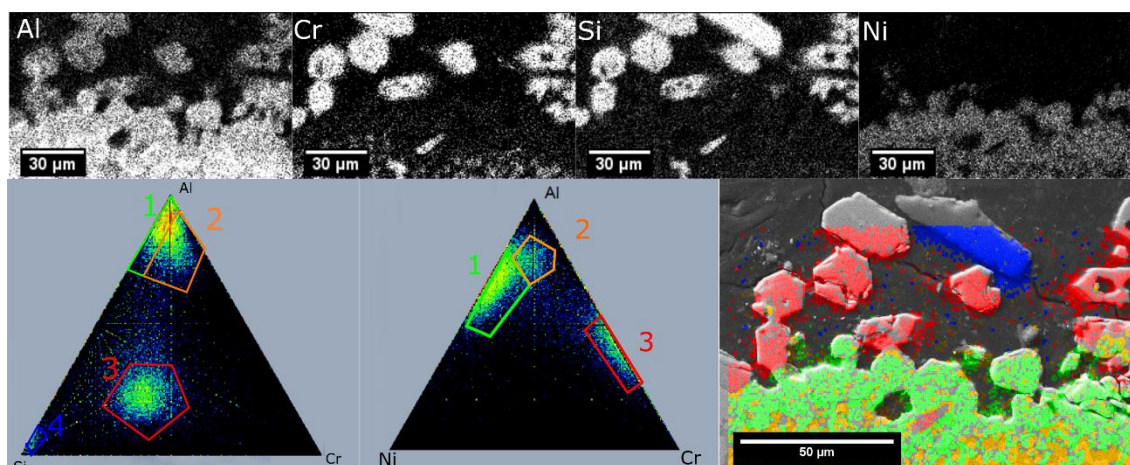






Figura 5-62. Mapas elementales y diagrama ternario de las fases observadas en la superficie de la muestra.

El diagrama ternario obtenido a partir de las distintas composiciones puntuales que generan los mapas elementales muestra la composición de estas tres fases. Por un lado, se observa una fase rica en aluminio y níquel y de muy baja concentración de cromo y silicio (1, verde), una segunda con una concentración de cromo hasta un 15% (2, naranja) y finalmente destaca la formación de una fase rica en silicio (agujas) y fase claro en el interior de la gota (3, rojo). La fase 4 (azul) corresponde a una partícula cuya composición es 100% silicio. Esta composición puede ser explicada por ser una partícula de SiO_2 o de SiC . En ambos casos, se trataría probablemente de una contaminación previa a la embutición de la muestra.

La composición de las fases detectadas en la superficie de la muestra se resume en la Tabla 5-17.

Tabla 5-17. Composición e identificación de las diferentes fases observadas tras la mojabilidad de NiCr con AlSiCu

| Pos. | | COMPOSICIÓN %at | | | | | | FASE |
|-----------|---|-----------------|------|------|-----|------|-----|-------------------------------------|
| | | Al | Si | Cr | Fe | Ni | Cu | |
| 1 |  | 59.3 | 2.7 | 1.6 | -- | 34.5 | 2.2 | δ |
| 2 |  | 72.0 | -- | 13.4 | 3.1 | 11.5 | -- | ζ |
| 3, agujas |  | 18.0 | 49.1 | 32.2 | --- | 0.6 | -- | $\text{Cr}_3\text{Al}_2\text{Si}_5$ |
| 4 |  | --- | 100 | --- | --- | --- | --- | SiO_2 - SiC |

Las tres fases que componen el interior de la gota son coherentes con los resultados descritos por [184] en los que describen el equilibrio entre las fases ζ y δ . Esta última fase es la fase Al_3Ni_2 con un rango extendido de solubilidad de cromo hasta un 3%, tal y como se observa en la Tabla 5-17.

No es posible determinar con exactitud la composición de la fase intermedia 3, puesto que el tamaño de la zona de análisis es demasiado grande para poder determinar su composición de manera puntual, pero el análisis de fases muestra que coincide con la composición de las agujas (Figura 5-62, fase 3, en rojo). La composición $\text{Cr}_3\text{Al}_2\text{Si}_5$ es la

fase CrSi₂ con un 20 at.% de solubilidad extendida de aluminio [173]. La morfología de las agujas sugiere que crecen dentro del líquido y que quedan situadas en la superficie cuando la fase líquida se consume.

5.3.3 MECANISMO DE LA MOJABILIDAD NiCr-AlSiCu

La mojabilidad NiCr con AlSiCu progresa mediante un proceso disolutivo. Las curvas de mojabilidad muestran una evolución del radio de la gota con velocidad constante lo que implica un proceso de mojabilidad limitado por la transferencia de átomos del sólido al líquido en la interfase [75].

Los valores de velocidad de avance de la gota descritos en la bibliografía para mojabilidad disolutiva sin formación de compuestos intermetálicos son mucho más rápidos, alcanzando valores de equilibrio en pocos segundos. Por ejemplo, en ensayos de mojabilidad disolutiva entre cobre y silicio, a 1100°C se alcanza el equilibrio tras 2s [75]. En mojabilidad disolutiva con formación de compuestos intermetálicos esta velocidad se ve drásticamente reducida por la necesaria difusión en estado sólido de los reactivos, presentando mojabilidad completa tras algunos centenares de segundos tal y como describen Yin et al en la mojabilidad de Sn sobre Au [77].

La Figura 5-63 muestra la evolución de la forma de la gota durante el ensayo de mojabilidad a 800°C.

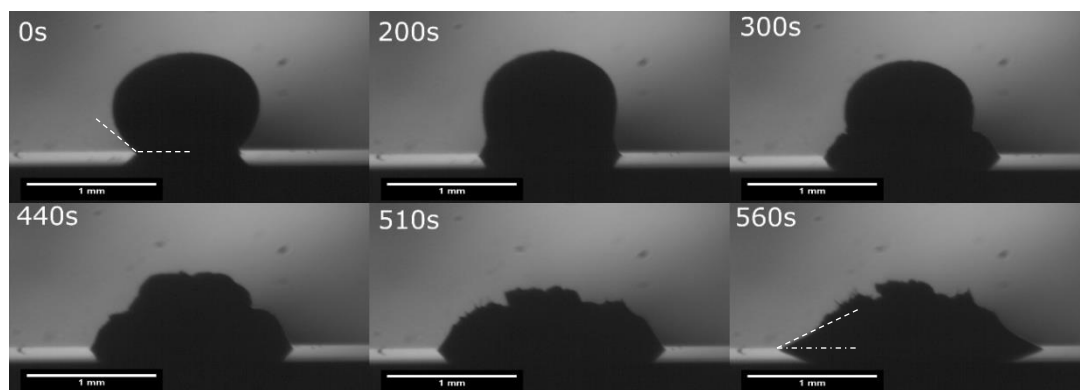


Figura 5-63. Evolución de la gota durante el ensayo de mojabilidad de NiCr con AlSiCu (las líneas discontinuas describen el ángulo de contacto)

Se observa que el ángulo reflejado por la curva de mojabilidad es el ángulo de contacto formado por la interfase de compuestos intermetálicos con el sustrato y no refleja el ángulo de contacto de Young (descrito en la sección 2.3.3). En este sistema el reactivo limitante es el aluminio de la fase líquida que se encuentra aislada del sustrato esta capa de intermetálicos. A medida que el líquido se va consumiendo en el avance de la gota, deja de observarse la forma esférica y se observa el perfil formado por la capa de alúmina residual y las agujas de Cr₃Al₂Si₅. Esta morfología muestra que la disolución del sustrato y subsecuente formación de compuestos intermetálicos es más rápida que el avance de la gota líquida sobre el sustrato.

Al final del ensayo de mojabilidad (entre las imágenes correspondientes a 510 y 560s) se observa la reducción del ángulo de contacto de equilibrio.

En este caso, al entrar en contacto el metal líquido con la superficie de la aleación, se adquiere rápidamente un ángulo de contacto inicial, que corresponde al ángulo de contacto intrínseco de aluminio puro en equilibrio metastable con NiCr. El proceso de mojado progresa con la formación de un cráter hasta la saturación del líquido con Cr y Ni, que a 800°C equivale a un 1.0 y 10 at.% en aluminio puro, respectivamente [192,193].

Si no se formaran compuestos intermetálicos, el proceso de mojabilidad pasaría a ser no disolutivo y la gota avanzaría rápidamente sobre la superficie del sustrato sin disolverlo y en la sección transversal se observaría esta transición.

La presencia de dos ángulos de contacto de equilibrio se podría explicar por la modificación de la tensión superficial σ_{lv} al cambiar la composición del líquido tras el consumo de silicio en la formación de las agujas.

En este sistema, sin embargo, una vez disuelto el sustrato, el níquel reacciona con el aluminio para formar una capa de la fase δ en la interfase gota-sustrato y el cromo disuelto reacciona con el silicio para formar las agujas de $\text{Cr}_3\text{Al}_2\text{Si}_5$ que crecen en el interior del líquido. La fase δ se encuentra en equilibrio con la fase ζ . Cerca de la interfase no es posible observar la fase ζ , pero a medida que aumenta la distancia desde el sustrato el tamaño de las partículas aumenta Figura 5-59. Paz y Puente et al. describen que el incremento de tamaño de partícula en función de la distancia de la interfase es debido a que la fase ζ precipita cerca de la superficie dando tiempo a crecer a medida que el frente de difusión penetra en el sustrato.

5.3.4 MECANISMO DE LA MOJABILIDAD Cr_3C_2 -NiCr-AISiCu

A partir de los resultados de mojabilidad del sistema Cr_3C_2 - NiCr simplificado al eliminar la fase cerámica, es posible describir de mojabilidad de los recubrimientos HVOF Cr_3C_2 -NiCr con la aleación de aluminio AISiCu.

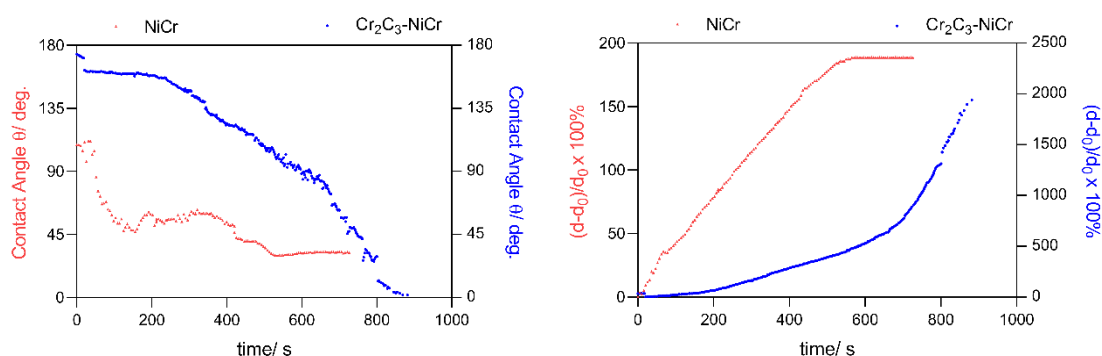


Figura 5-64. Evolución del ángulo de contacto (izquierda) y del radio de contacto (derecha) en función del tiempo en los ensayos de mojabilidad de Cr_3C_2 -NiCr con AISiCu.

La mojabilidad en ausencia de fase cerámica es más rápida que en el caso de los recubrimientos HVOF. En el gráfico de evolución del radio de contacto en función del

tiempo sorprenden los valores de radio normalizado por el alto valor que presentan (mayor a 1500%) puesto que indica que el radio de contacto evoluciona a valores casi 15 veces mayor que el radio de contacto inicial. En ausencia de fase cerámica este valor disminuye al 200%.

La difusión hacia el interior de la capa de HVOF es prácticamente despreciable respecto al avance de la gota. Los resultados experimentales apuntan a la presencia de una barrera de difusión ya que la capa de HVOF se observa prácticamente íntegra a lo largo de toda la gota, y sólo algunas partículas de Cr₃C₂ se observan en el interior de la gota. Parece razonable la disolución selectiva de níquel que se observaba en las muestras de NiCr sea observada también en la matriz metálica de la misma composición y que limite difusión de aluminio hacia el interior del recubrimiento por formación de una zona rica en cromo que actúe como barrera de difusión, pero este extremo no ha podido ser confirmado experimentalmente.

La fase cerámica del recubrimiento no reacciona con el aluminio, tal y como se ha mostrado en la Figura 5-48 y, por ello, la fase líquida va avanzando mediante un mecanismo de percolación por reacción con la fase metálica de la superficie entre las partículas cerámicas.

La velocidad de avance de la gota es mayor en el caso del sustrato de NiCr que en los recubrimientos HVOF. Mientras que la velocidad de avance en la muestra NiCr es constante e independiente del diámetro de la gota, la velocidad de avance en las muestras HVOF presenta una forma exponencial lo que implica que la velocidad en cada instante es función del radio de la misma.

5.4 COMPARACIÓN ENTRE HVOF Cr₂C₃-NiCr y WC-CoCr

En este apartado se compara el comportamiento frente aluminio fundido de los dos recubrimientos HVOF presentados más arriba. En la Figura 5-65 se comparan las curvas de mojabilidad para los dos tipos de recubrimientos a 800°C.

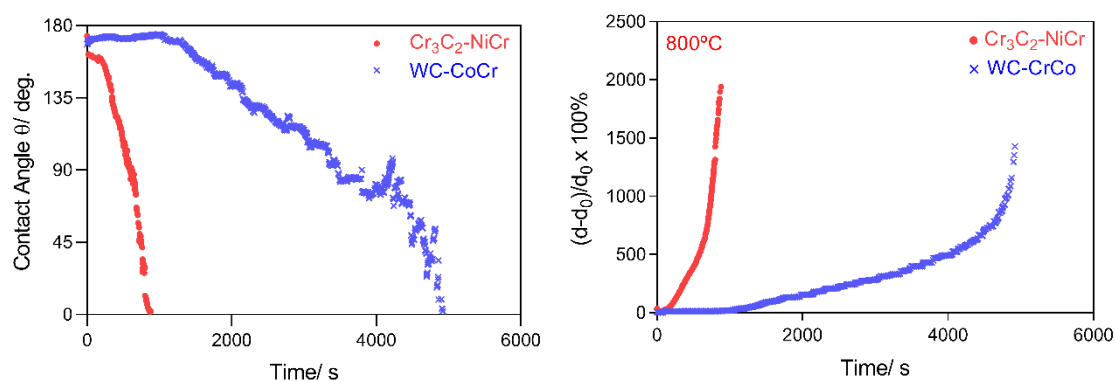


Figura 5-65. comparación de las curvas de mojabilidad de WC-CoCr y Cr₃C₂-NiCr a 800°C a. Ángulo de contacto b. Radio de contacto

La forma de las curvas de mojabilidad es equivalente para ambos recubrimientos lo que sugiere que el mecanismo es similar.

Se observa que la velocidad de avance de la gota es mayor para los sustratos $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ que para los sustratos WC-CoCr y que la longitud del radio final menor en las muestras WC-CoCr que en las muestras $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$. Este efecto se observa a cualquier temperatura.

Tal y como se ha descrito en los apartados anteriores, el mecanismo de mojabilidad de ambos recubrimientos procede mediante la disolución de la fase metálica en el interior de la gota. La principal diferencia en la velocidad de avance debe darse por la accesibilidad de fase metálica, que en el caso de los recubrimientos WC-CoCr el valor es del 14%, mientras que el porcentaje en el caso de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ es del 25%. Lo que explica la mayor velocidad de avance en los recubrimientos basados en níquel.

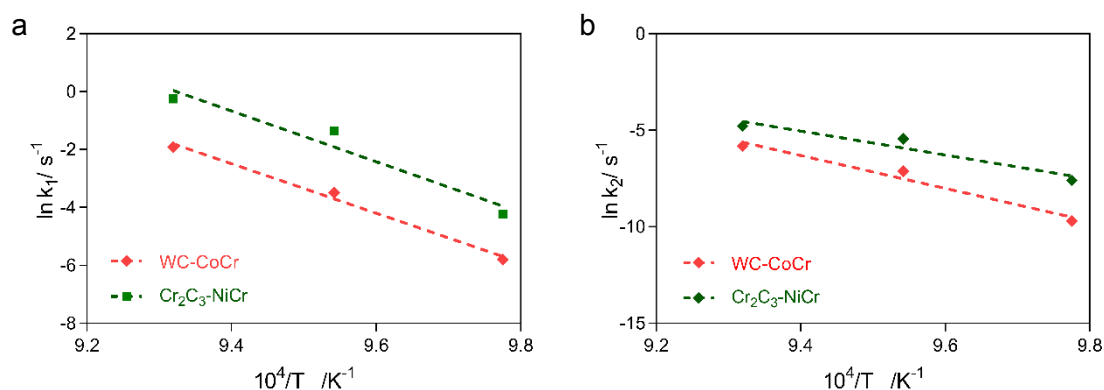


Figura 5-66. Comparación de las constantes de reacción k_1 y k_2 en los ensayos de mojabilidad de los diferentes recubrimientos HVOF

En la Tabla 5-18 se resumen las energías de activación obtenidas mediante los gráficos de Arrhenius para ambos recubrimientos:

Tabla 5-18. Energías de activación de los gráficos de Arrhenius

| | WC-CoCr | $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ |
|--|---------|-------------------------------------|
| $E_{a1} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | 710 | 727 |
| $E_{a2} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | 707 | 515 |

Se observa que ambas constantes son dependientes de la temperatura. Las energías de activación en la primera etapa son prácticamente iguales, mientras que en la segunda etapa la energía de activación es inferior en las muestras $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$.

Las muestras son muy parecidas. Ambos recubrimientos presentan fases cerámicas que no son mojadas por el aluminio fundido y fases metálicas compuestas por una mezcla de cromo con otro elemento metálico en proporciones parecidas.

Es de esperar que el diferente comportamiento observado en los ensayos de mojabilidad provenga de las diferencias entre ambas capas, que son principalmente el porcentaje de fase cerámica (75% frente 86% en WC-CoCr) y en la diferencia de comportamiento respecto la aleación AlSiCu del componente principal de la fase metálica (níquel, en $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ y cobalto en WC-CoCr).

5.5. CONCLUSIONES

En la Tabla 5-19 se resume la composición de los recubrimientos para facilitar la comparación.

Tabla 5-19. Composición de los recubrimientos

| | Fase discontinua | | Matriz metálica | |
|--------------------------------------|--------------------------------|-----|-----------------|--------|
| Cr ₃ C ₂ -NiCr | Cr ₃ C ₂ | 75% | Ni-Cr | 80-20% |
| WC-CoCr | WC | 86% | Co-Cr | 71-29% |

La sección transversal de las probetas tras los ensayos de mojabilidad de muestras WC-CoCr (muestra la separación de las partículas de carburo de tungsteno (Figura 5-67a) mientras que en el caso de las muestras de Cr₃C₂-NiCr, la capa de intermetálicos crece directamente encima del recubrimiento sin presentar una significativa separación entre partículas. (Figura 5-67b).

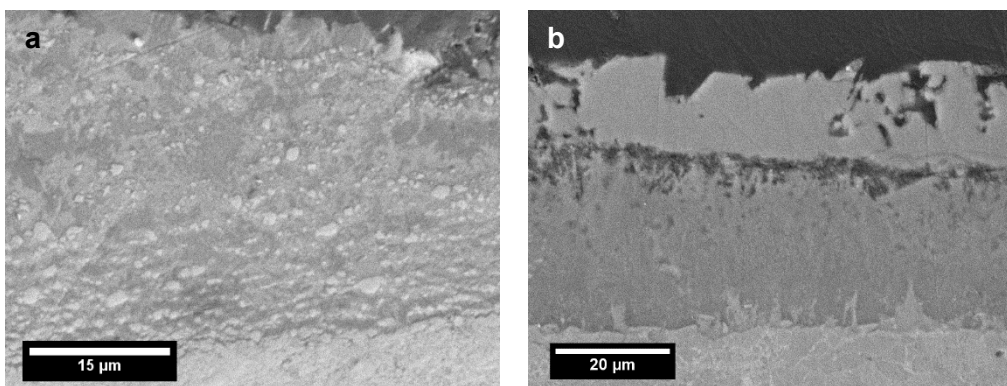


Figura 5-67. Sección transversal de las muestras después de los ensayos de mojabilidad a. WC-CoCr b. Cr₃C₂-NiCr

La principal diferencia entre ambos recubrimientos podría explicarse por la mejor mojabilidad de las partículas de WC con aluminio respecto a las de Cr₃C₂ debido a la formación del Co₆W₆C o bien a la descomposición térmica del carburo de tungsteno para dar C y W (ecuaciones 5-1 y 5-2) que reaccionarían con el aluminio para dar Al₁₂W que recubriría las partículas de carburo de tungsteno mejorando su mojabilidad.

5.5 CONCLUSIONES

Se ha analizado el mecanismo de mojabilidad de la aleación Al9Si3Cu sobre dos recubrimientos HVOF, WC-CoCr y Cr₃C₂-NiCr. Los resultados observados son equivalentes con algunas particularidades.

El mecanismo de avance determinado a partir de las curvas de mojabilidad es independiente de la temperatura y muestra una aceleración del avance de la gota a medida que ésta avanza sobre el sustrato. La forma de las curvas de mojabilidad, que es similar para ambos recubrimientos, no está descrita en la literatura.

La evolución del radio de contacto en función del tiempo se ajusta a una ecuación empírica, combinación lineal de una ecuación de primer grado con una ecuación exponencial, lo que implica que la velocidad en cada instante es función del radio de la gota.

Los ensayos de mojabilidad sobre el sistema NiCr en ausencia de fase cerámica muestran que el mecanismo de mojabilidad de la fase metálica es disolutivo con velocidad de disolución limitada por el proceso de transferencia de átomos del sólido al líquido en la interfase.

Los ensayos de mojabilidad sobre recubrimientos HVOF muestran la formación de múltiples compuestos intermetálicos en la superficie del recubrimiento o en la fase líquida y posteriormente depositados en la superficie. La composición de estos compuestos es dependiente de la composición de la gota y se generan simultáneamente por tipo y secuencialmente en el tiempo.

Todas las fases intermetálicas formadas en las diferentes condiciones de los ensayos de mojabilidad con los recubrimientos WC-CoCr, se basan en los compuestos $Al_{12}W$ (Al_5W) y Co_2Al_9 (Co_4Al_{13}) con los rangos extendidos en los diagramas ternarios con los distintos elementos presentes en la fase sólida. En el caso de los recubrimientos NiCr, la fase intermetálica generada principalmente es la Fase ζ aunque también se detectan algunos compuestos coherentes con las fases μ y δ .

Contrariamente a lo observado en los recubrimientos WC-CoCr, la difusión hacia el interior de la capa en los recubrimientos Cr_3C_2 -NiCr es prácticamente despreciable respecto al avance de la gota. Los resultados apuntan a la presencia de una barrera por la formación de una zona rica en cromo de manera equivalente a los resultados descritos para el sistema simplificado NiCr.

La principal diferencia entre ambos recubrimientos podría explicarse por la mejor mojabilidad de las partículas de WC con aluminio respecto a las de Cr_3C_2 debido a la formación del Co_6W_6C o bien a la descomposición térmica del carburo de tungsteno para dar C y W que reaccionarían con el aluminio para dar $Al_{12}W$ que recubriría las partículas de carburo de tungsteno mejorando su mojabilidad.

CAPÍTULO 6

MOJABILIDAD SOBRE RECUBRIMIENTOS *TiB₂/ TaN*

Los resultados de este capítulo han dado lugar a dos comunicaciones científicas: un póster con el título “*Wettability of DC-MS and HiPIMS TaN and TiB₂ coated AISI H13 steel by molten aluminum*” en la 16th International Conference on Reactive Sputter Deposition que tuvo lugar en Plzen del 4 al 6 de diciembre 2017 [202] y el artículo “*Evaluation of DC-MS and HiPIMS TiB₂ and TaN coatings for the protection of seteel against molten aluminum: an insight into the wetting mechanism*” publicado en *Surface and Coatings Technology* 375 (2019) 171-181 [203].

6. MOJABILIDAD SOBRE RECUBRIMIENTOS TiB₂/ TaN

El objetivo de este capítulo es la evaluación de los recubrimientos TaN y TiB₂ depositados mediante PVD DC-MS y HiPIMS para la protección de aceros en aluminio fundido. Los ensayos de mojabilidad se utilizaron para evaluar su efectividad, con especial énfasis en la influencia de la microestructura y el espesor de los recubrimientos.

6.1. INTRODUCCIÓN

La morfología de los materiales depositados por PVD es muy diferente a la de los obtenidos por pulvimetalurgia. Las condiciones de deposición del recubrimiento influyen en gran medida en su microestructura y a la existencia de posibles defectos, tales como poros, huecos, grietas y macro-partículas[111] .

Por lo general, la microestructura de los materiales depositados por *Direct Current Magnetron Sputtering* (DC-MS) presenta una morfología columnar, que está muy influenciada por los parámetros del proceso de deposición. En esta microestructura altamente orientada, los límites de grano pueden actuar como caminos preferentes en procesos de difusión [194] .

El proceso deposición por *High-Power impulse magnetron sputtering* (HiPIMS) es una técnica basada en *magnetron sputtering*, introducida comercialmente en los últimos años, en la que se aplican pulsos cortos de alta densidad de potencia al blanco. La alta densidad electrónica da como resultado un alto grado de ionización del material arrancado. En comparación con los recubrimientos generados por DC-MS PVD, los recubrimientos depositados mediante PVD HiPIMS dan como resultado microestructuras más densas, superficies más lisas y mayor adherencia al sustrato [194].

Los recubrimientos de PVD TaN y TiB₂ son interesantes comercialmente ya que presentan una alta dureza [195,196] y una alta resistencia térmica [197,198]. Los recubrimientos de TiB₂ se utilizan ampliamente en la industria como recubrimiento protector contra la adhesión de aluminio en procesos de mecanizado ya que no reaccionan con el aluminio [199]. Los recubrimientos de nitruro de tántalo han mostrado buenos resultados como barrera de difusión contra el cobre [200] o el aluminio [201]. Estas propiedades los hacen candidatos prometedores como recubrimientos protectores para moldes o matrices.

6.2 CONDICIONES DE DEPOSICIÓN

Las capas se han depositado mediante PVD no reactivo, en el caso de los recubrimientos de TiB₂ y con PVD reactivo en el caso de los recubrimientos de TaN. Ambos recubrimientos se han depositado mediante las técnicas de DC-MS y HiPIMS en procesos con un tiempo de deposición de dos horas. También se han recubierto dos lotes adicionales correspondientes a cada una de las técnicas de deposición de TiB₂ a

6.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

tiempos más largos para poder analizar el efecto del espesor de capa en los resultados de mojabilidad.

Los parámetros de deposición se muestran en la Tabla 6-1.

Tabla 6-1. Parámetros de deposición de los recubrimientos TaN y TiB₂ DC-MS y HiPIMS

| Recubrimiento | TaN | | TiB ₂ | |
|---------------------|---------------------|---------------------|------------------|--------|
| | DC-MS | HiPIMS | DC-MS | HiPIMS |
| Blanco | Ta | | TiB ₂ | |
| Bias/ V | 90 | 100 | 70 | 60 |
| Potencia/ W | 4000 | 4000 | 4400 | 4500 |
| Gas – Presión/ mbar | N ₂ /570 | N ₂ /600 | Ar/430 | Ar/380 |
| Frecuencia/ Hz | --- | 250 | --- | 1000 |
| Pulso/ μs | --- | 100 | --- | 200 |

6.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

Una de las principales características de los recubrimientos depositados por PVD es la presencia de tensiones intrínsecas después de la deposición, lo que influye directamente en su dureza. Es de esperar que durante el calentamiento y la etapa isotérmica a 800°C al que se somete las piezas en el ensayo de mojabilidad, algunas de estas tensiones sean eliminadas [204], por lo que se considera que las propiedades del recubrimiento después del tratamiento térmico son representativas de las condiciones experimentales a 800°C. Con el fin de evaluar los cambios en los recubrimientos durante los ensayos de mojabilidad, las fases cristalinas del sustrato y rugosidad se han estudiado antes y después del tratamiento térmico a 800°C durante dos horas.

6.3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DEL RECUBRIMIENTO

La Figura 6-1 muestra las imágenes de microscopía electrónica de las superficies de los recubrimientos antes (parte superior) y después del tratamiento térmico (parte inferior).

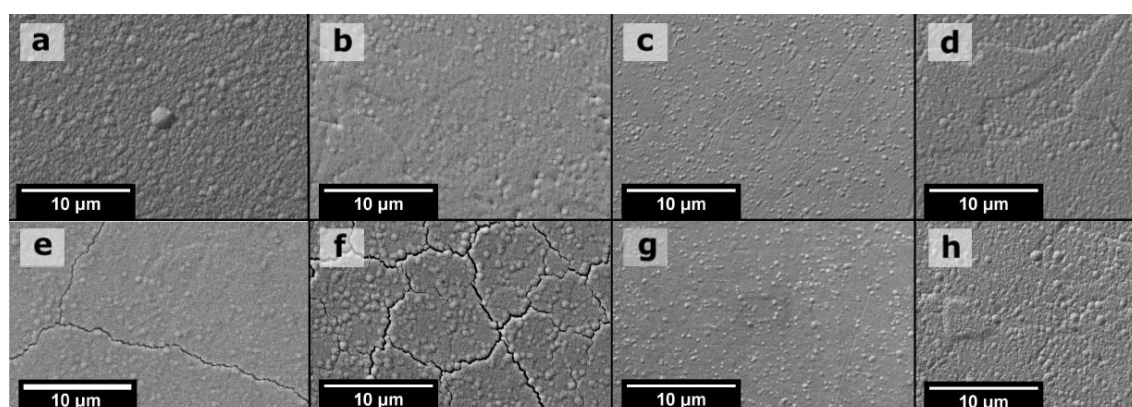


Figura 6-1. Imágenes SEM-SE de las superficies de los recubrimientos antes (arriba) y después del tratamiento térmico (abajo): (a, e) TiB₂ DC-MS, (b, f) TiB₂ HiPIMS, (c, g) TaN DC-MS y (d, h) TaN HiPIMS.

Durante el proceso de deposición de recubrimiento HiPIMS, se realiza un ataque inicial con plasma de argón. Este proceso revela los granos de acero, que son visibles a través del recubrimiento antes y después del tratamiento térmico a 800°C (Figura 6-1 (b, f) y (d, h)). Las Figura 6-1e y f muestran la generación de grietas en ambos recubrimientos TiB₂ después del tratamiento térmico. Esta microfractura tiene su origen durante la etapa de calentamiento, debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el recubrimiento TiB₂ [205] y el acero H13 y que se encuentra en un estado de tensión durante los ciclos térmicos lo que provoca la nucleación de grietas[206]. Las muestras recubiertas con TaN no presentan grietas ya que este compuesto presenta un coeficiente de expansión negativo por encima de 700°C [198]. La Figura 6-2 muestra el agrietamiento generalizado de la capa una vez se ha realizado el tratamiento térmico.

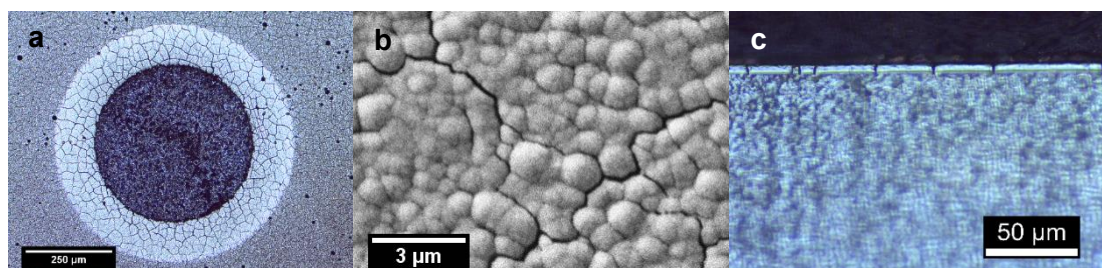


Figura 6-2. Muestra de TiB₂ HiPIMS (espesor 5.2μm) tras el tratamiento térmico. a. huella de la medida calotest. b. Detalle de la superficie. c. Sección transversal.

La imagen de la huella después de la medida calotest (a) permite determinar que las grietas alcanzan el sustrato ya que se observan en toda la huella hasta el interior, alcanzando el acero. Una inspección detallada de las imágenes muestra que el recorrido de las grietas siempre es intergranular, independientemente de la técnica de deposición (Figura 6-2.b). La sección transversal (c) confirma la presencia de grietas en canal a lo largo del recubrimiento sin presentar delaminación. Las grietas en forma de canal se generan a partir de las grietas superficiales si tanto el recubrimiento como el sustrato son relativamente duros y el recubrimiento es significativamente más rígido que el sustrato[207].

El espesor de los recubrimientos se ha determinado mediante la técnica calotest a velocidad de rotación fija con una bola de metal duro de 20 mm de diámetro y una suspensión de diamante 0.25 μm. La rugosidad de las muestras se ha determinado mediante Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM). La Figura 6-3 presenta la superficie de los distintos recubrimientos antes del tratamiento térmico analizada mediante AFM.

6.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

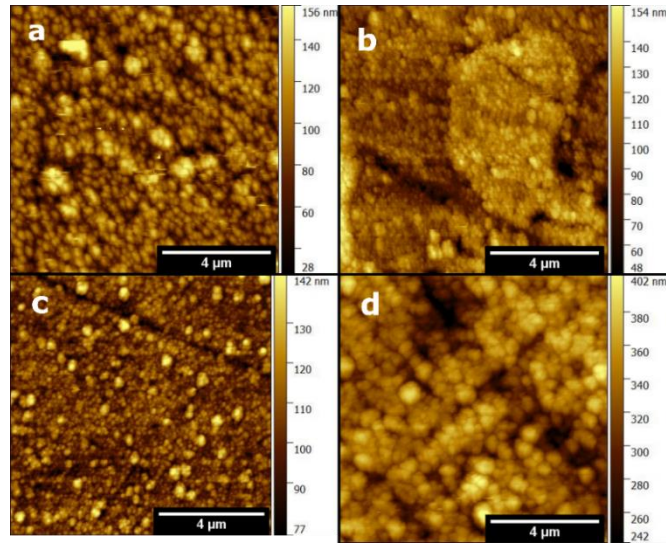


Figura 6-3. Imágenes AFM de los recubrimientos antes del tratamiento térmico. (a) TiB_2 DC-MS, (b) TiB_2 HiPIMS, (c) TaN DC-MS y (d) TaN HiPIMS.

La superficie de las muestras presenta una morfología granular, típica de los procesos de deposición por PVD. Se observa, sobretodo en la figura b, los granos de acero revelados por el ataque con argón, del mismo modo que se observaban por microscopía electrónica.

Los resultados de espesor de capa, rugosidad y resultados de las medidas de dureza por la técnica de nanoindentación se resumen en la Tabla 6-2 y se presentan en la Figura 6-4.

Tabla 6-2. Espesor de capa, rugosidad y propiedades mecánicas antes del tratamiento térmico a $800^{\circ}C$

| Recubrimiento | Técnica | Espesor/ μm | S_a / nm | H/ GPa | E/ GPa |
|---------------|---------|------------------|----------------|----------------|--------------|
| TiB_2 | HiPIMS | 2.46 ± 0.68 | 12.5 ± 2.1 | 28.1 ± 5.5 | 252 ± 19 |
| | | 5.16 ± 0.1 | 20.0 ± 1.1 | 30.2 ± 6.5 | 294 ± 32 |
| | | 5.60 ± 0.12 | 24.7 ± 0.5 | 32.4 ± 5.4 | 246 ± 40 |
| | DC-MS | 1.69 ± 0.24 | 12.0 ± 0.4 | 32.4 ± 5.4 | 274 ± 25 |
| | | 5.35 ± 0.11 | 18.3 ± 1.3 | 32.9 ± 4.0 | 276 ± 22 |
| TaN | HiPIMS | 2.22 ± 0.04 | 15.4 ± 3.7 | 31.6 ± 6.0 | 252 ± 30 |
| | DC-MS | 0.97 ± 0.03 | 8.1 ± 1.0 | 28.0 ± 2.9 | 218 ± 14 |

Los resultados de rugosidad y propiedades mecánicas representados en función del espesor de capa se muestran la Figura 6-4.

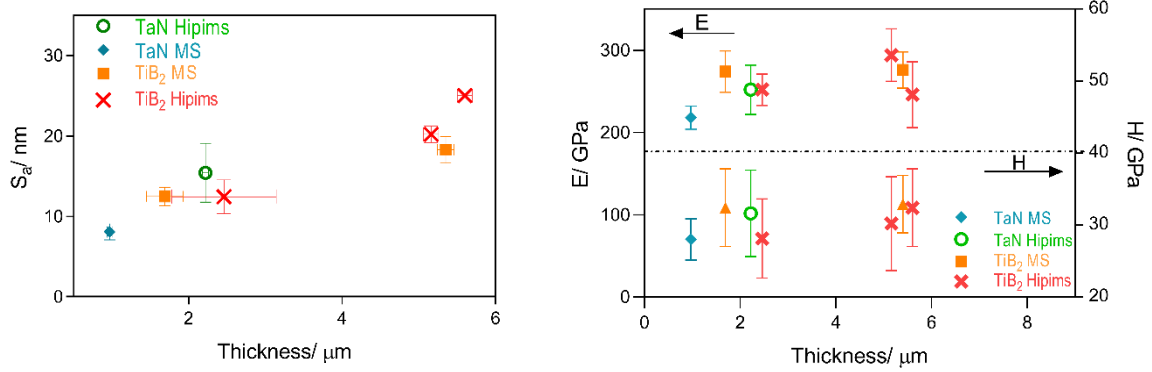


Figura 6-4. Relación entre la rugosidad, módulo de Young y dureza de en función del espesor de capa de los distintos recubrimientos.

Se observa una relación proporcional entre el espesor de capa y rugosidad de la superficie de los recubrimientos. La rugosidad de los recubrimientos TiB₂ HiPIMS es sólo ligeramente superior a la de los recubrimientos TiB₂ DC-MS. Un aumento de rugosidad se relaciona generalmente con una menor densidad de los recubrimientos, que es contrario a lo que se esperaría en recubrimientos depositados por HiPIMS [208].

Los valores obtenidos por nanoindentación muestran que la dureza es superior a 28 GPa para todas las muestras, lo que es coherente con la bibliografía [209]. No se observan diferencias significativas en la dureza o el módulo de Young entre las diferentes técnicas en los recubrimientos TiB₂. Los valores obtenidos para los recubrimientos TaN son ligeramente superiores en el caso de las capas recubiertas mediante HiPIMS.

6.3.2. MICROESTRUCTURA DE LOS RECUBRIMIENTOS

Se han analizado las fases cristalinas presentes en los distintos recubrimientos antes y después del tratamiento térmico mediante difracción de rayos X en geometría Bragg-Brentano. El desplazamiento de los picos ha sido determinado después del ajuste del perfil mediante el programa HighScore Plus de Panalytical.

A. RECUBRIMIENTOS TiB₂

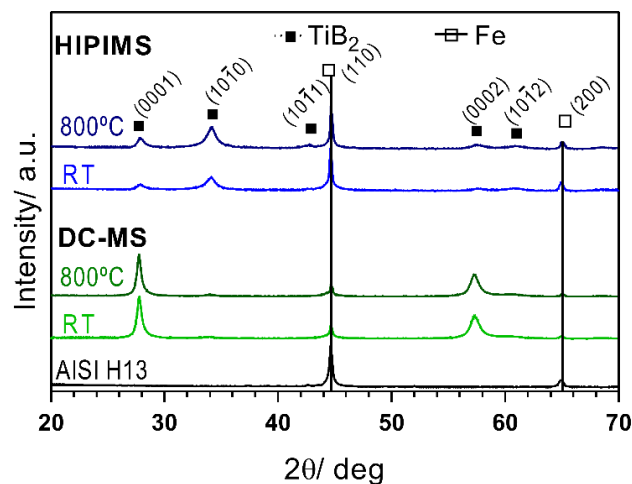


Figura 6-5. Difracción de Rayos X de los recubrimientos TiB₂ delgados antes y después del tratamiento térmico.

La orientación cristalográfica preferencial en recubrimientos de TiB_2 es altamente dependiente de la técnica de deposición, (0001) para el DC-MS y $(10\bar{1}0)$ para los recubrimientos HiPIMS. Después del tratamiento térmico, ni las fases cristalinas ni las orientaciones cristalográficas preferentes se modifican. En ambos casos, el coeficiente de textura es función del espesor de capa (Figura 6-6)

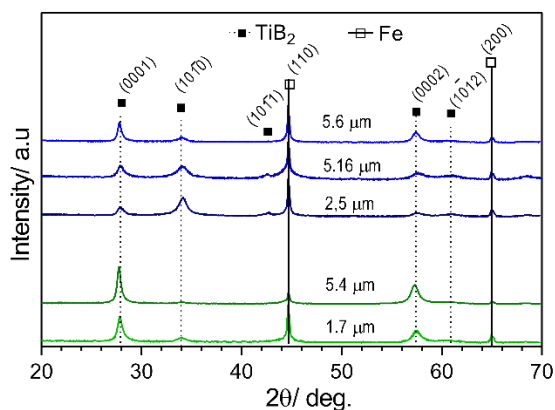


Figura 6-6. Difractogramas de los recubrimientos TiB_2 en función del espesor de capa

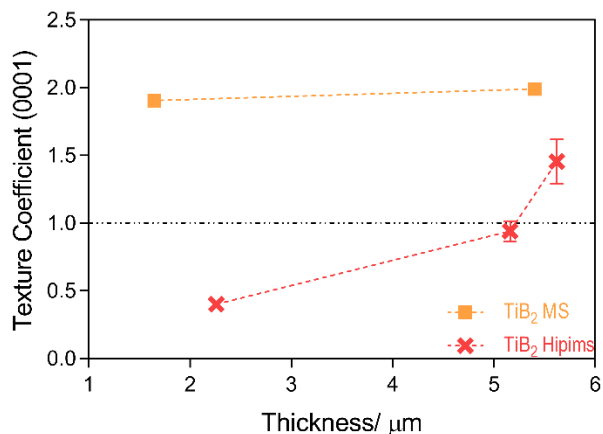


Figura 6-7. Evolución del coeficiente de textura (0001) en función del espesor del recubrimiento y de la técnica de deposición

La orientación de los recubrimientos es el resultado de una combinación de factores termodinámicos y cinéticos durante la deposición de la capa [210]. Los factores termodinámicos consideran la minimización de la energía total, que es la suma de la energía de superficie y la energía elástica (strain). Los factores cinéticos describen la diferencia de velocidad de crecimiento entre los distintos planos cristalinos [208].

En la Figura 6-7 se observa que la textura principal es la (0001) y el coeficiente de textura aumenta a medida que el espesor de capa aumenta hasta llegar al punto en que los recubrimientos de $5\mu\text{m}$ de espesor apenas muestran otra textura que no sea la (0001).

En el caso de las muestras HiPIMS, se observa un incremento en el coeficiente de textura (0001) en función del espesor de capa presentando un cambio en la textura preferente de $(10\bar{1}0)$ a (0001) a espesores de capa superiores a $5.2\mu\text{m}$, señalado en la Figura 6-7 con una línea horizontal. El plano de menor energía en TiB_2 es el plano basal (0001) y es la textura generalmente obtenida en recubrimientos PVD tanto, DC-MS [195,204,211] como HiPIMS [212,213]. La textura $(10\bar{1}0)$ es muy poco frecuente y se asocia con valores bajos de BIAS [208].

El cambio en la dirección preferente de cristalización está relacionada con un aumento de la energía del sistema. Cuando la energía para el crecimiento de la capa es baja, la movilidad adatómica es reducida y el tiempo de residencia de los adátomos será mayor en las superficies de baja difusividad (que son las de mayor energía), de manera que estos planos crecerán más rápido que otros y pasarán a ser la dirección preferente. Por el contrario, si la movilidad adatómica es alta, y suficiente para minimizar las energías

de superficie, los planos de menor energía se ven favorecidos y pasan a ser dirección preferente [208,212].

El cambio de orientación preferente en recubrimientos TiB₂ en función del espesor de capa no está descrito en la literatura, pero sí que lo está para recubrimientos (Ti,Al)N PVD [210]. La señal correspondiente al plano (0001), está desplazada en todos los difractogramas. El valor del parámetro de celda c puede determinarse a partir del ángulo θ mediante la ecuación de Bragg.

Un recubrimiento puede estar sometido a dos tipos de tensiones, las extrínsecas y las intrínsecas. Las tensiones intrínsecas provienen de las dislocaciones y otros defectos en el recubrimiento. Las tensiones extrínsecas provienen principalmente de la adhesión del sustrato con el recubrimiento. Se pueden inducir tensiones extrínsecas en un recubrimiento debido a la diferencia de coeficientes de expansión térmica entre el recubrimiento y el sustrato [214].

El espaciado interplanar de un material libre de tensiones producirá un patrón de difracción característico para ese material. En cambio, cuando el material se encuentra bajo tensión, se producen elongaciones y contracciones dentro de la red cristalina, que cambian el espaciado interplanar de los distintos (hkl) planos de red [214]. La determinación de la desviación respecto el espaciado en el material libre de tensiones refleja el estado de tensiones que presenta el material.

En la Figura 6-8 se muestra el valor del parámetro c en función del tipo de recubrimiento y del tratamiento térmico.

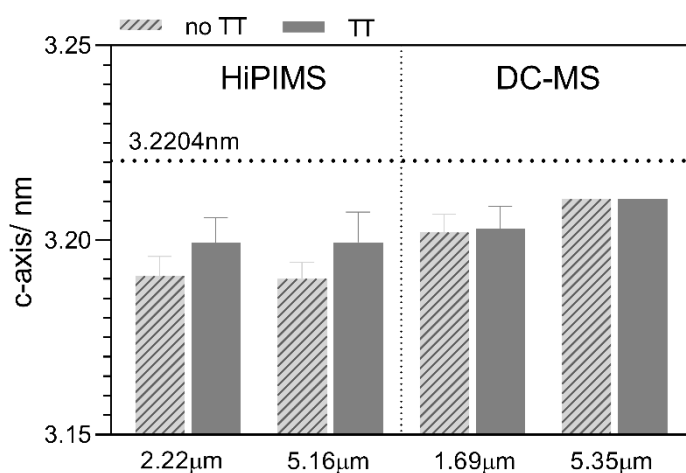


Figura 6-8. Parámetro de celda c en función de la técnica de deposición, espesor de capa y tratamiento térmico.

La constante de red en la dirección (0001), para TiB₂ monolítico es $c_0 = 0.3220$ [215] (indicada en la figura como línea horizontal). El valor obtenido para el parámetro c en todos los recubrimientos es inferior a este valor por lo que muestra que presentan tensiones de compresión independientemente de la técnica y del tratamiento térmico. Estas tensiones de compresión son la razón de la alta fragilidad y baja adhesión descrita a menudo en la bibliografía [197,216].

Las capas muestran un ligero desplazamiento a valores mayores de c tras el tratamiento térmico, lo que implica una liberación de energía, atribuible a la relajación térmica y a la generación de grietas. Las muestras HiPIMS liberan mayores tensiones que las muestras depositadas por DC-MS, lo que es coherente con la mayor densidad de grietas observadas en los recubrimientos HiPIMS.

A. RECUBRIMIENTOS TaN

Las fases presentes antes y después del tratamiento térmico se presentan en la Figura 6-9.

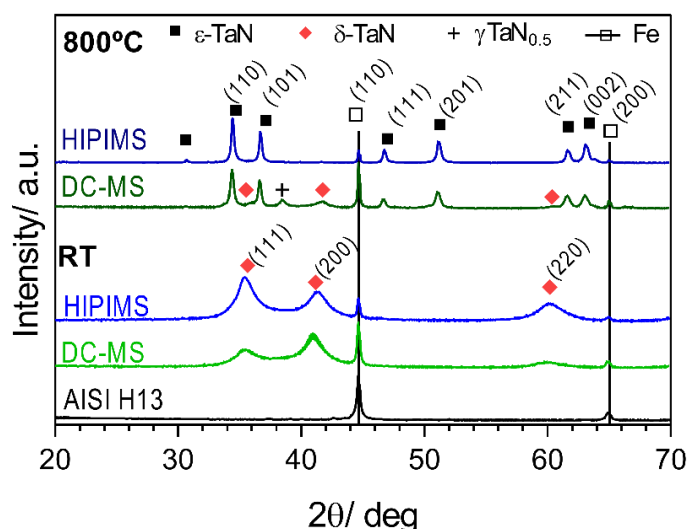


Figura 6-9. Difractogramas de las muestras recubiertas con TaN

La estructura cristalina de los nitruros de tántalo es muy compleja y presenta múltiples fases estables y metastables [217]. La estructura cristalina y la morfología de los recubrimientos de TaN obtenidos por PVD es muy sensible a la presión parcial de nitrógeno en el proceso de deposición [196,218] y es la transformación de fases es frecuente después de tratamiento térmicos de los recubrimientos [217].

Ambos recubrimientos TaN muestran una fase cúbica δ -TaN después de la deposición. Sin embargo, muestran diferente orientación preferencial, (111) para HiPIMS y (200) para DC-MS. El ensanchamiento de los picos observado sugiere que los recubrimientos presentan estructura nanocrystalina. Se observa una transformación de fase desde δ -TaN cúbico a ϵ -TaN hexagonal después del tratamiento a alta temperatura, que en el caso de las muestras DC-MS no es completa.

Los coeficientes de textura de los recubrimientos TaN calculados por el método de Harris se resumen en la Tabla 6-3.

Tabla 6-3. Estructura cristalina y coeficientes de textura de los diferentes recubrimientos TaN

| Técnica deposición | Tratamiento térmico | Coeficiente de textura | |
|--------------------|---------------------|------------------------------|--------------------------------|
| | | δ -TaN (111):(200) | ϵ -TaN (110):(101) |
| DC-MS | --- | 0.4 : 1.6 | --- |
| | 800°C 2h | --- | 1.2 : 0.8 |

| | | | |
|--------|----------|-----------|-----------|
| HiPIMS | --- | 1.1 : 0.9 | --- |
| | 800°C 2h | --- | 1.1 : 0.9 |

6.4 ESTUDIOS DE MOJABILIDAD

El comportamiento de los diferentes recubrimientos frente el ataque de aluminio fundido se analizó mediante la evolución del ángulo de contacto y del radio de contacto en función del tiempo en ensayos de mojabilidad (Figura 6-10). El prototipo empleado para la obtención de estos resultados es la versión v.3.3 descrita en el capítulo 3. Los ensayos de mojabilidad se han realizado a 800°C durante dos horas con una rampa de calentamiento de 30°/min.

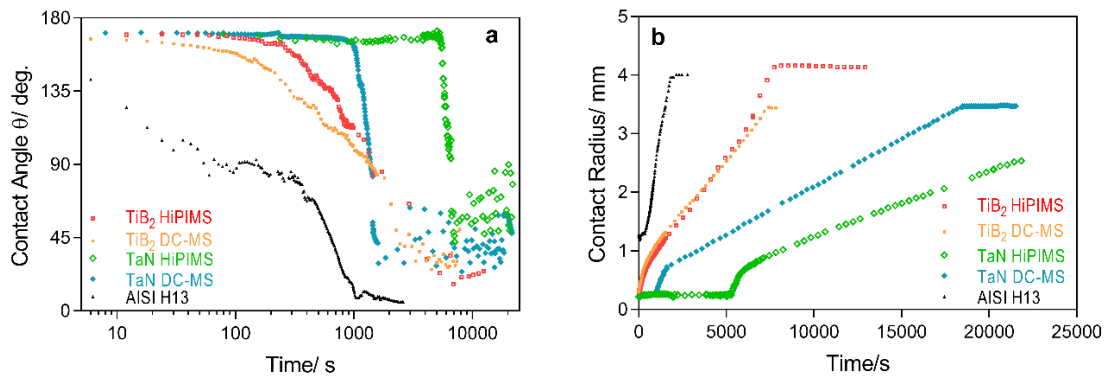


Figura 6-10. (a) Ángulo de contacto θ en función del tiempo para los experimentos realizados en las muestras recubiertas a 800°C (eje de tiempo en escala logarítmica), y (b) evolución del radio de contacto de las muestras recubiertas (eje de tiempo en escala lineal).

Al inicio del experimento, se observa un ángulo de contacto alto (no mojabilidad) alrededor de 165° para las muestras recubiertas. El ángulo de contacto a 800°C entre los sustratos de acero y el aluminio fundido es de 90°. El proceso de mojado empieza antes de que se alcance la temperatura de trabajo y se observa media esfera de aluminio, en lugar de la esfera completa observada para las muestras recubiertas.

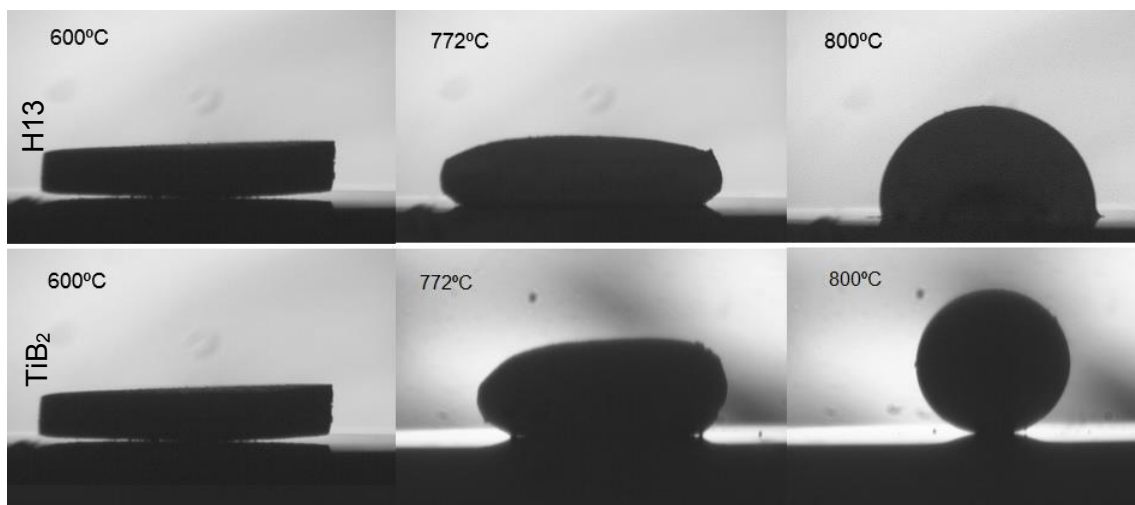


Figura 6-11. Evolución inicial del fragmento de aluminio en función de la temperatura para muestras no recubiertas (arriba) y recubiertas con TiB₂ (abajo)

Las muestras recubiertas muestran una meseta inicial en la que el ángulo de contacto es constante. Esta meseta, que también se observa en la evolución de radio de contacto, tiene una duración inferior a algunos cientos de segundos para las muestras recubiertas de TiB_2 y es mucho más largo (mayor a varios miles de segundos) para las muestras de TaN. Esta primera etapa no se observa en las muestras de acero.

Una vez que se forma la gota, se observa una disminución continua del ángulo de contacto en función del tiempo para todas las muestras. El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de mojado es cercano a los 15 minutos, en el caso de las muestras de acero sin recubrir y de unos 100 minutos, para las muestras recubiertas con TaN HiPIMS. Estos valores están dentro de los valores típicos de velocidad de mojado en ensayos de mojabilidad reactiva (entre 10^2 y 10^5 s) tal y como describen Asthana et al. [219].

La disminución en el ángulo de contacto para las muestras de acero es continua, especialmente en la fase final del ensayo y mucho más rápido que para las muestras recubiertas. Las muestras no recubiertas muestran una excelente mojabilidad ya que el ángulo de contacto final tiende a cero (Figura 6-12).

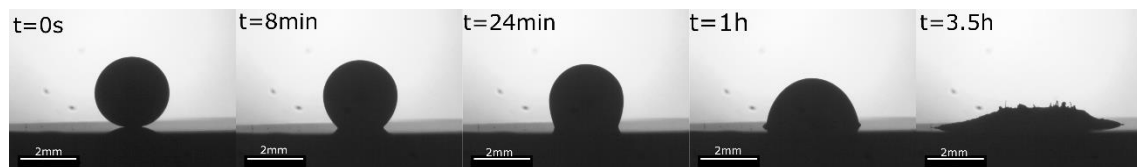


Figura 6-12. Evolución de la gota de aluminio en función del tiempo para muestras recubiertas con TaN

Los ángulos determinados en la etapa final presentan una alta dispersión para las muestras recubiertas, principalmente debido a las grandes diferencias observadas entre los ángulos de contacto izquierdo y derecho. Esto se debe al engrosamiento del frente de avance (y al bloqueo de la triple línea) que da lugar a una alta asimetría de la gota y un valor distorsionado de los ángulos medidos.

Todas las muestras recubiertas muestran una evolución continua del radio de contacto y se alcanza un tramo lineal después de un período transitorio. La difusión en mojabilidad reactiva ha sido ampliamente estudiada [219]. La relación lineal entre el radio de contacto y el tiempo es típico para la reacción controlada por difusión y muestra que la velocidad de reacción y la velocidad de triple línea son constantes con el tiempo [79]. Este proceso puede ser descrito por la ecuación 6-1,

$$R - R_0 = Kt \quad 6-1$$

donde R_0 es el radio de contacto en el inicio de la etapa lineal, R el radio de contacto en función del tiempo t y K , la pendiente de la curva en la fase lineal.

La velocidad de avance de la gota K para los diferentes recubrimientos y espesores se muestra en la Figura 6-13.

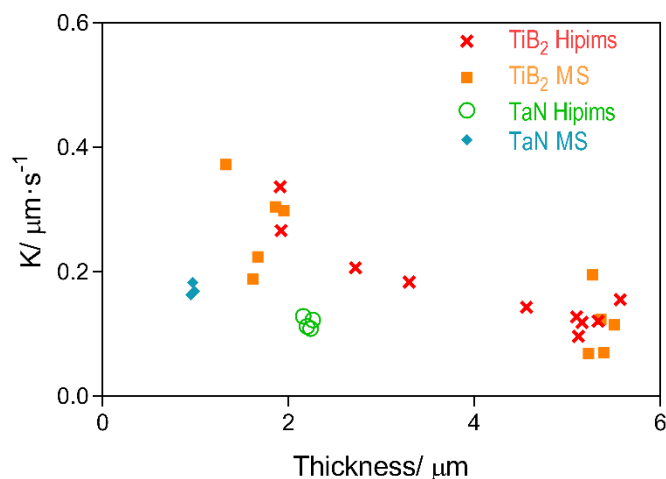


Figura 6-13. Relación entre la velocidad de avance y el espesor de capa

Las muestras recubiertas presentan una velocidad de avance entre 0.10 y 0.40 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. La velocidad de avance en las muestras de acero es entre 15 y 50 veces más rápido (4.8 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). Esta diferencia muestra que la presencia del recubrimiento interfiere en el avance del ángulo de contacto, y por lo tanto en la mojabilidad de las muestras.

Las velocidades de avance son reproducibles para muestras recubiertas con TaN, lo que muestra que el avance de aluminio fundido en muestras recubiertas sigue un mecanismo reproducible. El aluminio se propaga más rápido en sobre la muestra TaN DC-MS (0.17 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) que sobre TaN HiPIMS (0.12 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). TaN HiPIMS es el recubrimiento que presenta una mayor resistencia al ataque de aluminio fundido de todas las muestras ensayadas.

No se observa una diferencia apreciable entre las dos muestras de TiB₂.

La variabilidad de los resultados en recubrimientos de TiB₂ confirma que la presencia de grietas modifica la velocidad de avance mediante la adición de caminos rápidos donde la triple línea avanza. Este efecto es especialmente en el final de las curvas de mojabilidad visible en las capas depositadas por HiPIMS de espesor delgado, en que se observa una aceleración del avance de la gota, que se observa como una segunda pendiente (Figura 6-10b).

La mojabilidad de los recubrimientos TaN muestra también una correlación de la velocidad de avance de la observada con el espesor, aunque no es posible determinar la influencia de la técnica de deposición sin análisis adicionales. Los resultados muestran que la velocidad de avance es menor para TaN que para TiB₂.

6.4.1. CARACTERIZACIÓN DESPUÉS DE LOS ENSAYOS DE MOJABILIDAD

La superficie (Figura 6-14) y las secciones transversales (Figura 6-16) de las muestras después de las pruebas de mojabilidad han sido analizadas mediante microscopía electrónica.

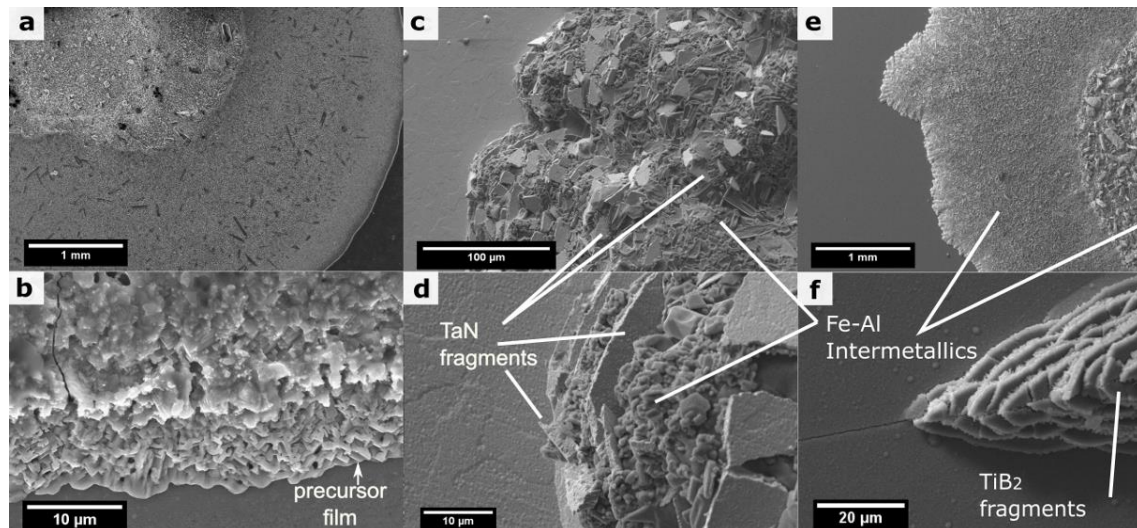


Figura 6-14. Imagen de electrones secundarios de la superficie de la gota después de los ensayos de mojabilidad y detalle del frente de avance (a-b) H13, (c-d) TaN HiPIMS, and (e-f) TiB₂ DC-MS

La Figura 6-14a, c y e muestra la mojabilidad del aluminio sobre acero, TaN HiPIMS y TiB₂ DC-MS, respectivamente. Las figuras a y c muestran una gota inicialmente concéntrica, que se mantiene casi circular hasta el fin del ensayo. El frente de avance (Figura 6-14b) es liso. La Figura 6-14e también muestra una evolución inicialmente concéntrica de la gota (círculo interior), pero que se distorsiona al acabar el ensayo (círculo exterior). Este fenómeno se define como “roughening” de la triple línea. En los ensayos de mojabilidad reactiva con formación de compuestos, el régimen reactivo de mojabilidad puede ir seguido de un régimen de rugosidad cinética, caracterizado por el crecimiento de una fase sólida en la región de la línea de contacto que genera una rugosidad en la triple línea que, de otro modo, sería lisa. Este efecto no se observa en sistemas puramente disolutivos (no reactivos) [220].

Dentro de este círculo interior, se observan cristales grandes, de unos 400μm de longitud; en el círculo exterior, los cristales presentan una morfología acicular. El análisis EDX (Tabla 6-4) muestra que cristales gruesos son principalmente la fase intermetálica (Fe,Cr)₂Al_{5,6}. Sin embargo, la composición de algunos de los cristales también coincide con el intermetálico (Fe,Cr)₄Al₁₃ determinado por la relación Al / Fe. Los cristales más finos son una mezcla de ambos compuestos intermetálicos, así como el compuesto (Fe,Cr)Al₂.

Las Figura 6-14b, d y f muestra una imagen a más aumentos de los frentes de avance. En el caso del acero, se observa una película de precursor en la triple línea. En el caso de las muestras recubiertas, se observan fragmentos de los recubrimientos separados por compuestos Fe-Al intermetálicos en la superficie del frente de avance. En las muestras recubiertas no se observa la presencia de una película de precursor ni se detecta aluminio sobre la superficie de los fragmentos.

En la Figura 6-14.f es posible observar como las grietas del recubrimiento determinan las direcciones de avance, lo que explica la distorsión de la triple línea observado en la Figura 6-14.e. En ausencia de grietas, como en muestras TaN recubiertas, el recubrimiento se rompe de forma concéntrica. En ambos casos, es posible observar

como el recubrimiento se inclina antes de romper por el aumento de volumen del sustrato.

Los fragmentos de capa que se generan por fractura del recubrimiento permiten observar la microestructura de la sección transversal. La morfología es coherente con una fractura frágil con propagación de las grietas a través de los granos columnares [221].

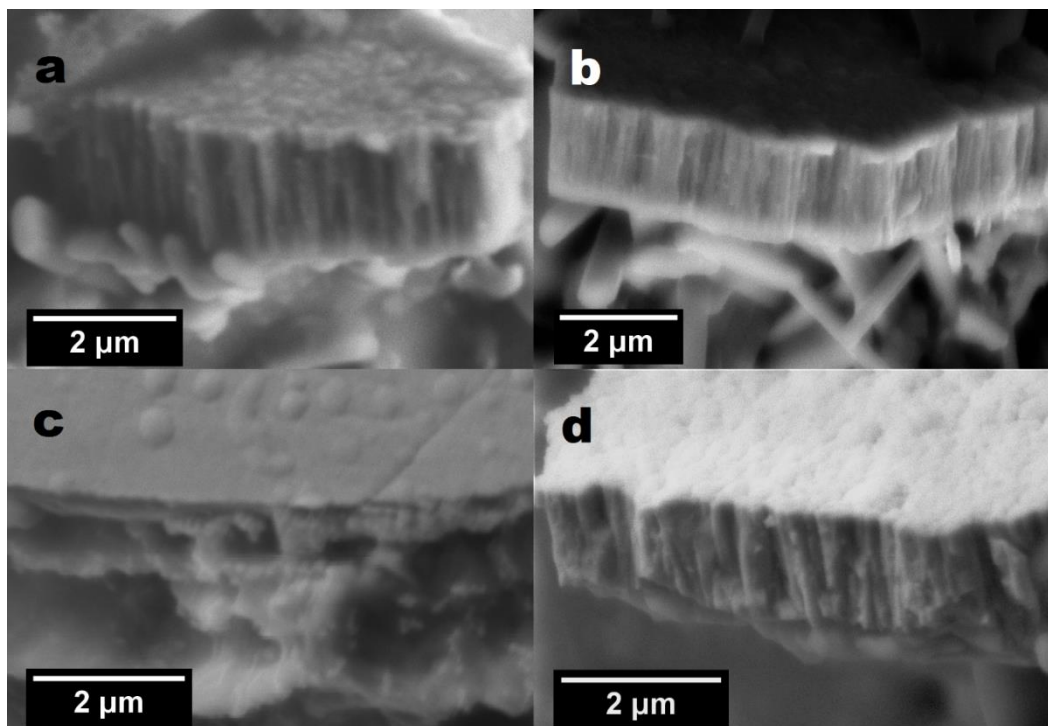


Figura 6-15. Imágenes SEM-SE de las secciones transversales de los fragmentos observados tras el ensayo de mojabilidad (a) TiB_2 DC-MS, (b) TiB_2 HiPIMS, (c) TaN DC-MS y (d) TaN HiPIMS.

Las imágenes de la Figura 6-15 muestran una microestructura altamente columnar en ambos recubrimientos de TiB_2 y TaN HiPIMS. Aunque se esperaba que los recubrimientos HiPIMS mostrarían una microestructura menos columnar que los recubrimientos DC-MS, la inspección visual de las secciones transversales de los recubrimientos no muestra diferencias sustanciales entre los recubrimientos en función de la técnica de deposición.

Las secciones transversales de las muestras con y sin recubrimiento después de la reacción se han analizado mediante microscopía electrónica de barrido (Figura 6-16a, b, d, y f) y microscopía óptica (Figura 6-16c).

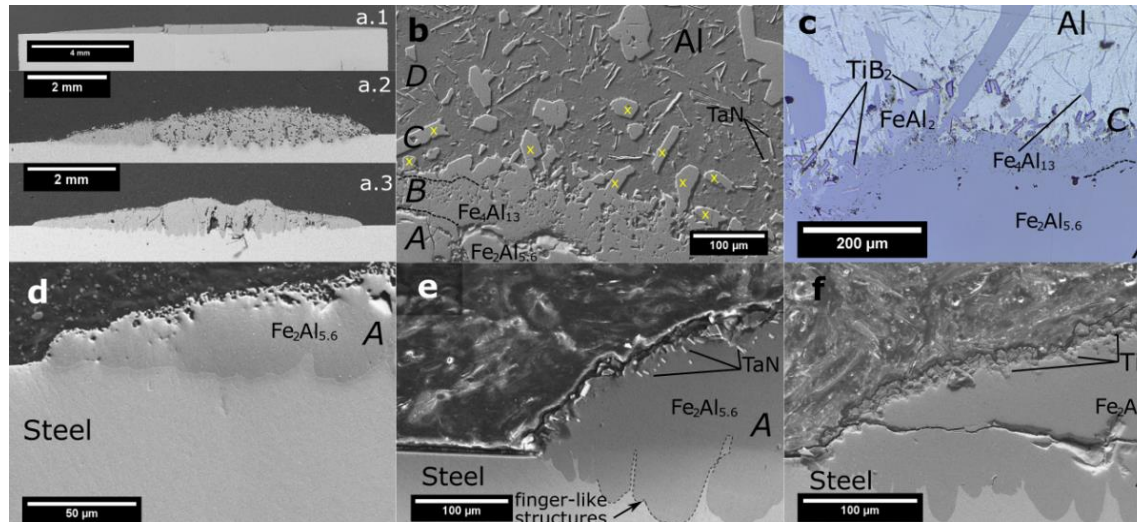


Figura 6-16. Secciones transversales de la gota y detalle del frente de avance para H13 (a.1, d), TaN HiPIMS (a.2, e) y TiB₂ DC-MS (a.3, f). b) Detalle de la interfase sustrato – aluminio de una muestra recubierta con TaN HiPIMS c) Imagen de microscopio óptico de la interfase sustrato- aluminio de una muestra recubierta con TiB₂ DC-MS.

Las Figura 6-16a.1-3 muestran las secciones transversales de las probetas después de las pruebas de mojabilidad. En las tres muestras, el aluminio fundido se ha consumido en la reacción y solo se observa una capa continua de compuestos intermetálicos (A) sobre el sustrato de acero. La interfase entre el acero y la fase intermetálica no es plana sino que se infiltra hacia el interior del sustrato metálico presentando una morfología “finger-like” debido a la disolución del acero dentro del aluminio fundido. Las muestras recubiertas muestran fragmentos del recubrimiento incorporado en esta fase intermetálica (e-f) o dentro de la gota de aluminio (b-c). La composición de las fases A, B, C y D se resumen en la Tabla 6-4.

La fase continua A es el intermetálico Fe₂Al_{5,6} con un pequeño contenido de cromo. La fase porosa B es la fase intermetálica (Fe,Cr)₄Al₁₃ que se encuentra entre la fase de A y la gota de aluminio. La fase C son los prismas observados en la gota de aluminio (Figura 6-16b y c) que se componen principalmente de la fase intermetálica (Fe,Cr)₂Al_{5,6}. La fase D es la fase líquida solidificada con composición eutéctica Al-Fe₄Al₁₃.

La fase intermetálica cristaliza con morfología acicular y la matriz está compuesta principalmente por aluminio con elementos minoritarios como Cr, Mo y V, y en el caso de muestras TiB₂ recubiertas, también de titanio. Estos componentes de acero, que se disuelven a la misma velocidad que el hierro en el aluminio [222], se detectan incorporados en las fases intermetálicas [223] o permanecen en la fase líquida sin reaccionar. Una vez el ensayo ha finalizado estos elementos se detectan en la fase líquida solidificada en concentraciones más altas a las inicialmente presentes en el acero.

Tabla 6-4. Resumen de los compuestos intermetálicos detectados en la interfase (Figura 6-16(b-f)) y la superficie (Figura 6-14(e)) de la gota. Las composiciones en **negrita** muestran el compuesto principal

| POSICIÓN | Elemento at.% | Al | Cr | Fe | Al/(Fe,Cr) ratio | Fase Intermetálica |
|------------------------|------------------|------|-------|------|---------------------|--|
| Sección transversal | A | 73.0 | < 0.5 | 26.6 | 2.7 | (Fe,Cr) ₂ Al _{5.6} |
| | B | 76.3 | < 0.5 | 23.4 | 3.2 | (Fe,Cr) ₄ Al ₁₃ |
| | C | 74.0 | 2.9 | 26.0 | 2.6 | (Fe,Cr) ₂ Al _{5.6} |
| | | 75.9 | < 0.5 | 23.9 | 3.3 | (Fe,Cr) ₄ Al ₁₃ |
| | | 67.3 | 2.1 | 32.8 | 1.9 | (Fe,Cr)Al ₂ |
| | D | 76.3 | < 0.5 | 22.9 | 3.2 | (Fe,Cr) ₄ Al ₁₃ |
| D (matriz) | 86.5 | | | | Al (Cr,Mo,V,Ti) | |
| Superficie | Gruesos | 73.3 | < 0.5 | 26.3 | 2.8 | (Fe,Cr) ₂ Al _{5.6} |
| | | 77.0 | < 0.5 | 22.5 | 3.4 | (Fe,Cr) ₄ Al ₁₃ |
| | Finos | 65.7 | 1.7 | 32.6 | 1.9 | (Fe,Cr)Al ₂ |
| | | 73.2 | 1.9 | 24.2 | 2.8 | (Fe,Cr) ₂ Al _{5.6} |
| | | 76.3 | 0.8 | 22.9 | 3.2 | (Fe,Cr) ₄ Al ₁₃ |

La identificación de las fases generadas después de las pruebas de mojabilidad se ha realizado mediante difracción de rayos X y los resultados se muestran en la Figura 6-17.

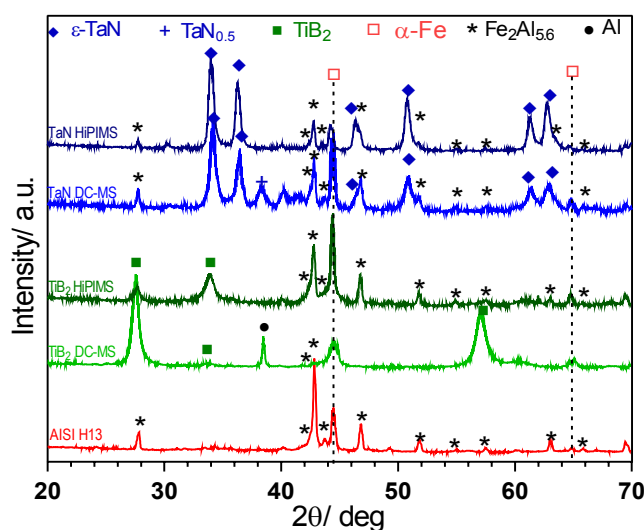


Figura 6-17. Difractogramas de las muestras después de los ensayos de mojabilidad a 800°C

Todas las muestras muestran la presencia de la fase intermetálica rica en aluminio Fe₂Al_{5.6} con una fuerte orientación (221) a 43° y un pequeño desplazamiento a ángulos superiores. Esto concuerda con los resultados reportados por Palm [223] que los compuestos intermetálicos ricos en aluminio presentan hasta un 6.4% de solubilidad para el cromo sin afectar a las estructuras de las fases y solo alterar ligeramente las constantes de red como se observa en los difractogramas (Figura 6-17). La fase intermetálica Fe₄Al₁₃ presenta sus picos principales a 43.02, 43.15, 44.85 y 44.30, que aparecen bajo las señales correspondientes a la orientación (221) del compuesto Fe₂Al_{5.6} y (001) de hierro, lo que dificulta la identificación de esta fase minoritaria.

Las distintas fases cristalinas observadas en las muestras sin tratar, después de un tratamiento térmico a 800°C y después de los ensayos de mojabilidad se resumen en la Tabla 6-5.

Tabla 6-5. Resumen de las fases cristalinas observadas en las muestras antes y después de los ensayos de mojabilidad

| Muestra | RT | 800°C | 800°C + Al 99,998% |
|-------------------------|---------------------------------|---|---|
| H13 | α -Fe | α -Fe | α -Fe + Fe ₂ Al _{5,6} |
| TiB ₂ DC-MS | TiB ₂ + α -Fe | TiB ₂ + α -Fe | TiB ₂ + Fe ₂ Al _{5,6} + α -Fe |
| TiB ₂ HiPIMS | TiB ₂ + α -Fe | TiB ₂ + α -Fe | TiB ₂ + Fe ₂ Al _{5,6} + α -Fe |
| TaN DC-MS | δ -TaN + α -Fe | ϵ -TaN + TaN _{0,5} + α -Fe | ϵ -TaN + TaN _{0,5} + Fe ₂ Al _{5,6} + α -Fe |
| TaN HiPIMS | δ -TaN + α -Fe | ϵ -TaN + α -Fe | ϵ -TaN + Fe ₂ Al _{5,6} + α -Fe |

Los mecanismos observados y morfología fueron los mismos que los observados por procesos de inmersión [224,225], validando estas pruebas de mojabilidad. Los resultados de EDX de las diferentes fases observadas en las secciones transversales muestran que todas las muestras generan las mismas fases, independientemente de si estaban recubiertas o no.

6.5 DISCUSIÓN

6.5.1. SUSTRATOS NO RECUBIERTOS

Los resultados obtenidos sobre acero H13 son similares a los reportados por Lin et al. pero mucho más lentos que los descritos para aceros libres de óxido [226].

El avance de la gota sobre un metal oxidado progresa necesariamente, después de la disolución de la capa de óxido intermedio (si el sustrato presenta mejor mojabilidad que la superficie original) o por la formación de un compuesto con una mejor capacidad de mojado en la interfase [67]. En el caso de la mojabilidad de aluminio fundido en aceros, la triple línea avanza después de la formación de compuestos de Fe-Al intermetálicas mediante un modelo de mojabilidad por producto de reacción con velocidad controlada por el proceso de disolución. En este modelo, la mojabilidad está determinada por la difusión de los reactivos a la línea de triple para formar el nuevo compuesto [74], que se observa como una película de precursor (Figura 6-14b).

6.5.2. MUESTRAS RECUBIERTAS

No se han encontrado en la literatura estudios sobre la mojabilidad de aluminio sobre TaN monolítico. Sin embargo, las curvas de mojabilidad para las muestras TaN y TiB₂ recubiertas sugirieron mecanismos análogos. Por ello, los resultados para muestras recubiertas TaN serán discutidos bajo las mismas suposiciones.

El ángulo de contacto de TaN con aluminio fundido no está descrito en la bibliografía. Sin embargo, se esperarían ángulos de contacto inferiores a 90° para la mojabilidad de los recubrimientos TaN con aluminio fundido, ya que está descrito que los metales líquidos mojan los nitruros de metales de transición [62].

El aluminio fundido moja el diboruro de titanio [102]. Sin embargo, los resultados publicados son muy dependientes de la calidad del sustrato sinterizado [103] y de las condiciones experimentales [103,108,227].

En condiciones experimentales similares como las empleadas en esta tesis, Xi et al. [108] describen un ángulo de contacto constante entre aluminio fundido y TiB₂ sinterizado a temperaturas por debajo de 1000°C. En ensayos con purificación capilar, describen la evolución del ángulo de contacto hasta 77° después de dos horas de prueba isotérmica a causa de la penetración de aluminio líquido en el sustrato a través de los poros y los límites de grano.

Weirauch et al [103] analizaron el efecto de los aditivos de sinterización y la densidad de sustratos de TiB₂, y describen mojabilidad completa después de 17 horas a 1025°C. Sólo las muestras que preparadas con dopantes metálicos (5,5% de Ni, 4% de otros elementos) mostraron evolución del ángulo de contacto a temperaturas más bajas.

Todas las pruebas de mojabilidad sobre sustratos recubiertos mostraron que, en las condiciones experimentales utilizadas en esta tesis, el aluminio fundido inicialmente no moja la superficie de los recubrimientos. Después de una meseta inicial, la difusión de aluminio se activa, y la gota avanza más rápido y a temperaturas inferiores que los descritos para sustratos sinterizados (Figura 6-10).

Adicionalmente, la morfología y composición de las muestras con y sin recubrimiento después de las pruebas de mojabilidad muestran muchas similitudes, lo que confirma que el principal mecanismo de mojado es la reacción del aluminio con el sustrato de acero para formar compuestos intermetálicos.

Por estas razones, se concluye que el mecanismo implicado en la mojabilidad a 800°C de muestras de acero recubiertas por PVD debe ser diferente que los mecanismos de mojabilidad descritos para sustratos de TiB₂ monolíticos con aluminio fundido.

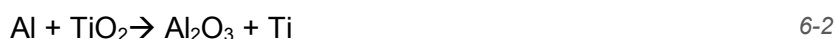
6.5.3. ÁNGULO DE CONTACTO INICIAL

Todas las pruebas de mojabilidad sobre muestras recubiertas comenzaron con una condición de no mojabilidad a 800°C. Este alto ángulo de contacto podría ser el efecto de una capa de óxido de aluminio en la gota de aluminio fundido y / o por una capa de óxido sobre la superficie del recubrimiento.

El efecto de la capa de óxido de aluminio en la superficie de la gota en experimentos de gota sésil está ampliamente descrito [228] y es una de las razones de la gran dispersión en ángulos de contacto experimentales para los sistemas aluminio fundido – sustrato cerámico. Esto puede ser evitado mediante el trabajo a temperaturas superiores a 877°C [108,109], donde la reacción entre el aluminio fundido y alúmina para formar el compuesto volátil Al₂O conduce a la desoxidación de la gota. Por encima de 877°C, los valores de ángulo de contacto determinado en experimentos de alto vacío ya se ven influenciados por el espesor inicial de la película de óxido o la presión parcial de oxígeno en el sistema [104]. Por debajo de esta temperatura 877°C, la evolución de la gota hacia el ángulo de contacto de equilibrio se ralentiza por la presencia de esta capa de alúmina [108,109].

La formación de una capa de óxido es posible para ambos recubrimientos. El diboruro de titanio presenta una capa de óxido de titanio nativo a temperatura ambiente y su espesor aumenta con la temperatura y la presión parcial de oxígeno en la cámara [229]. La formación de esta capa de óxido delgada es inevitable ya que la oxidación es termodinámicamente favorable, incluso a temperatura ambiente [230]. Del mismo modo, la formación de una capa de óxido sobre el recubrimiento de TaN después de la deposición por DC-MS es reportado por Alishahi [231].

Sin embargo, la reducción de la capa de óxido en contacto con el aluminio fundido es posible en ambos casos de acuerdo con las siguientes reacciones 6-2 y 6-3 [107,232,233].



Mediante estas reacciones, Ti y Ta pueden reaccionar con aluminio fundido para formar los compuestos intermetálicos Ti_3Al y Ta_3Al respectivamente [234,235]. Adicionalmente, los compuestos intermetálicos $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$, $\text{Fe}_2\text{Al}_{5.6}$ y FeAl_2 pueden disolver hasta 6.5, 2.5 y 1.8 at % de Ti, respectivamente [236], que explica la detección de titanio en algunos de los compuestos intermetálicos. Dado que los fragmentos del recubrimiento permanecen en el metal fundido, también es probable que la reacción entre el recubrimiento y el aluminio tenga lugar después de la fractura. El Ta no es soluble en las fases intermetálicas Fe-Al ricas en aluminio [237].

6.5.4. ETAPA INICIAL

La hipótesis inicial que se propone es que después de la eliminación de la capa de óxido debajo de la gota, la propagación se inicia una vez que el aluminio alcanza el sustrato de acero a través del recubrimiento. En consecuencia, la anchura de la meseta inicial es el tiempo que toma para que el aluminio para alcanzar el acero.

Hay dos mecanismos principales de infiltración reportados de metal fundido a través de una capa de cerámica: la reacción del metal fundido con el recubrimiento [238] o con una fase secundaria en el recubrimiento [232], y la difusión a lo largo de los defectos de recubrimiento tales como límites entre columnas [239], grietas [240], poros o micropartículas [241].

Si el mecanismo es difusivo se puede realizar una aproximación a la longitud de difusión media (d) del aluminio mediante la ecuación 6-4, donde D es el coeficiente de difusión y t es el tiempo [242].

$$d = 2\sqrt{Dt} \quad 6-4$$

Si aplicamos la ecuación 6-4 para los procesos de mojado, se puede calcular un coeficiente de difusión aparente. Si d es el espesor del recubrimiento y t el tiempo a una reducción arbitraria del 2% del ángulo de contacto inicial, se debería observar una relación de raíz cuadrada entre el tiempo de meseta y espesor de capa. Por otra parte, si el mecanismo es en efecto difusivo, el valor de D debe ser independiente del espesor

de la muestra y una función de la técnica de deposición y la composición del recubrimiento.

El tiempo de meseta y los coeficientes de difusión aparentes calculados en función del espesor de capa y del tipo de recubrimiento se presentan en la Figura 6-18.

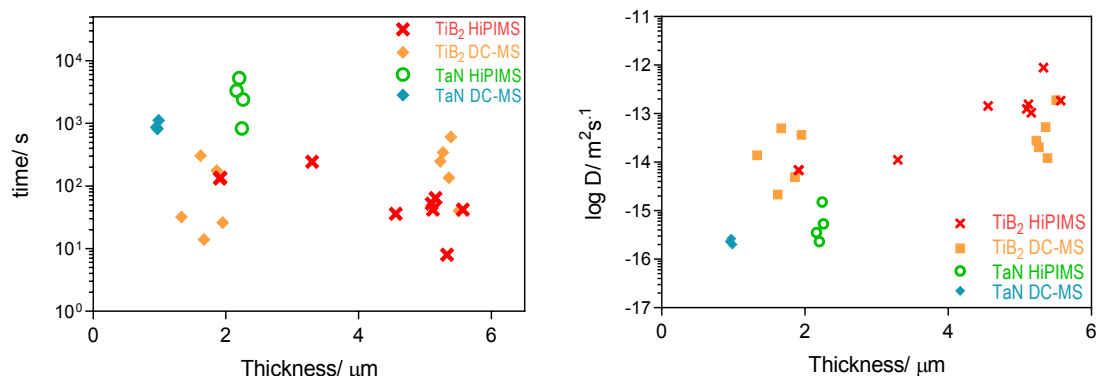


Figura 6-18. Tiempo de meseta (escala logarítmica) y los coeficientes de difusión aparentes en función del espesor de capa y del tipo de recubrimiento

Se observa como hay dos grupos de muestras. En las muestras de espesor bajo (por debajo de 3.5 μm) el tiempo de meseta aumenta con el espesor de capa, mientras que para recubrimientos más gruesos el tiempo disminuye drásticamente. Los coeficientes de difusión calculados se presentan en la siguiente Tabla 6-6.

Tabla 6-6. Resumen de los tiempos de meseta y de los coeficientes de difusión aparente para los diferentes recubrimientos

| Recubrimiento | Técnica | Espesor/ μm | Tiempo/ s | D/ m^2s^{-1} |
|------------------|---------|------------------------|-----------------|---|
| TiB ₂ | HiPIMS | 2.4 ± 0.8 | 170 ± 65 | $8 \cdot 10^{-15} \pm 2 \cdot 10^{-15}$ |
| | | 5.1 ± 0.3 | 40 ± 19 | $3 \cdot 10^{-13} \pm 3 \cdot 10^{-13}$ |
| | DC-MS | 1.7 ± 0.2 | 110 ± 120 | $2 \cdot 10^{-14} \pm 2 \cdot 10^{-14}$ |
| | | 5.40 ± 0.1 | 275 ± 215 | $6 \cdot 10^{-14} \pm 7 \cdot 10^{-14}$ |
| TaN | HiPIMS | 2.22 ± 0.04 | 2950 ± 1850 | $7 \cdot 10^{-16} \pm 6 \cdot 10^{-16}$ |
| | DC-MS | 0.97 ± 0.03 | 935 ± 160 | $2.4 \cdot 10^{-16} \pm 3 \cdot 10^{-17}$ |

Se observa como el valor calculado para espesores inferiores a 4 μm es unas 30 veces inferior al calculado para las capas más gruesas, lo que implica que el mecanismo de penetración del aluminio es función del espesor de capa.

En las muestras recubiertas por DC-MS no se observa ninguna tendencia en el valor del coeficiente de difusión en función del espesor de capa.

Si se comparan las muestras de TiB₂ HiPIMS y MS-DS parece observarse que las muestras de HiPIMS a bajo espesor presentan un coeficiente difusión ligeramente inferior al de las muestras DC-MS pero de mismo orden. A espesores más altos, la difusión es claramente más rápida para todas las muestras de TiB₂.

Los coeficientes de difusión aparente para TaN DC y HiPIMS son similares.

Las muestras de TiB_2 presentan diferentes tiempos de infiltración en función de su espesor y la técnica de deposición. La difusión es más rápida en recubrimientos gruesos que en recubrimientos delgados. Esta tendencia fue más clara en las muestras HiPIMS. La infiltración en las muestras de TiB_2 es 100 veces más rápida que en las muestras de TaN.

Los coeficientes de difusión aparente son muy dispersos dentro de cada tipo de recubrimiento, lo que lleva a rechazar la hipótesis de que la infiltración sea un proceso de difusión. Las diferencias en los coeficientes de difusión aparente entre los diferentes recubrimientos y espesores sugieren que el mecanismo involucrado es diferente.

Dado que los recubrimientos de TiB_2 se fracturan durante la etapa de calentamiento (hecho discutido en la sección 3.1.1), parece plausible que la infiltración de aluminio a través de recubrimientos de TiB_2 proceda a través de las grietas. Para recubrimientos de TaN, la infiltración se da a través de atajos de difusión en la microestructura columnar. Se ha descartado que el principal mecanismo de infiltración para las muestras de TaN sea la reacción con aluminio para formar AlN [238] ya que se esperarían coeficientes de difusión similares, aunque no se puede descartar que esta reacción tenga lugar.

6.5.5. AVANCE CONTROLADO POR REACCIÓN

El hecho de que la velocidad de avance sea dependiente del espesor de la capa confirma que la presencia de una capa de óxido sobre la superficie del recubrimiento tiene poca o ninguna influencia en esta etapa de la mojabilidad.

Como se describe en la sección 6.4, una velocidad de la triple línea constante es típico para la mojabilidad con reacción en la triple línea como la etapa limitante del proceso de mojado. Esto implica que el mecanismo de propagación es controlado por un proceso lento en la triple línea y que no es dependiente del ángulo de contacto.

Las secciones transversales de las probetas muestran la formación de los mismos compuestos intermetálicos que después de la reacción entre acero sin recubrir y aluminio. Dado que se ensayaron en las mismas condiciones, las velocidades de reacción son iguales, y por lo tanto, también la velocidad de avance. Sin embargo, esto no se observa sino que la velocidad de avance de la gota en muestras recubiertas es mucho más lenta y disminuye a medida que aumenta el espesor del recubrimiento (Figura 6-13). Además, el mecanismo de mojabilidad de aluminio sobre acero está controlado por difusión, lo que significaba que la velocidad de reacción entre el hierro y el aluminio es, de hecho, más rápido que la velocidad de propagación.

La Figura 6-19 confirma que el mecanismo de avance de la gota se da por debajo del recubrimiento.

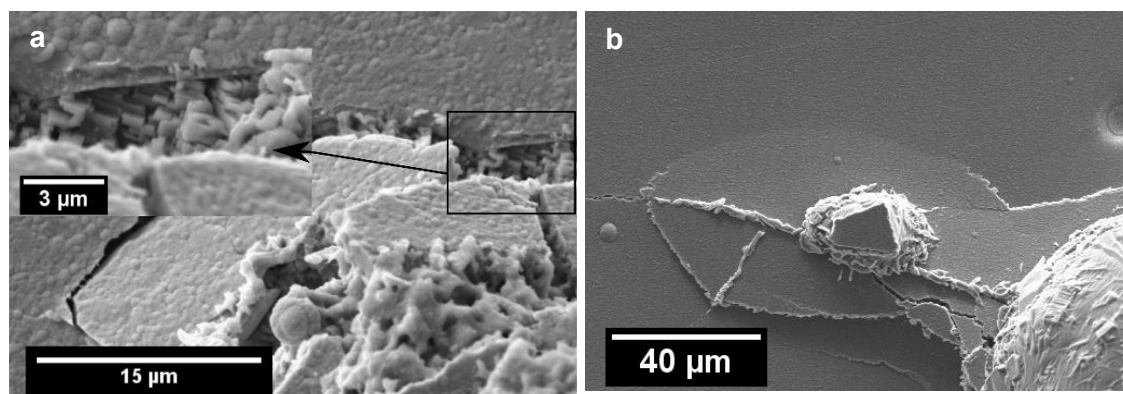


Figura 6-19. Detalle del frente de avance en muestras recubiertas con a. TaN, b. TiB_2

En la Figura 6-19 a. se puede observar la presencia de compuestos intermetálicos bajo la capa íntegra de nitruro de tántalo y delante de la capa fracturada. En este caso, el aumento de volumen bajo el recubrimiento no es suficiente para fracturar la capa.

En el caso de los recubrimientos de TiB_2 (Figura 6-19b) es evidente que la progresión de la gota se da por debajo de la interfase.

La hipótesis de trabajo que se plantea es que el proceso limitante es la fractura del recubrimiento. Este proceso depende de la flexión, que está relacionada con la formación de las fases intermetálicas por debajo del recubrimiento, y de la resistencia a la misma del recubrimiento. Al espesor constante, la velocidad de propagación debe ser más rápida para recubrimientos más frágiles. También, recubrimientos más gruesos deben resistir mejor el incremento de volumen por debajo de la capa y, por lo tanto, mostrar velocidades de avance más lentas. Estos dos efectos son consistentes con los resultados experimentales que muestran las velocidades de propagación más rápida en las muestras recubiertas de TiB_2 y la dependencia de la velocidad de avance con el espesor de capa.

El análisis de las secciones transversales mediante microscopía óptica (Figura 6-20), muestra la presencia del recubrimiento fracturado a lo largo de la interfase entre el aluminio y la fase de compuestos intermetálicos generados durante el progreso de la gota. El tamaño de los fragmentos es diferente en función del espesor del recubrimiento.

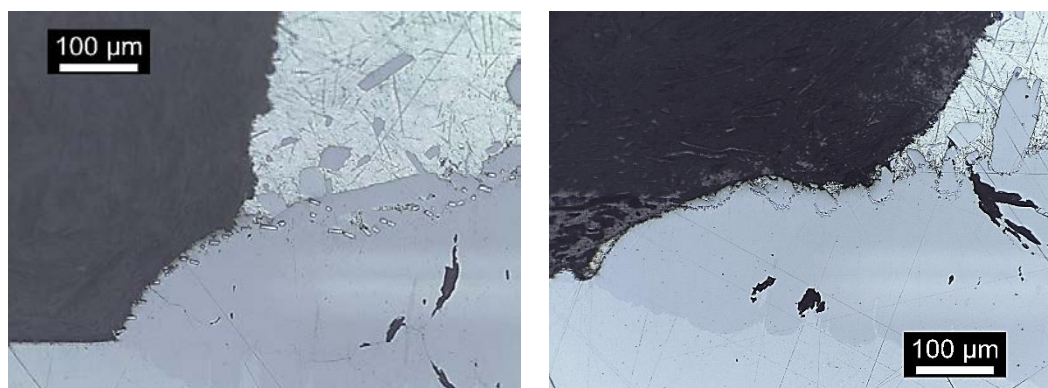


Figura 6-20. Sección transversal de las gotas tras los ensayos sobre muestras recubiertas con DC.MS TiB_2 (espesor de capa: IZQ $5,4\mu m$, DER. $2,6\mu m$)

En la bibliografía están descritas delaminaciones similares en recubrimientos de manganeso después de la soldadura con aluminio y magnesio debido a la formación de compuestos intermetálicos (Panteli et al. [243]) y en recubrimientos CVD de alúmina sobre acero por la reacción de aluminio con el sustrato metálico (Kyrylov et al. [244]). También han observado esta fractura Molinari et al. en recubrimientos PVD de ZrN sobre acero H11 [15].

Se ha determinado la longitud de los fragmentos observados en la sección transversal de las muestras. La distribución de longitud de fragmento es ancha debido a que describe la fractura de un material frágil. Con el objeto de obtener un parámetro característico de la distribución de las longitudes de los fragmentos, se ha realizado un análisis de Weibull. Para obtener un gráfico representativo, se han analizado al menos 35 fragmentos. El análisis de Weibull de los fragmentos de recubrimiento se presenta en la Figura 6-21.

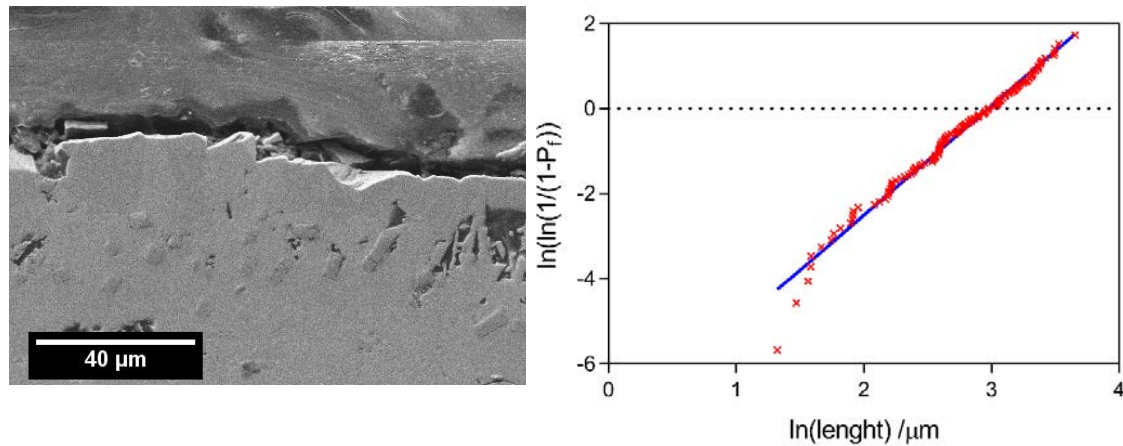


Figura 6-21. Ejemplo del análisis de Weibull de los fragmentos observados en la sección transversal de las muestras

Se ha seleccionado el parámetro de escala η del análisis de Weibull como longitud característica de la distribución. Este parámetro corresponde a una probabilidad de fallo de un 63.2% y es el valor en la que la recta de la distribución de Weibull intercepta al eje X. La relación de los parámetros de Weibull con el espesor de capa se presentan en la Figura 6-22

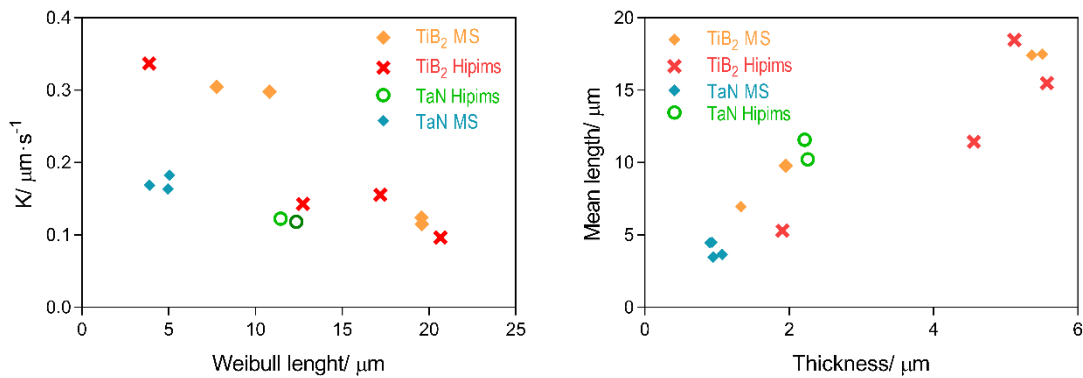


Figura 6-22. (a) Relación entre el espesor de capa y la longitud de Weibull. (b) Relación entre la velocidad de avance y la longitud de Weibull.

Se observa una correlación entre la longitud de los fragmentos y la velocidad de avance de la gota, de modo que cuánto más pequeños son los fragmentos de capa, más rápido es el avance de la gota. También se observa una relación entre el espesor de capa y la longitud de los fragmentos, lo que es consistente con que el origen de los fragmentos sea la flexión de la capa. No se observan diferencias en el comportamiento de fractura entre TiB₂ HiPIMS i DC-MS lo que implica que la fractura inicial de la capa no influye de manera considerable en el avance de la gota. A igualdad de tamaño de fragmentos, la velocidad para las muestras TaN es menor que la observada en las muestras TiB₂.

6.5.6. MECANISMO DE LA MOJABILIDAD

Después de los resultados obtenidos, se ha propuesto un mecanismo de avance de mojado (Figura 6-23).

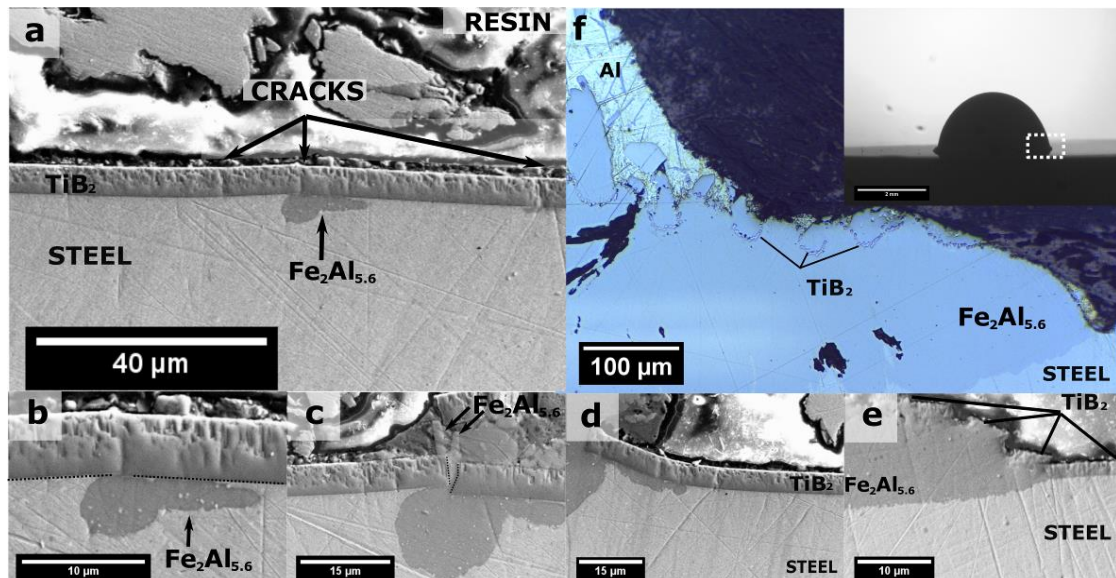


Figura 6-23. Etapas del proceso de mojado de aluminio fundido sobre recubrimientos cerámicos sobre aceros

El proceso de mojado comienza con la infiltración de aluminio a través de grietas o caminos de difusión rápida de los recubrimientos. Una vez el aluminio alcanza el

sustrato metálico, éste disuelve el acero y genera compuestos intermetálicos (Figura 6-23a). La formación de esta nueva fase aumenta el volumen bajo el recubrimiento debido a su menor densidad, que resulta en una flexión de la película (Figura 6-23b). A partir de entonces los compuestos intermetálicos crecen desde el sustrato hacia el aluminio fundido, lo que aumenta la amplitud de la grieta (Figura 6-23c). Una vez que el recubrimiento bajo la gota se ha fracturado completamente y la capa intermetálica ha crecido bajo esta área de contacto, la gota sólo puede progresar lateralmente, tal y como describen Dezellus et al. [80], y en el caso de muestras recubiertas, bajo el recubrimiento circundante.

Seguidamente, la gota sólo puede progresar en la triple línea mediante la fractura del recubrimiento debido al aumento del volumen bajo el recubrimiento y su flexión. Cuando la tensión supera la resistencia a la fractura del recubrimiento, se rompe y se queda entre la superficie del compuesto intermetálico ya formada y el metal fundido que avanza. Esta fractura conduce a un avance de la triple línea, que se observa como un incremento en el radio de contacto. Fracturas subsecuentes añaden fragmentos del recubrimiento sobre la superficie de la gota (Figura 6-23e). La adición de estos fragmentos en el frente de avance contribuyen a su engrosamiento (Figura 6-23f), lo que explica la gran dispersión de los ángulos de contacto en las curvas de la mojabilidad.

El hecho de que los fragmentos se encuentran en toda la superficie de la interfase intermetálico, independientemente de la distancia desde el frente de avance, muestra que el mecanismo es constante desde el principio de la difusión de la gota.

La combinación de una velocidad de avance más lenta junto con un tiempo inicial hasta la evolución de la gota indica que los recubrimientos TaN y especialmente los depositados mediante la técnica HiPIMS se comportan mejor que TiB₂ como barrera de difusión contra el aluminio fundido.

6.6 CONCLUSIONES

Todas las muestras de acero recubierto por TiB₂ y TaN PVD muestran mojabilidad reactiva con aluminio fundido a 800°C. Si bien en la bibliografía está descrito que en las mismas condiciones experimentales el aluminio no moja sustratos monolíticos, los recubrimientos de TiB₂ no protegen totalmente al sustrato de acero.

Esta diferencia muestra que los resultados de mojabilidad de cerámica sinterizada no se pueden usar para predecir el rendimiento de los recubrimientos de cerámica en contacto con el aluminio fundido.

Las imágenes SEM sugirieron que el mecanismo general de mojado consiste en dos etapas:

- El avance del aluminio fundido a través del recubrimiento. En el caso de TiB₂ el mecanismo está dominado principalmente por la infiltración a través de grietas, mientras que para TaN, aluminio fundido alcanza el sustrato a través de los defectos o los límites de grano.

- La reacción del aluminio con el sustrato de acero para formar compuestos intermetálicos de Al-Fe, principalmente Fe₃Al₁₄ y Fe₂Al_{5,6}, y la subsecuente fractura del recubrimiento.

En la primera etapa, la presencia de vías de difusión rápida, que dependen de los parámetros de deposición, influye en la reducción de la resistencia del recubrimiento contra el ataque de metal fundido. El coeficiente de expansión térmica del recubrimiento tiene una influencia clara ya que la fractura del recubrimiento reduce el efecto protector del recubrimiento.

En la segunda etapa, los resultados muestran que los recubrimientos más gruesos resisten mejor el ataque de aluminio. De acuerdo con el mecanismo descrito, la fractura del recubrimiento controla el avance de la gota y, por lo tanto, el módulo de flexión del recubrimiento es un parámetro clave.

El hecho de que la velocidad de avance sea inferior para la muestra TaN HiPIMS junto con tiempos más largos hasta el inicio de la difusión de la gota confirma que TaN se comporta mejor que TiB₂ como barrera de difusión contra el aluminio fundido.

Los ensayos de mojabilidad muestran que si el tiempo de contacto se reduce a unos pocos segundos (como en la mayoría de los procesos de inyección de aluminio industriales), los recubrimientos podrían resistir el ataque de metal fundido. Por lo tanto, los recubrimientos PVD, especialmente TaN HiPIMS, podría ser un enfoque fiable para prolongar la vida útil de las herramientas de inyección de aluminio.

CAPÍTULO 7
CONCLUSIONES

7. CONCLUSIONES

Los resultados de esta tesis permiten llegar a las siguientes conclusiones.

1. Se ha diseñado y construido un equipo que permite los estudios de mojabilidad a alta temperatura por gota sésil entre metales fundidos y distintos sustratos en atmósfera controlada. El avance de la gota sobre la superficie del acero permite separar procesos que son simultáneos o incluso competitivos en ensayos de inmersión. Se ha demostrado que las fases generadas y la morfología de las mismas son equivalentes. La optimización de la metodología de análisis de imagen da lugar a curvas de mojabilidad en función del tiempo a partir de las cuales es posible determinar el mecanismo de avance de la gota y permite comparar de manera cuantitativa la capacidad protectora de los diferentes recubrimientos
2. El mecanismo de mojabilidad de la aleación Al9Si3Cu sobre los recubrimientos HVOF, WC-CoCr y Cr₃C₂-NiCr presenta ligeras diferencias, aunque en ambos casos se basa en la disolución de la matriz metálica en el metal fundido, dando lugar a múltiples compuestos intermetálicos y el avance de la gota se da por percolación entre las partículas cerámicas. Este mecanismo es independiente de la temperatura en el rango 750-800°C y muestra una aceleración del avance de la gota a medida que ésta avanza sobre el sustrato. La forma de las curvas de mojabilidad, que es similar para ambos recubrimientos y no se encuentra descrita anteriormente en la literatura.
3. La principal diferencia observada entre mecanismo de mojabilidad de la aleación Al9Si3Cu sobre los recubrimientos HVOF, WC-CoCr y Cr₃C₂-NiCr es el comportamiento de las partículas cerámicas en el interior de la nueva fase de compuestos intermetálicos generada. Mientras que en los recubrimientos WC-CoCr los carburos se dispersan homogéneamente en el interior de esta capa, en los recubrimientos Cr₃C₂-NiCr se genera una barrera de difusión que limita el crecimiento de compuestos intermetálicos a la superficie del mismo y que impide la degradación de la capa.
4. Todas las fases intermetálicas formadas en las diferentes condiciones de los ensayos de mojabilidad con los recubrimientos WC-CoCr, se basan en los compuestos Al₁₂W (Al₅W) y Co₂Al₉ (Co₄Al₁₃) con los rangos extendidos en los diagramas ternarios con los distintos elementos presentes en la fase sólida. En el caso de los recubrimientos NiCr, la fase intermetálica generada principalmente es la Fase ζ aunque también se detectan algunos compuestos coherentes con las fases μ y δ.
5. Los ensayos de mojabilidad sobre recubrimientos PVD han mostrado un comportamiento común, distintivo y no descrito en la literatura. La capacidad protectora de los recubrimientos PVD ha resultado ser muy dependiente de la morfología de los recubrimientos y de la aleación empleada. Todas las muestras recubiertas por PVD muestran una velocidad de avance de la gota constante tras

- un transitorio inicial que es función del espesor de capa y de la composición de la misma.
6. Todas las muestras de acero recubierto por TiB_2 y TaN PVD muestran mojabilidad reactiva con aluminio fundido a $800^\circ C$. Si bien en la bibliografía está descrito que en las mismas condiciones experimentales el aluminio no moja sustratos monolíticos, los recubrimientos de TiB_2 no protegen totalmente al sustrato de acero. Esta diferencia muestra que los resultados de mojabilidad de cerámica sinterizada no se pueden usar para predecir el rendimiento de los recubrimientos de cerámica en contacto con el aluminio fundido.
 7. Se propone por primera vez un mecanismo de mojado de los recubrimientos PVD. Éste transcurre en dos etapas:
 - El avance del aluminio fundido a través del recubrimiento. En el caso de TiB_2 el mecanismo está dominado principalmente por la infiltración a través de grietas, mientras que para TaN, aluminio fundido alcanza el sustrato a través de los defectos o los límites de grano. La presencia de vías de difusión rápida, que dependen de los parámetros de deposición, influye en la reducción de la resistencia del recubrimiento contra el ataque de metal fundido. El coeficiente de expansión térmica del recubrimiento tiene una influencia clara ya que la fractura del recubrimiento reduce el efecto protector del recubrimiento.
 - La reacción del aluminio con el sustrato de acero para formar compuestos intermetálicos de Al-Fe, principalmente Fe_3Al_{14} y Fe_2Al_5 , y la subsecuente fractura del recubrimiento.
 8. Los recubrimientos PVD han mostrado un comportamiento común, distintivo y no descrito en la literatura en los ensayos de mojabilidad por gota sésil. Los resultados obtenidos no son comparables con los descritos en la literatura para los sustratos sinterizados o monocristalinos.
 9. Los resultados muestran que los recubrimientos PVD más gruesos resisten mejor el ataque de aluminio. De acuerdo con el mecanismo propuesto, la fractura del recubrimiento controla el avance de la gota y, por lo tanto, el módulo de flexión del recubrimiento es un parámetro clave.
 10. Ambos recubrimientos TaN (DC-MS y HiPIMS) se comportan mejor que TiB_2 como barrera de difusión contra el aluminio fundido, ya que la velocidad de avance es inferior. No se ha podido determinar de forma inequívoca si la muestra TaN HiPIMS se comporta mejor que la muestra DC-MS TaN, debido a diferencias en los espesores de los recubrimientos.
 11. Los ensayos de mojabilidad muestran que si el tiempo de contacto se reduce a unos pocos segundos (como en la mayoría de los procesos de inyección de aluminio industriales), los recubrimientos podrían resistir el ataque de metal fundido. Por lo tanto, los recubrimientos PVD, especialmente TaN HiPIMS, podría ser un enfoque fiable para prolongar la vida útil de las herramientas de inyección de aluminio.

TRABAJO FUTURO

Tal y como se ha comentado, el ataque de aluminio sobre el sustrato de acero está iniciado por la presencia de defectos en el recubrimiento o por difusión a lo largo de los límites de las columnas de la estructura del recubrimiento PVD.

Los recubrimientos PVD HiPIMS, aunque no han mostrado diferencias considerables en los resultados obtenidos, siguen siendo una aproximación interesante debido a la obtención de recubrimientos densos y sin estructura columnar definida. Sin embargo, sería necesario realizar una optimización de los parámetros de deposición de los recubrimientos para conseguir una mayor densificación de éstos, que probablemente influiría positivamente en la resistencia al ataque por aluminio fundido.

Están descritas en la bibliografía combinaciones de recubrimientos HVOF y PVD, en los denominados recubrimientos dúplex. Sería interesante ensayar la resistencia de estos recubrimientos utilizando la metodología desarrollada en este trabajo. Concretamente, se propondría un recubrimiento $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ + DLC (CrN) o TaN HiPIMS. Estos recubrimientos dúplex potencialmente mostrarían una combinación de una elevada resistencia inicial a la difusión de aluminio y una reacción localizada en la matriz metálica del recubrimiento $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$. Una vez el aluminio eventualmente penetrara la capa de PVD, la reacción quedaría confinada en la superficie del recubrimiento HVOF y no avanzaría hacia el interior. Además, esto disminuiría el daño en la propia capa PVD, ya que ésta no fallaría por flexión, como en el caso de los experimentos de esta tesis, con sustratos de acero, donde el aumento de volumen bajo el recubrimiento provoca su fractura.

ANEXO I
MOJABILIDAD CON ALEACIONES AISiCu

ANEXO I. MOJABILIDAD CON ALEACIONES AlSiCu

En este anexo se amplía la descripción de las fases binarias y ternarias formadas en la interacción entre AlSiCu fundido y los sustratos utilizados con y sin recubrimiento. Debido al volumen de información, no se han incluido los diagramas de fases y otra información pertinente en el texto principal para facilitar el seguimiento del trabajo. También se discute de manera cualitativa la resistencia de los sustratos frente a la corrosión con aluminio fundido.

I.1 DESCRIPCIÓN DE LOS SISTEMAS REACTIVOS

En este apartado se describen las diferentes fases y compuestos intermetálicos presentes en los diagramas de fase binarios y ternarios de los elementos presentes en la aleación de aluminio y hierro. Las fases binarias Al-Si y Al-Si y la ternaria Al-Si-Cu están descritas en detalle en el capítulo 5.

I.1.1 FASES BINARIAS: Al (Si, Cu) + Fe

- Al-Fe

El diagrama de fases Al-Fe (Figura I-1) presenta cuatro compuestos intermetálicos estables a temperatura ambiente: FeAl, FeAl₂, Fe₂Al₅ y Fe₄Al₁₃ (a menudo referido en la literatura como FeAl₃).

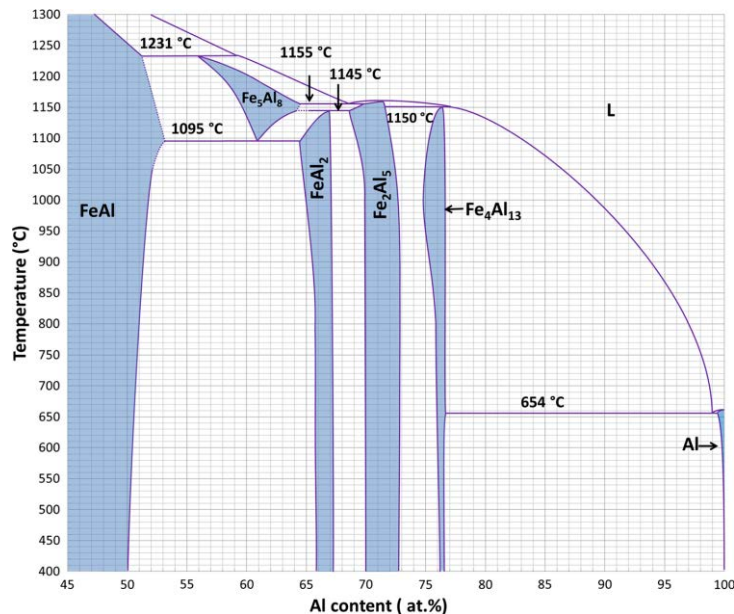


Figura I-1. Diagrama de fases binario Fe-Al (parte rica en aluminio) [245]

A 800 °C, Fe₄Al₁₃ tiene un rango de homogeneidad muy estrecho de aproximadamente 0.5 at. %. La fase Fe₂Al₅ se extiende desde 70.0 a 72.6 at.% Al, y FeAl₂ de 65.8 a 67.1 at.% Al. A 654 °C la reacción eutéctica L ↔ Fe₄Al₁₃ se da en el extremo rico en Al

del diagrama de fases. El compuesto intermetálico FeAl sólo se describe en muestras tratadas a temperaturas superiores a 1000°C [245] .

Tabla I-1. Descripción de los diferentes compuestos intermetálicos del diagrama de fases binario Al-Fe

| Rango de composiciones (at.%) | | Fase |
|-------------------------------|--------------|---|
| Fe | Al | |
| 65-100 | 0-45 | (αFe) [7] |
| 98.7-100 | 0-1.3 | (γFe) [7] |
| 45-77 | 23-55 | FeAl [7] |
| 67-27 | 23-34 | Fe ₃ Al [7] |
| 35-42 | 58-65 | Fe ₅ Al ₈ , Al ₅ Fe ₄ ; ε [7] |
| 32.9-34.2 | 65.8 - 67.1 | FeAl ₂ ; ζ [245] |
| 28.4-30.0 | 70.0 - 72.6 | Fe ₂ Al ₅ ; η [245] |
| 23.1-23.5 | 76.5-76.9 | FeAl ₃ , Fe ₄ Al ₁₃ ; θ [245] |
| <0.002 | 99.998 - 100 | (Al) [245] |

El principal elemento diferenciador entre las aleaciones de fundición y de forja es el alto contenido en silicio de las aleaciones de fundición. La presencia de este elemento, que se encuentra entre el 4% y el 12% que corresponde al valor del eutéctico Al-Si aumenta la fluidez del material, reduce la fractura (cracking) y disminuye la porosidad debida a la contracción durante el enfriamiento [7].

La presencia de cobre aumenta la tenacidad y la dureza de las aleaciones de fundición por endurecimiento por precipitación [7].

- Si – Fe

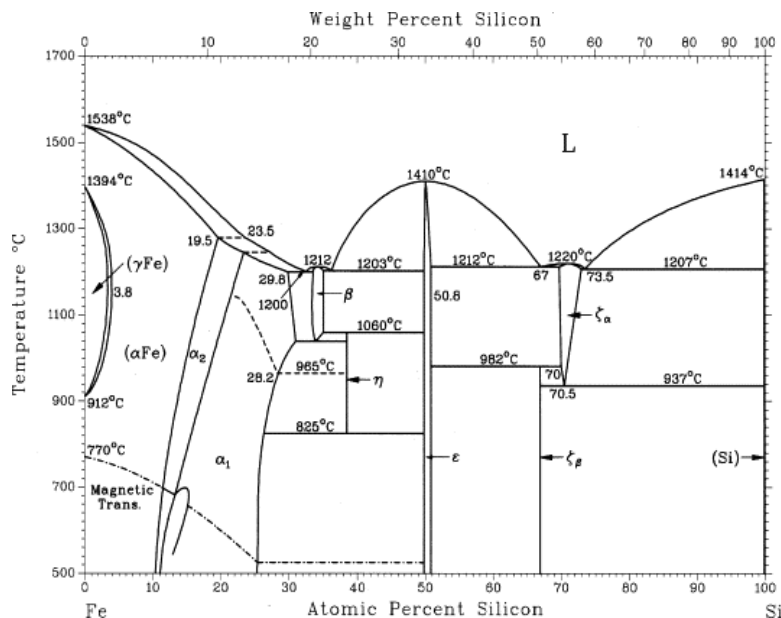


Figura I-2. Diagrama de fases binario Fe-Si [246]

El diagrama silicio-hierro (Figura I-2) está caracterizado por la presencia de cuatro eutécticos a temperaturas entre 1200 y 1212°C). Presenta 4 compuestos intermetálicos

estables a temperatura ambiente β (Fe_2Si), η (Fe_3Si_3), ε FeSi y ζ_α y ζ_β (FeSi_2 en su forma estable a alta y baja temperatura respectivamente) [246].

- Cu – Fe

El diagrama de fases Cu-Fe presenta dos peritéticos (1477 y 1094°C) y un eutectoide (850°C). El rango de solubilidad a 800°C de cobre en hierro es del 1.3% y del hierro en cobre inferior a 1%, pero a temperatura ambiente esta solubilidad es prácticamente nula [247].

I.1.2. FASES TERNARIAS Al (Si, Cu) + Fe

- Al-Si-Fe

El diagrama ternario Al-Si-Fe (Figura I-3) se caracteriza por las fases binarias descritas en el apartado 0 y por un gran número fases ternarias estables como metastables, y más de veinte reacciones invariantes ternarias durante la solidificación, lo que dificulta el establecimiento del equilibrio de fases del sistema [248,249].

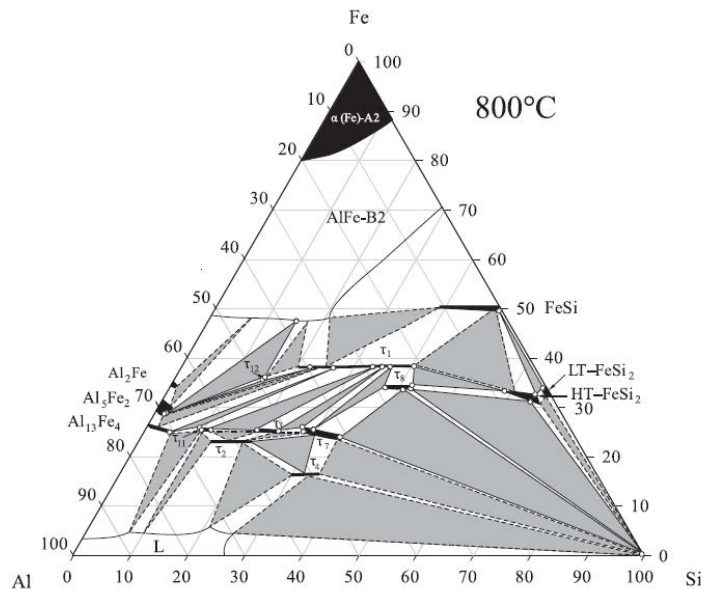


Figura I-3. sección isotérmica del diagrama ternario Al-Si-Fe a 800°C [249]

Las fases ternarias descritas en todo el rango de temperaturas se presentan en la Tabla I-2.

Tabla I-2. Composición de las fases cristalinas estables a temperatura ambiente a partir del diagrama de fases Fe-Si-Al [249]

| Rango de composiciones (%at.) | | | Fase |
|-------------------------------|-----------|-----------|--|
| Al% | Fe% | Si% | |
| 21.5-45 | 36.5-37.5 | 8.5-41.5 | Al ₂ Fe ₃ Si ₃ (τ_{10} o τ_9) |
| 53.9-65.3 | 19.5-20.5 | 15.2-25.6 | Al ₃ FeSi (τ_2 , γ - AlFeSi) |
| 53-56 | 23.5-24.5 | 20.5-22.5 | Al ₂ FeSi (τ_3) |
| 45.5-54 | 15.5-16.5 | 30.5-38 | Al ₃ FeSi ₂ (τ_4) |
| 68-72 | 18-19.5 | 10-12.5 | Al _{7.4} Fe ₂ Si (τ_5 , α - AlFeSi) |
| 64.5-67.5 | 15.5-16.5 | 17-19 | Al ₉ Fe ₂ Si ₂ (τ_6 , β - AlFeSi) |
| 39.2-48.7 | 23.5-24.5 | 27.8-36.3 | Al ₃ Fe ₂ Si ₃ (τ_7) |
| 24.1-28.6 | 31.9-32.9 | 39.5-43 | Al ₂ Fe ₃ Si ₄ (τ_8) |
| 57-59 | 24-25 | 17-18 | τ_{10} |
| 64-66.6 | 24-25 | 9.5-11 | Al ₄ Fe _{1.7} Si (τ_{11}) |

Según Marker et al. las fases ternarias a 800°C son τ_1 o τ_9 , τ_3 , τ_7 , τ_8 y τ_{11} [249]. Por debajo de 800°C se describen las siguientes reacciones invariantes que son de interés en los ensayos de mojabilidad [250].

Tabla I-3. Reacciones invariantes presentes en el diagrama de fases ternario Al-Fe-Si a temperaturas inferiores a 800°C

| TEMPERATURA/ °C | INVARIANTE | REACCIÓN |
|-----------------|-----------------|---|
| 765 | U ₁₄ | L + τ_{11} ↔ Al ₁₃ Fe ₄ + τ_2 |
| 756 | P ₆ | L + Al ₁₃ Fe ₄ + τ_2 ↔ τ_5 |
| 658 | P ₇ | L + τ_2 + τ_4 ↔ τ_6 |
| 658.7 | U ₁₅ | L + τ_2 ↔ τ_5 + τ_6 |
| 626 | U ₁₆ | L + Al ₁₃ Fe ₄ ↔ τ_5 + (Al) |
| 610 | U ₁₇ | L + τ_5 ↔ (Al) + τ_6 |
| 591 | U ₁₈ | L + τ_4 ↔ τ_6 + (Si) |
| 576 | E ₂ | L ↔ (Al) + (Si) + τ_6 |

Según estas reacciones los principales compuestos ternarios estables observados a temperatura ambiente serían τ_5 y τ_6 aunque la formación de los compuestos ternarios τ_1 y τ_{10} están descritos en la literatura [251].

I.2 REACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS CON ALUMINIO PURO

La interacción entre aluminio y acero está ampliamente descrita en la bibliografía [252]. La corrosión de los aceros en aluminio fundido y sus aleaciones es el resultado de la formación de una capa de intermetálicos. Esto es debido, por un lado, a la baja solubilidad de aluminio en acero (Fe), lo que inicia la formación de los compuestos intermetálicos, y por otro lado, a la relativa baja solubilidad de hierro en aluminio, que evita la disolución de hierro de los intermetálicos en el aluminio fundido.

En este apartado se describen las fases formadas tras los ensayos de mojabilidad entre el acero de trabajo en caliente H13 sin recubrir o recubiertos con TiN o una bicapa TiN-(Ti,Al)N con aluminio puro.

I.2.1 ACERO H13 + Al99

A continuación se muestra una micrografía electrónica (Figura I-4) de la superficie de una muestra de Al99% sobre acero después del ensayo de reactividad.

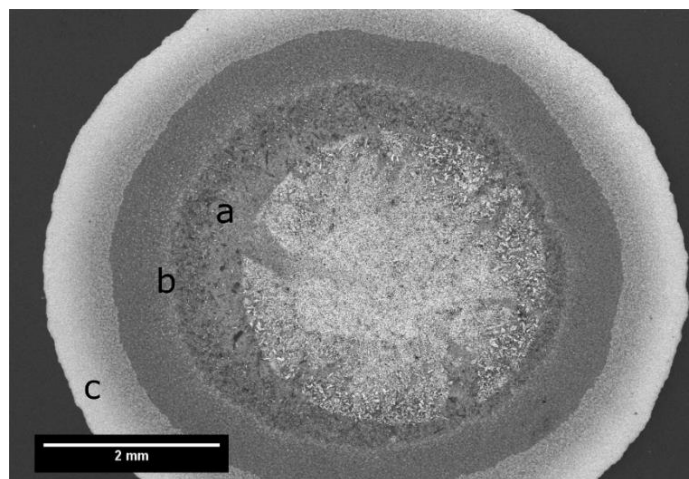


Figura I-4. Imagen de microscopía electrónica de la superficie de una muestra d'Al99% sobre acero 1.2344

La Figura I-4 muestra la superficie de la gota tras los ensayos de mojabilidad. Se observa la presencia de diferentes fases concéntricas que se diferencian a primera vista por el contraste en la imagen de electrones secundarios. Un análisis detallado muestra la formación de compuestos intermetálicos de morfologías diferenciadas.

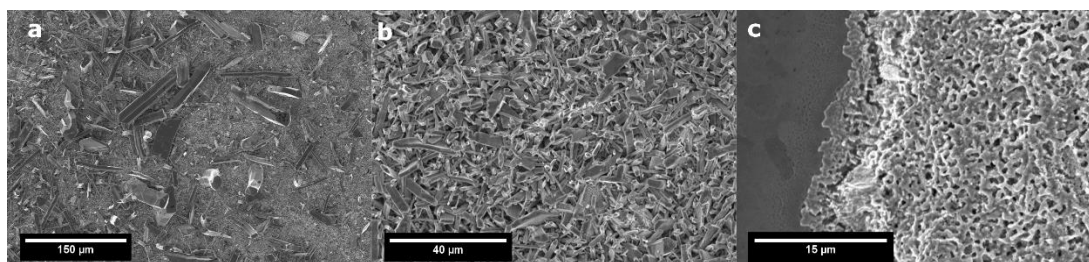


Figura I-5. Detalle de las diferentes zonas observadas en la Figura I-4

El centro de la gota muestra el resto de la capa de pasivación de alúmina de la gota de aluminio que queda extendida sobre la muestra. Se observa una primera zona central formada por compuestos intermetálicos aciculares de longitud superior a 150 µm (b). Algunos de estos cristales aparentemente crecen desde la superficie y otros yacen en la superficie de la muestra, lo que implica que se generan en el interior de la gota de aluminio. El segundo círculo, de transición abrupta, muestra compuestos intermetálicos, también aciculares, pero de tamaño considerablemente inferior (<20 µm) (c). La zona final de la gota corresponde al frente de reacción y parece de morfología amorfa (d).

La sección transversal (Figura I-6.e) muestra la formación de una capa de unos 250 μm de espesor que se introduce ligeramente en el sustrato de acero, pero que se extiende a lo largo de 10 mm sobre la superficie del sustrato.



Figura I-6. Sección transversal de la muestra H13-Al99 de la Figura I-4

La Figura I-7 muestra el detalle de la sección transversal de la muestra H13-Al99. En la parte izquierda de la figura (a), la interfase se ha revelado por ataque mediante el reactivo de Heyn que ataca preferentemente al hierro por lo que el acero se observa gris oscuro.

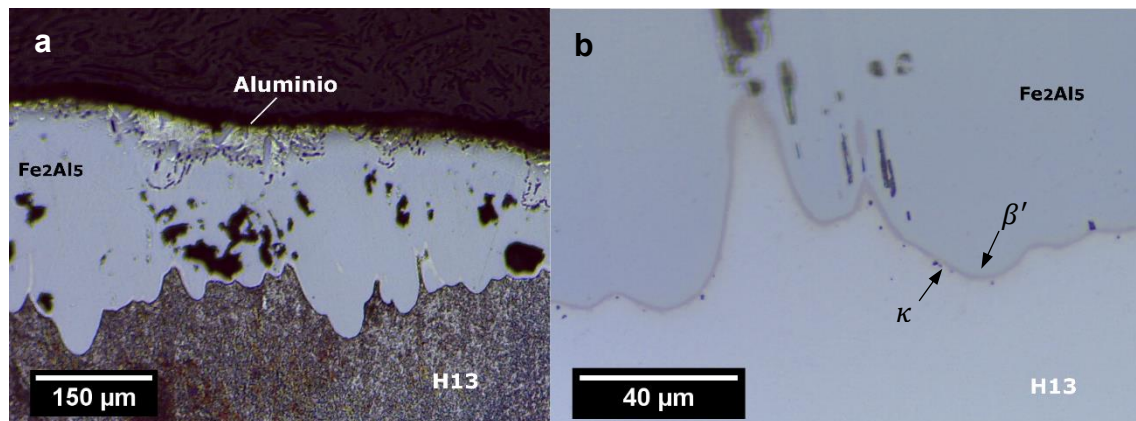


Figura I-7. Imagen de microscopía óptica de la sección transversal de la zona de reacción entre el aluminio 99 y el acero H13.

Se observa la presencia de una capa gruesa de compuestos intermetálicos entre el acero y el remanente de aluminio (gris claro, sobre la capa de intermetálicos). Los principales compuestos intermetálicos que se generan en la interfase Al-Fe son Fe_2Al_5 (η), en contacto con el acero y $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ (θ) en contacto con el aluminio. El crecimiento de la capa de Fe_2Al_5 es siempre en la dirección de la matriz de Fe y presenta una morfología serrada o tongue-like [253]. La parte derecha de figura (b) muestra un detalle de la interfase acero- η en el que se observa la formación de una capa muy delgada de diferente coloración que la fase anteriormente descrita que no ha podido ser identificada. Springer et al. describen la formación de una capa equivalente, generada en ensayos de difusión sólido-sólido a 600 $^\circ\text{C}$ después de 16h y la identifican mediante EBSD y TEM como una bicapa formada por las fases κ (AlFe_3C) y β' (AlFe) [254].

I.2.2 RECUBRIMIENTOS PVD TiN Y TiN-(Ti,Al)N

Los ensayos con muestras recubiertas de nitruro de titanio o la bicapa nitruro de titanio/nitruro de titanio y aluminio se realizaron de manera análoga a las muestras no recubiertas.

La Figura I-8 muestra la morfología de la superficie de la muestra tras la reacción con Al99.

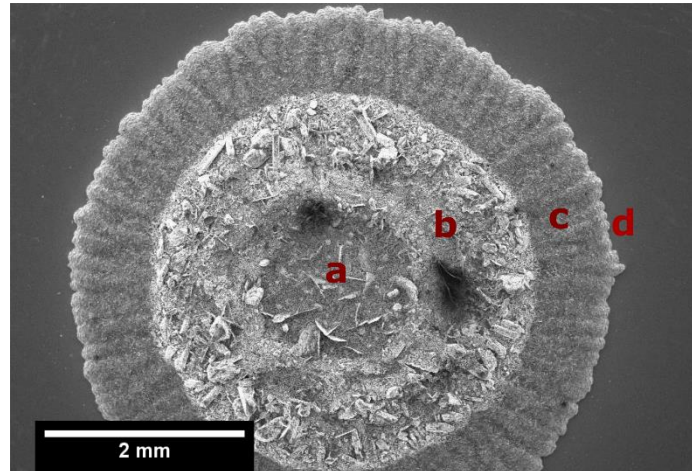


Figura I-8. Imagen de microscopía electrónica de la superficie de la muestra de Al99% sobre acero H13

Es posible observar el avance de la línea triple concéntricamente a la gota inicial. La imagen de la gota muestra tres zonas diferenciadas:

- el centro de la gota, que muestra la presencia de residuos de la alúmina de la gota de aluminio junto con unos compuestos intermetálicos de morfología laminar de composición Al-Ti en proporciones 75-25% (a), lo que es coherente con la formación del compuesto $TiAl_3$
- una fase intermedia donde se pueden observar grandes compuestos intermetálicos en forma de poliédrica (b)
- una última fase donde los intermetálicos cristalizan en forma de agujas planas (c)

El detalle de las diferentes zonas se observa en la Figura I-9

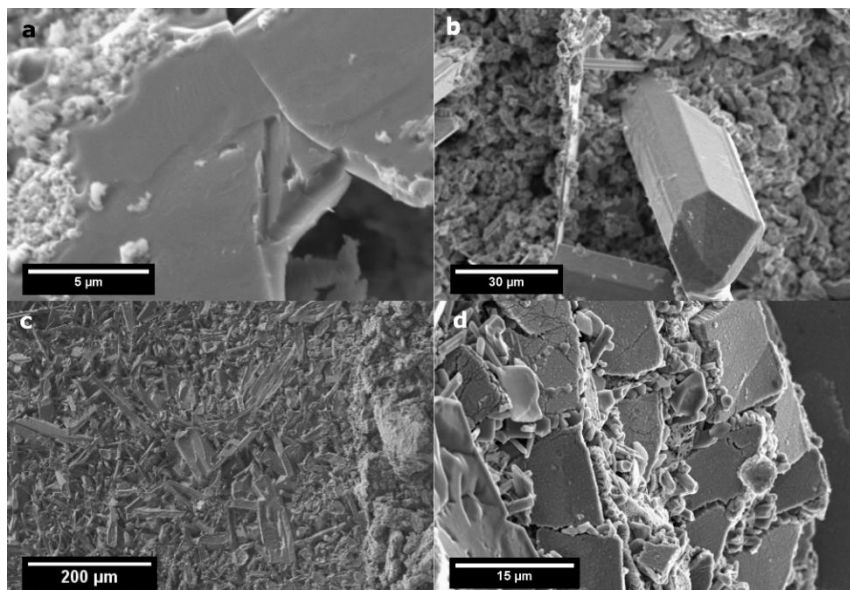


Figura I-9. Detalle de las diferentes zonas observadas en la superficie de los ensayos de mojabilidad muestra d'Al99% sobre acero 1.2344

Se observa una interfase en la que los prismas pasan de tener unos 400 μ m de largo a ser mucho más pequeños y contenidos en el plano. Esto es debido a que los primeros crecen dentro de la gota y por tanto tienen más tiempo de crecimiento y más volumen de líquido en el que crecer.

El análisis EDX de las diferentes fases muestra la presencia del compuesto intermetálico Al_5Fe_2 . También se detectan pequeñas cantidades de cromo en su composición. Palm demuestra que este compuesto intermetálico muestra una solubilidad de hasta 6.2% para el cromo sin afectar las estructuras de las fases y solo alterando levemente las constantes de red de estas fases de baja simetría [223].

El frente de reacción (d) muestra la acumulación de fragmentos de capa en su superficie de manera secuencial y ordenados paralelos a la superficie lo que indica que el avance de la gota genera la fractura de la capa.

La sección transversal de la gota se muestra en la Figura I-10.

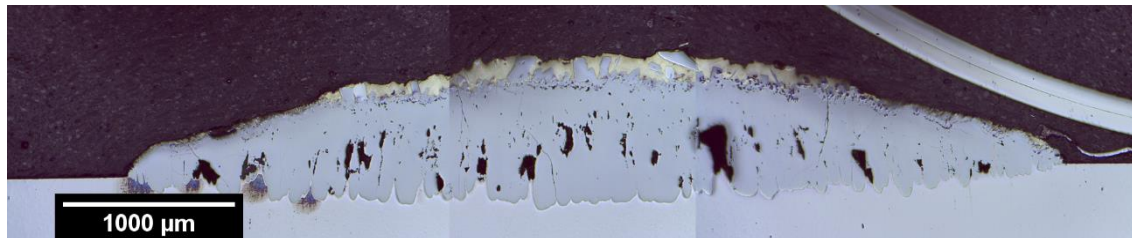


Figura I-10. Sección transversal de la muestra H13-TiN – Al99.

El análisis de las secciones transversales muestra el crecimiento de una capa de compuestos intermetálicos en la superficie del sustrato y que genera un cráter hacia el interior de la muestra recubierta debido a la disolución del acero al estar en contacto con el aluminio fundido.

La composición de la fase intermetálica es equivalente a la observada en las muestras sin recubrimientos: Fe_2Al_5 , en contacto con el acero y Fe_4Al_{13} en contacto con el aluminio. El crecimiento de la fase de Fe_2Al_5 hacia el interior del acero se observa claramente por su morfología serrada. La capa de Fe_2Al_5 tiene un espesor superior a 1000 μ m en el centro, que corresponde al punto inicial de contacto entre la gota y la superficie del recubrimiento.

El detalle de la superficie de la gota analizado por microscopía óptica, muestra la formación de la capa de Fe_4Al_{13} sobre la capa de Fe_2Al_5 , observada por un ligero cambio en la intensidad del color en la capa de intermetálicos (resaltado con una línea de puntos en la Figura I-11).

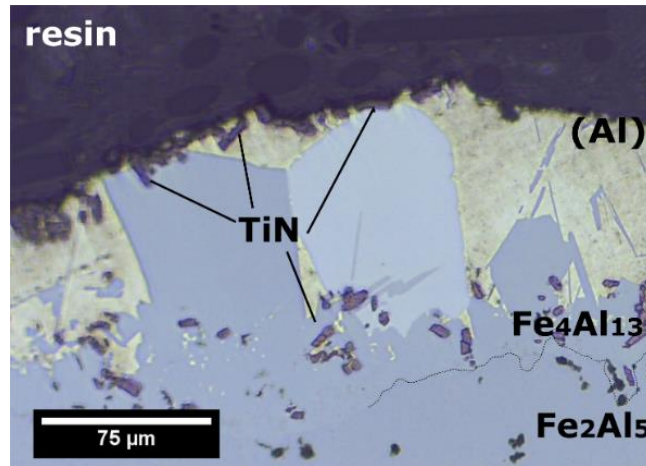


Figura I-11. Imágenes de microscopía óptica de la superficie de la sección transversal de la muestra TiN -Al99

Adicionalmente, es posible observar la presencia de fragmentos TiN incorporados tanto en el interior de la fase de Fe_4Al_{13} como en la superficie del aluminio. Estos fragmentos presentan coloración morada correspondiente a $(Ti,Al)N$ lo que demuestra la reacción de aluminio con el recubrimiento.

El análisis por microscopía electrónica de las secciones transversales (Figura I-12) muestra la morfología del recubrimiento en función del tiempo de contacto con aluminio y la evolución de su composición. El punto analizado se indica con una x.

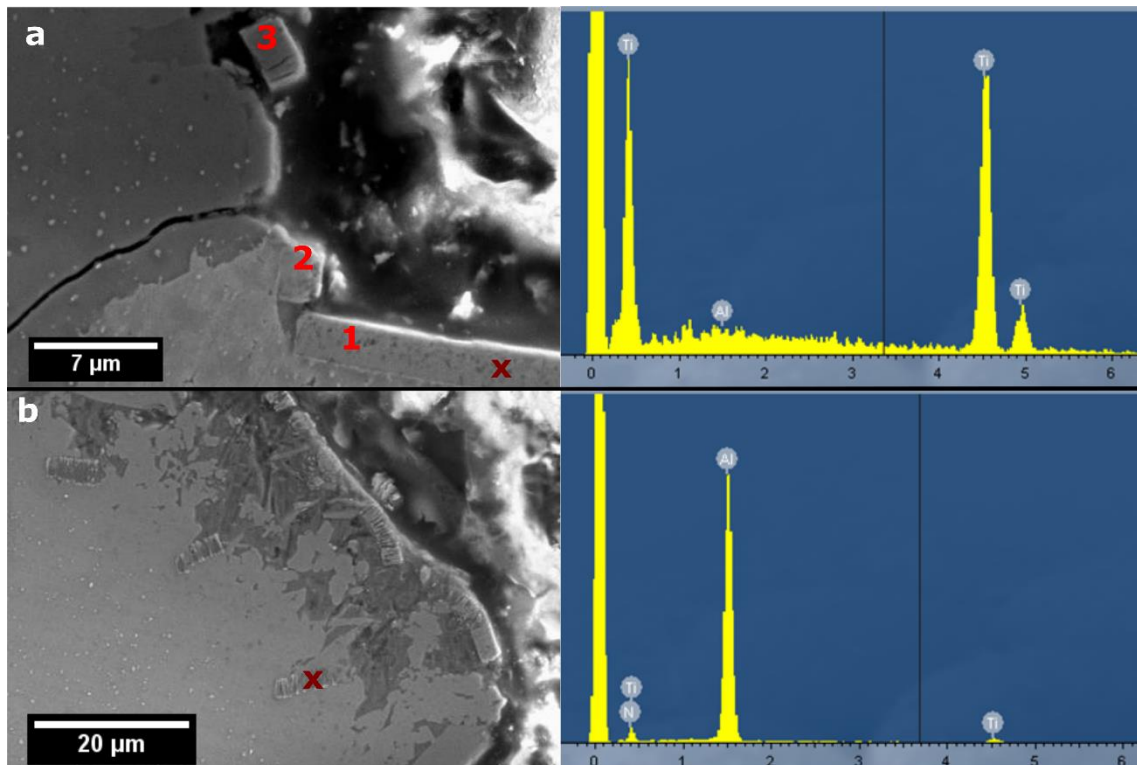


Figura I-12. Caracterización de los fragmentos de TiN en el interior del aluminio.

Cuando el recubrimiento no está en contacto con el aluminio (Figura I-12.a1), la capa es densa y su composición es 100% titanio. A tiempos cortos se observa como empieza a perder la integridad y aparecen grietas en la superficie del recubrimiento (Figura I-12.a3). A tiempos mayores de contacto, cuando el fragmento de capa se encuentra o bien en el interior del metal líquido, o en su superficie, los fragmentos presentan degradación, de modo que se observan curvados y alargados (Figura I-12.b) y la composición es más rica en aluminio.

En la Figura I-13 se muestra el ensayo realizado sobre recubrimiento TiN-(Ti,Al)N. Se puede observar claramente la presencia de una bicapa, siendo la capa inferior (Ti,Al)N, reconocible por su color violeta y la superior TiN, de color dorado (Figura I-13a detalle)

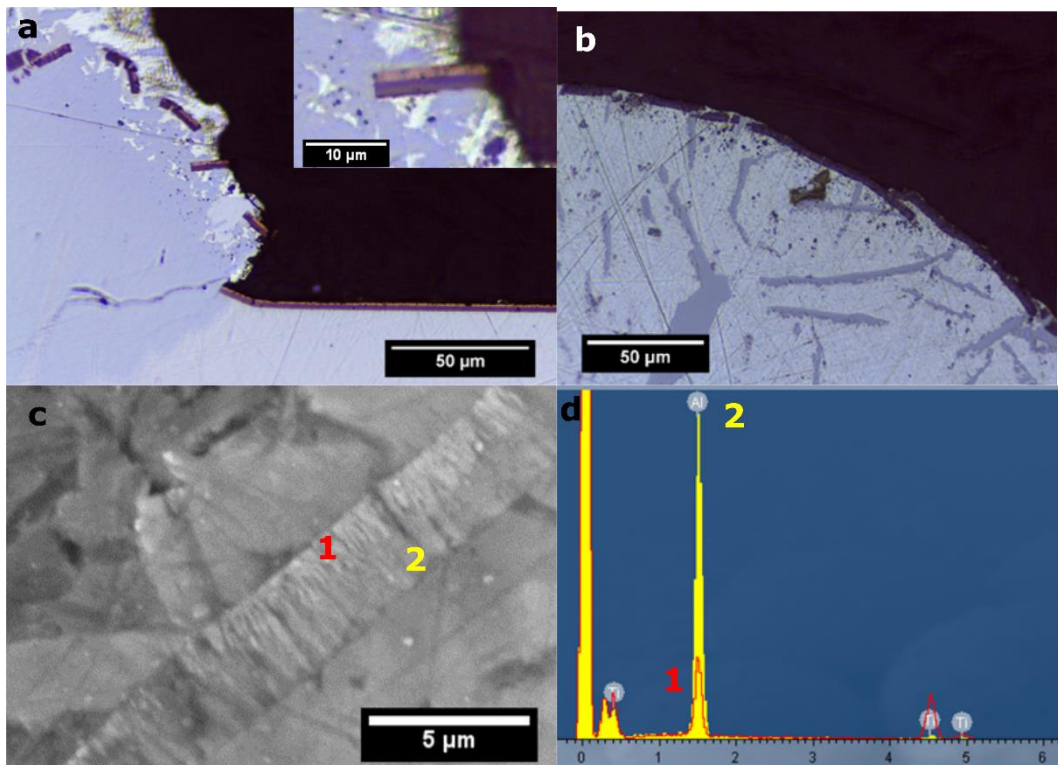


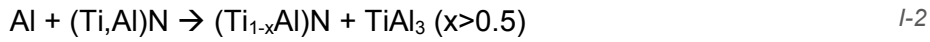
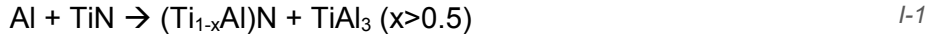
Figura I-13. Caracterización de los fragmentos de (Ti,Al)N en el interior del aluminio

Es posible observar el cambio de color de la capa superior, restando definición a la interfase entre las dos capas y perdiéndose el color dorado para adquirir el color violeta típico del (Ti,Al)N a medida que se adentra en la gota de aluminio. A que a medida que los fragmentos se alejan del frente de reacción, estos pierden consistencia y se doblan a consecuencia de la reacción con el aluminio (Figura I-13a). En la parte superior de la gota (Figura I-13b) apenas se puede distinguir la coloración que indique la presencia de nitruro de titanio

La Figura I-13c muestra la imagen de un fragmento de capa observada por microscopía electrónica. La composición por EDS (Figura I-13d) muestra que si la capa no ha reaccionado la composición es de 100% Ti en la capa superior (no se considera la presencia de N ya que no es posible cuantificarlo) y la inferior es Al:Ti 50%:50% at. aproximadamente.

En el momento en que esta capa se encuentra dentro del aluminio la composición pasa a ser 45-55% Al:Ti en la superior y 90:10 en la inferior, lo que muestra la disolución del titanio.

Las ecuaciones que describen la disolución de la capa son las siguientes [255]:



La formación del compuesto intermetálico TiAl_3 se ha confirmado tanto por microscopía electrónica y EDS en la que se ha observado la presencia de compuestos laminares en la superficie de la gota (después de dos horas de reacción) como por difracción de Rayos X, aunque no ha sido detectado en todas las muestras.

Las ecuaciones restringen la composición de $(\text{Ti},\text{Al})\text{N}$ a valores de titanio mayores al 50%. Valores inferiores al 60% de aluminio mantienen la estructura cristalina cubica del TiN . Si la concentración de aluminio aumenta, la estructura cristalina del compuesto cambia a hexagonal [256]. Este extremo no ha sido detectado en ningún caso por difracción de RX lo que indicaría que el exceso de aluminio detectado en la capa de TiN - $(\text{Ti},\text{Al})\text{N}$ mostrado en la Figura I-13 se trata de aluminio libre que ha infiltrado a través de los límites de grano pero no ha reaccionado con el titanio. Hay que tener en cuenta que la formación de TiAl_3 será minoritaria en comparación con los otros intermetálicos Fe-Al.

La Figura I-14 muestra los difractogramas de las muestras después de la reacción con Al99. Se incluye como referencia un sustrato recubierto con TiN .

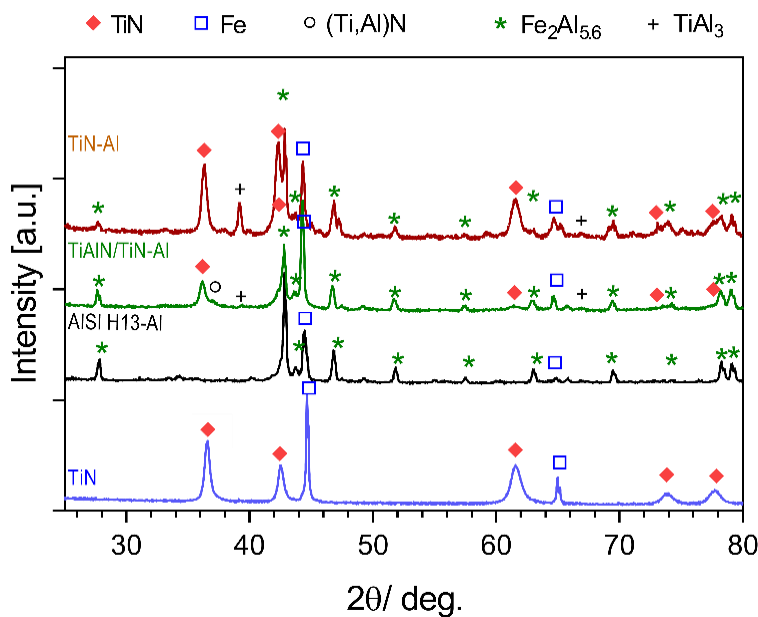


Figura I-14. Difracción de RX de los sustratos después de la reacción con Al99

Las señales principales que se observan corresponden a los sustratos (H13, TiN y (Ti,Al)N). Adicionalmente, se observa la presencia del compuesto intermetálico Fe_2Al_5 tras la reacción con aluminio. La fase intermetálica Fe_4Al_{13} presenta sus señales principales a 43.02, 43.15, 44.85 y 44.30, que aparecen bajo las señales correspondientes a la orientación (221) del compuesto Fe_2Al_5 y (001) de hierro, lo que dificulta la identificación de esta fase minoritaria.

La Tabla I-4 resume las fases detectadas mediante difracción en los sustratos a temperatura ambiente, tras el tratamiento térmico a 800°C y después de la reacción con Al99.

Tabla I-4 Fases detectadas mediante difracción de RX en los sustratos a temperatura ambiente, tras el tratamiento térmico a 800°C y después de la reacción con Al99.

| Muestra | RT | 800°C | 800°C + Al 99,998% |
|------------------|----------------|----------------|--|
| H13 | Fe | Fe | Fe + Fe_2Al_5 |
| H13-TiN | TiN | TiN | TiN + Fe_2Al_5 + Al_3Ti |
| H13-(Ti,Al)N-TiN | (Ti,Al)N + TiN | (Ti,Al)N + TiN | (Ti,Al)N + TiN + Fe_2Al_5 + Al_3Ti |

I.3 MECANISMO DE MOJABILIDAD SOBRE RECUBRIMIENTOS PVD CON ALUMINIO 99

Las curvas de mojabilidad sobre recubrimientos TaN y TiB_2 descritas en el capítulo 6 mostraban la presencia de un segmento lineal que mostraba que la mojabilidad estaba controlada por la reacción en la triple línea como la etapa limitante del proceso de mojado. La dependencia de la velocidad de avance con el espesor del recubrimiento y la composición del mismo, indicaban que la fractura del recubrimiento era el proceso limitante en el avance de la gota.

Con el objeto de verificar si el mecanismo de avance de la gota de aluminio fundido es ampliable a otros recubrimientos depositados por PVD, se han realizado ensayos de mojabilidad con diferentes recubrimientos (TiN y MoN arc-PVD, TiN, TiN-(Ti,Al)N, MoN arc-PVD, DLC- CrN MS-DC, TiN HiPIMS). A continuación se presentan algunos ejemplos de los resultados obtenidos:

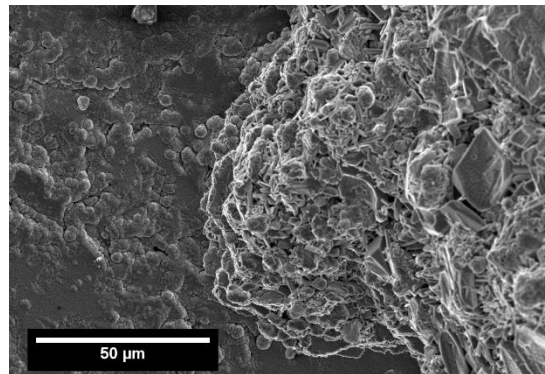
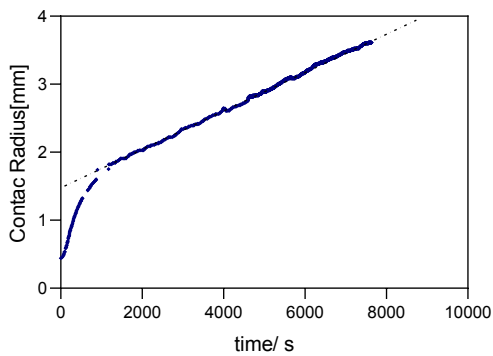
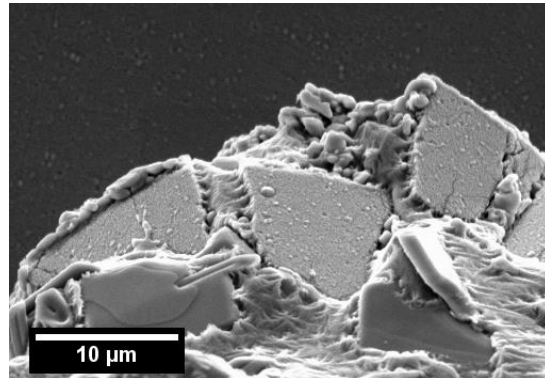
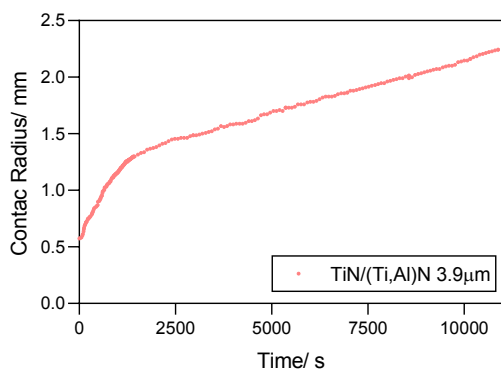
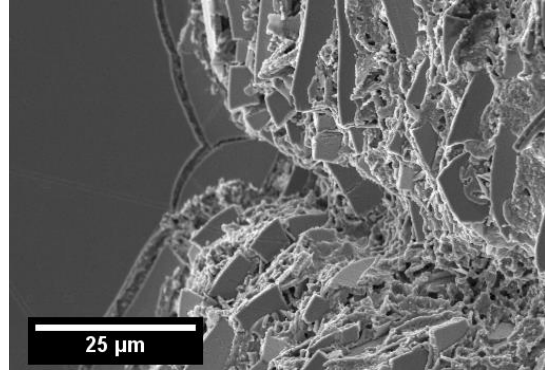
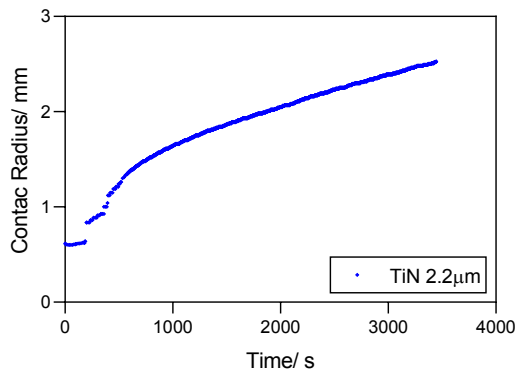


Figura I-15. Evolución del radio de contacto en función del tiempo e imagen del frente de reacción para los ensayos de mojabilidad sobre el recubrimiento TiN, TiN-(Ti,Al)N y TiN-PVD con rugosidad inducida.

La mojabilidad de muestras de H13 recubiertas por TiN o por una bicapa TiN-(Ti,Al)N MS-DC PVD muestran la presencia de una etapa de avance del radio de contacto con velocidad constante y la acumulación de fragmentos en el frente de avance de la gota de aluminio. En muestras recubiertas por TiN MS-DC sobre sustratos con rugosidad inducida mediante granallado con corindón el avance de la gota sigue mostrando el segmento lineal descrito anteriormente, aunque los fragmentos no son tan visibles debido al crecimiento irregular de esta capa.

A continuación se presentan algunos resultados de mojabilidad de Al99 sobre algunas capas cerámicas que se llevaron a cabo adicionalmente a las presentadas en el trabajo.

Se han realizado ensayos de mojabilidad sobre muestras recubiertas por TiN HiPIMS bajo distintas condiciones de deposición (Tabla I-5). Los lotes P50-Q150, P70-Q150 y P90-Q150 permiten analizar el efecto de la potencia mientras que la comparación entre P95-Q150 y P95-Q100 permite el análisis de la influencia del caudal de gases en las propiedades finales del recubrimiento.

Tabla I-5. Condiciones de deposición de los distintos lotes TiN HiPIMS

| Muestra | Caudal ml | Potencia W | Espesor μm |
|----------|--------------|---------------|--------------------------|
| P50-Q150 | 150 | 5000 | 1.96 |
| P70-Q150 | 150 | 7000 | 2.85 |
| P95-Q150 | 150 | 9500 | 3.84 |
| P95-Q100 | 100 | 9500 | 6.04 |

Las curvas de mojabilidad del radio de contacto en función del tiempo se presentan en la Figura I-16.a. Los valores de velocidad de avance en función del espesor de recubrimiento se presentan en la Figura I-16.b

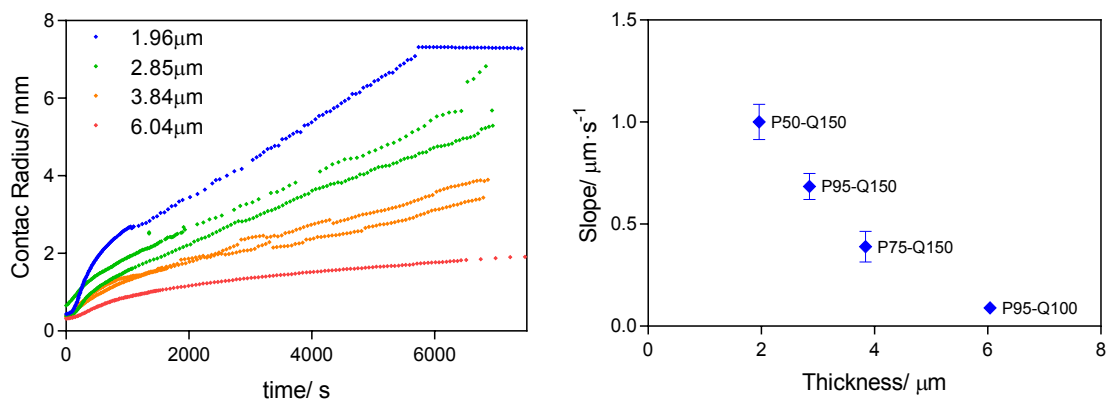


Figura I-16.a Curvas de mojabilidad de TiN HiPIMS y b. Dependencia de la pendiente de la curva radio de contacto vs espesor de capa en función del lote de TiN HiPIMS

De nuevo, se observa una dependencia lineal del radio de contacto con el tiempo y esta velocidad de avance es claramente dependiente del espesor de capa, del mismo modo que se observaba en los ensayos realizados con recubrimientos TiB₂ DC-MS o HiPIMS.

Finalmente se han realizado ensayos de mojabilidad sobre una bicapa DLC-CrN y sobre recubrimientos de nitruro de molibdeno depositados por arc-PVD (Figura I-17).

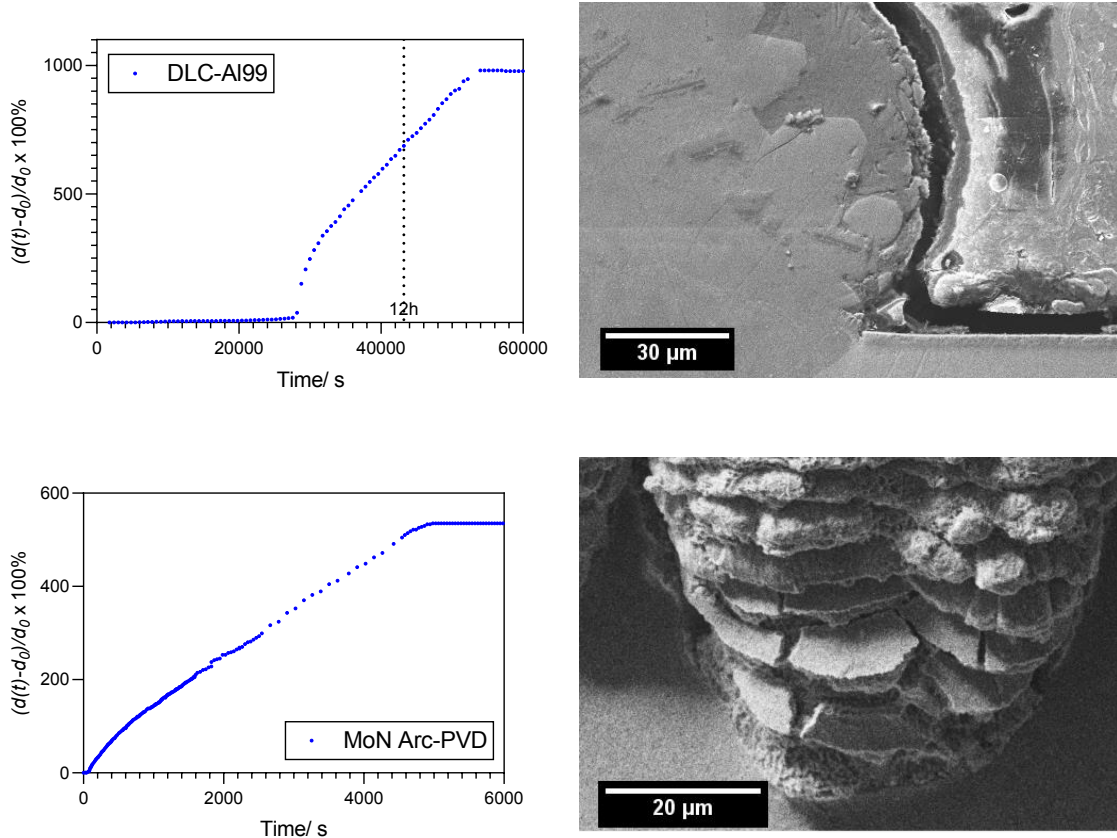


Figura I-17. Curvas de mojabilidad de Al99 sobre sustratos de acero recubiertos por DLC-CrN y MoN Arc-PVD

Las muestras de DLC-CrN resisten el ataque por aluminio puro fundido durante más de cinco horas. Una vez el aluminio llega al sustrato de acero, la gota se extiende sobre la muestra también con velocidad constante. En el caso de las muestras recubiertas por MoN este periodo inicial no se observa pero sí que se vuelve a mostrar el avance del radio de contacto con velocidad constante.

Todos los ensayos de mojabilidad con aluminio fundido realizados sobre muestras de acero de trabajo en caliente H13 recubiertas mediante PVD muestran el mismo mecanismo de mojado. Por un lado, la superficie de la muestra presenta la fractura del recubrimiento de manera secuencial y los fragmentos se acumulan en la superficie de la gota de aluminio, especialmente en el frente de reacción. El análisis de las secciones transversales mostradas en las secciones 0 y 0 demuestra que la formación de la capa de intermetálicos entre la gota de aluminio y el sustrato de acero es común en todas las muestras. Por otro lado, la representación de las curvas de mojabilidad de ángulo de contacto en función del tiempo muestra un segmento lineal equivalente al observado en los recubrimientos TaN y TiB₂ y señala la velocidad de reacción en la triple línea como mecanismo limitante en el avance de la gota.

El hecho que recubrimientos de distintas composiciones, espesor de capa, rugosidad y técnica de deposición muestren un comportamiento análogo demuestra la validez del

mecanismo propuesto para la mojabilidad de capas cerámicas sobre sustratos de acero de trabajo en caliente.

I.4 REACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS CON AlSiCu

En este apartado se describen las fases formadas tras los ensayos de mojabilidad entre el acero de trabajo en caliente H13 con o sin recubrimientos.

I.4.1 ACERO H13

Los ensayos realizados con la aleación AlSiCu sobre los sustratos de acero H13 muestran la formación de compuestos intermetálicos de morfología prismática hexagonal que parten de la superficie del acero hacia e interior de la gota. Estos prismas se observan a lo largo de toda la superficie en contacto Fe-Al.

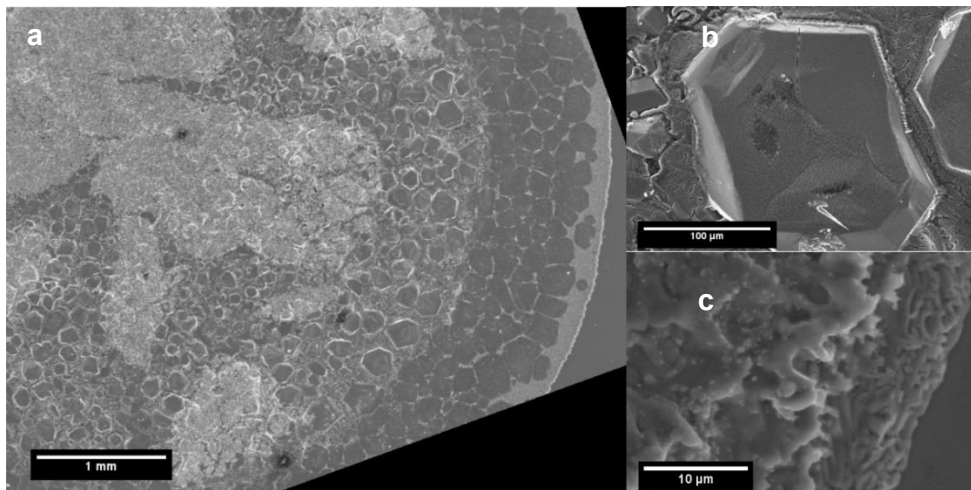


Figura I-18. a. Imagen de microscopía electrónica de la superficie de H13 después del ensayo de reactividad con AlSiCu, b. detalle de los compuestos intermetálicos formados. c. detalle del frente de avance.

El análisis por EDS de la composición de los compuestos intermetálicos observados en la Figura I-18 muestra que están formados por la fase α -AlFeSi (τ_5) y la composición elemental se resume en la Tabla 5-8.

Tabla I-6. Composición de los compuestos intermetálicos observados en la Figura I-18

| COMPOSICIÓN %at. | | | | | FASE |
|------------------|------|-----|------|-----|--|
| Al | Si | Cr | Fe | Cu | |
| 69.7 | 10.0 | 1.2 | 17.5 | 1.6 | $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (τ_5 , α -AlFeSi) |

En la Figura I-18.c se observa que el frente de avance de la mojabilidad con AlSiCu presenta dos capas. El análisis por EDX de la composición del frente de reacción se presenta en la Figura I-19.

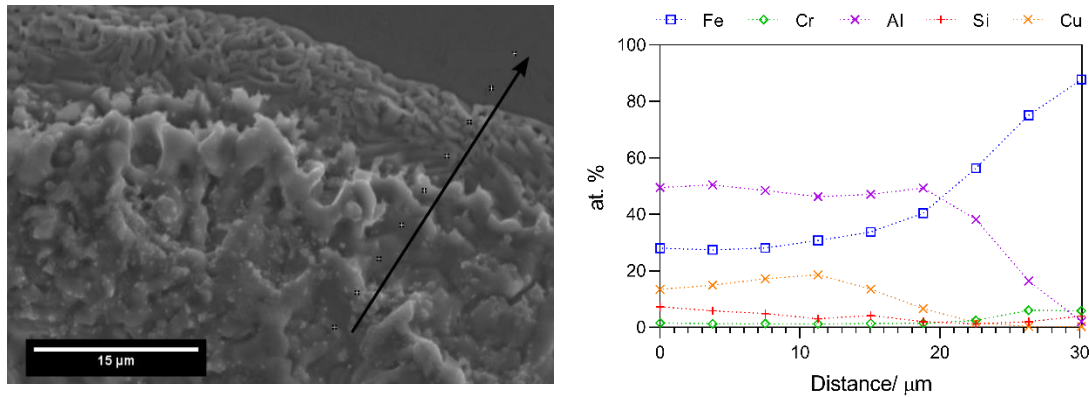


Figura I-19. Imagen del frente de avance de AlSiCu sobre H13 y su composición.

La capa inferior, que es la que avanza más rápido y está en contacto con el acero, tiene un contenido en cobre de aproximadamente el 3%. La superior tiene contenidos de cobre superiores al 15%. Esto muestra que el cobre en general no reacciona formando intermetálicos si no que se queda disuelto en el aluminio. Según el diagrama de fases cobre-aluminio, a 800°C el aluminio puede solubilizar casi un 50% de cobre [157]

La Figura I-20 (a) presenta la sección transversal de la muestra H13-AlSiCu después del ensayo a 800°C. Las figuras (b) y (c) presentan detalles del frente de avance y del centro de la gota.

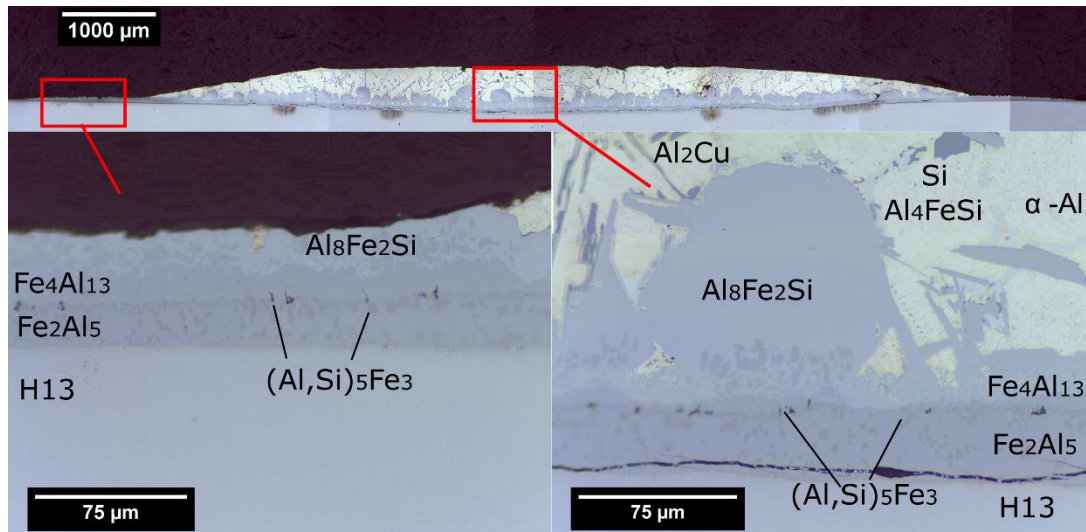


Figura I-20. a. Sección transversal de la muestra H13-AlSiCu. b. Detalle del frente de avance. c. Detalle del centro de la muestra

La interfase formada por los compuestos intermetálicos Fe₂Al₅ y Fe₄Al₁₃ es equivalente a la observada en la pareja H13-Al99, pero se aprecian dos diferencias marcadas respecto a las secciones con la aleación Al99. Por un lado, se observa la formación de diferentes compuestos ternarios Al-Si-Fe en la interfase, y por otro, la morfología de la interfase acero-aluminio pierde la morfología de lenguas de la capa Fe₂Al₅.

La interfase entre la gota y el sustrato es equivalente a la descrita en las muestras de mojabilidad con aluminio puro con la diferencia de que también se observa la presencia de partículas de τ_5 -Al₈Fe₂Si, τ_6 -Al₄FeSi y τ_1 -(Al,Si)₅Fe₃. La fase τ_5 -Al₈Fe₂Si corresponde a los compuestos intermetálicos observados en la superficie de la muestra (Figura I-18). Esta fase cristaliza en dos formas cristalinas, la cúbica y la hexagonal. La primera se describe en presencia de elementos de transición minoritarios (Cr o Mn).

La aparición de la fase τ_1 -(Al,Si)₅Fe₃ en forma de precipitado en el interior de la fase Fe₂Al₅ y en la interfase Fe₂Al₅/ Fe₄Al₁₃ es debido a la baja solubilidad de silicio en la fase Fe₂Al₅ a bajas temperaturas.

Adicionalmente, en el interior de la gota se observan las siguientes fases: α -aluminio (gris claro), fases intermetálicas y silicio. Las fases intermetálicas observadas se describen en la literatura como granular (G), escritura china (chinese script), poliédricas así como la fase eutéctica Al-Al₂Cu.

En las tres imágenes se observa como la morfología de lenguas de la capa de desaparece con la presencia de silicio en la aleación y la interfase pasa a ser plana. Esto es debido a que el silicio se incorpora en la capa intermetálica y reduce la velocidad de difusión de los átomos de aluminio en la fase Fe₂Al₅, ocupando los huecos en el eje c de la estructura cristalina y eliminando la fuerza motriz de la formación de esta fase [224].

I.4.2 TiN PVD

En este caso, a diferencia de la aleación Al99 que moja el sustrato, no se detecta interacción entre el AlSiCu fundido y el recubrimiento.

Tal y como se observa en las imágenes tomadas durante los ensayos de mojabilidad, el fragmento de AlSiCu adquiere forma esférica debido a la fusión del mismo pero contrariamente a lo observado sobre los sustratos metálicos, sobre sustratos TiN o (Ti,Al)N no se observa evolución.

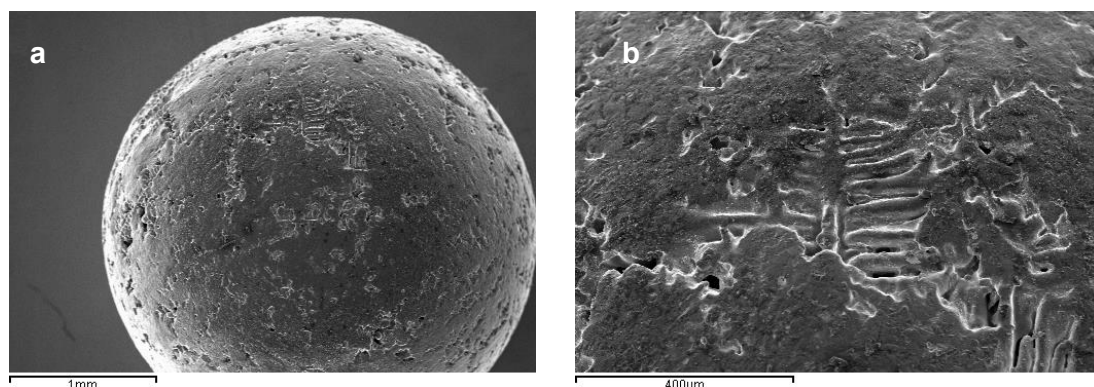


Figura I-21. a Imagen de microscopía electrónica de la gota de aluminio después de un ensayo de reactividad sobre TiN PVD. b. Detalle de las dendritas en la superficie de la gota

En la Figura I-21.a se muestra una imagen de SEM de una esfera de aluminio AlSiCu sobre acero H13 recubierto con TiN PVD después del ensayo de reactividad. En la figura

b. se observa crecimiento de dendritas debido al enfriamiento de la gota fundida al reducir la temperatura una vez ha finalizado el ensayo.

La sección transversal de la gota observada por microscopía óptica se presenta en la Figura I-22.

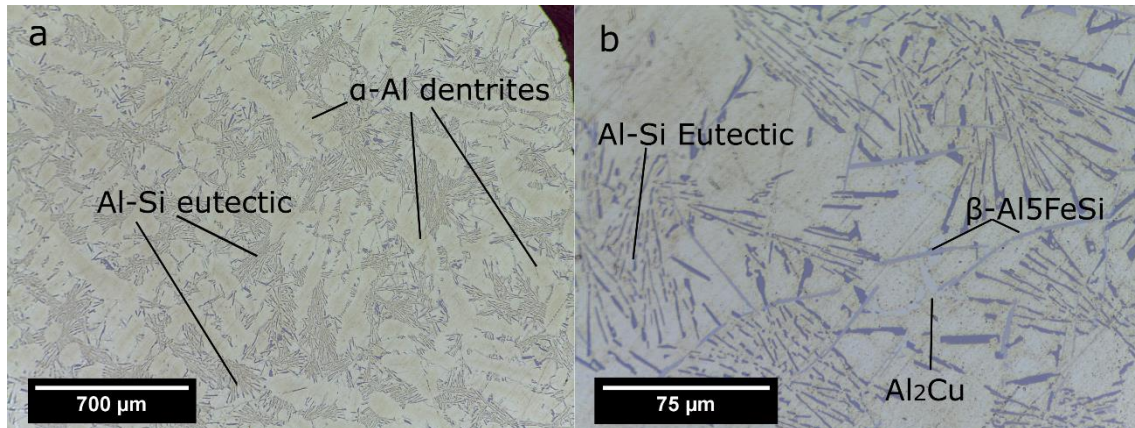


Figura I-22. Microscopía óptica de la sección transversal de la gota de AlSiCu después de un ensayo de mojabilidad sobre TiN PVD. (a) estructura detrítica rodeada de partículas de Silicio eutéctico (b) imagen de mayor magnificación mostrando los intermetálicos formados durante el enfriamiento

La morfología de las fases presentes en el interior de la gota muestra que se han generado por enfriamiento y no por solidificación isotérmica. Las aleaciones Al-Si solidifican mediante una precipitación primaria de dendritas rodeadas por el eutéctico Al-Si-Cu tal y como se muestra en la Figura I-22(a). En las aleaciones hipoeutécticas el aluminio primario solidifica en forma dendrítica que a menudo presentan cuatro brazos secundarios alrededor de la dendrita principal [257].

A pesar de la alta solubilidad del hierro en aluminio líquido y sus aleaciones, este presenta una muy baja solubilidad en el sólido (máx. 0.05% en peso, 0.025% at) de modo que tiende a combinarse con otros elementos para formar fases intermetálicas[258]. En ausencia de silicio, las fases dominantes formadas son Al_3Fe y Al_5Fe_2 pero en presencia de Silicio, las principales fases que se forman son la fase hexagonal $\alpha-Al_8Fe_2Si$, de morfología gráfica china (chinese script) o poliédrica y la fase monoclinica/ ortorrómbica $\beta-Al_5FeSi$ de forma acicular – plaquetas para la fase β [259,260].

El análisis de la sección transversal por microscopía electrónica muestra la presencia de diferentes fases, que han sido cuantificadas por EDS.

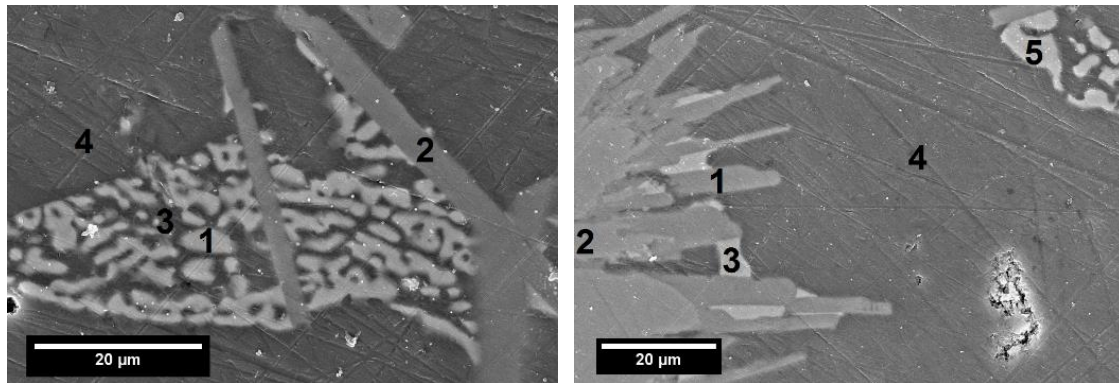


Figura I-23 Detalle de los compuestos intermetálicos observados en el interior de la gota de AISiCu tras los ensayos de reactividad

La composición elemental de las diferentes fases observadas se ha determinado por EDS y se presenta en la Tabla I-7

Tabla I-7. Análisis de EDX de las distintas fases presentes en el interior de la gota de AISiCu tras el ensayo de mojabilidad sobre TiN PVD.

| | SOI | Composición At.% | | | | Fase |
|----------|-----|------------------|-----|-----|-----|--------------------------------------|
| | | Al | Si | Fe | Cu | |
| A | 1 | 70 | 2 | --- | 28 | Al ₂ Cu |
| | 2 | 64 | 21 | 15 | --- | β-Al ₅ FeSi |
| | 3 | 56 | 41 | --- | 3 | Eutético |
| | 4 | 98 | 2 | --- | --- | Matriz Al (Si, Cu) |
| B | 1 | 66 | 19 | 15 | --- | β-Al ₅ FeSi |
| | 2 | 69 | 11 | 18 | 2 | α-Al ₈ Fe ₂ Si |
| | 3 | 70 | --- | --- | 30 | Al ₂ Cu |
| | 4 | 100 | --- | --- | --- | Matriz Al (Si, Cu) |
| | 5 | 70 | --- | --- | 30 | Al ₂ Cu |

Las fases analizadas 2A, 1B y 2B presentan una morfología acicular corresponde a la fase β Al₅FeSi tanto por composición como por morfología. En sección transversal presenta morfología acicular, pero el análisis de imágenes en 3D muestra que se trata de plaquetas[259]. Las fases con alto contenido en cobre se observan más claras.

La morfología de la fase 3 en la figura A corresponde al eutético, aunque la composición por EDS señale una relación 56:41. Esto es debido a la proximidad de las dos fases del eutético que no permite la resolución individual por microanálisis de cada una de las fases.

Si se realizan pulidos secuenciales de modo que se va desbastando la gota y se analiza posteriormente, se observa que la capa se rompe y aparece una zona de reacción por debajo de esta en la zona correspondiente al sustrato (Figura I-24)

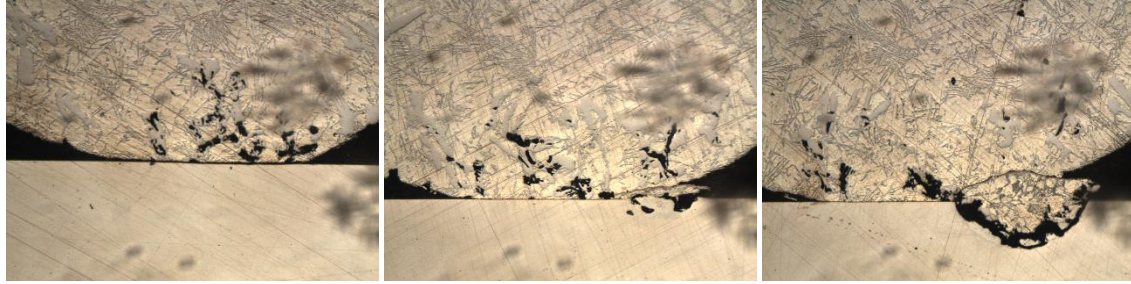


Figura I-24. Sección transversal de la gota de AlSiCu tras los ensayos de reactividad después de pulidos sucesivos.

Esta zona de reacción aumenta de diámetro a medida que se van realizando más secciones transversales. Esta zona afectada tiene una forma de casquete semiesférico i se puede observar aún la capa en la interfase, lo que indica que la difusión se da de manera muy puntual.

Una vez ha difundido el aluminio en el hierro se da una difusión rápida de hierro en aluminio (el coeficiente de difusión de hierro en aluminio fundido es mucho mayor que el de aluminio en hierro) y se da una disolución del hierro en el aluminio que migra hacia el interior de la gota. Esto da lugar a la formación de los compuestos intermetálicos que ya se habían observado en la reacción de acero con Al y AlSiCu.

El análisis de las secciones transversales de las gotas en los ensayos con AlSiCu muestra que el hierro ha difundido en el interior de la gota de aluminio, lo que se observa por la presencia de compuestos intermetálicos Al-Si-Fe en el interior de la gota. El análisis de la sección transversal de la gota por microscopía óptica muestra una zona de color gris más intenso junto con una grieta por contracción y el interior de la zona afectada. El estudio por microscopía electrónica no permite diferenciar estas dos zonas pero el análisis por EDS muestra la presencia de tres zonas de composición característica.

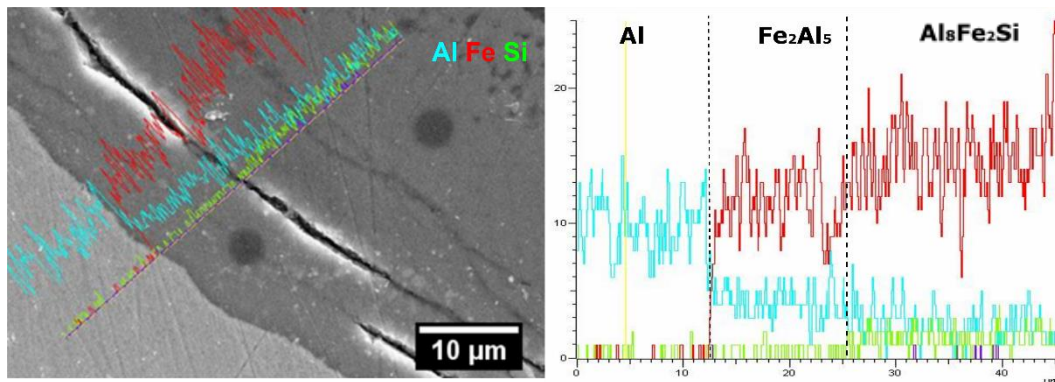


Figura I-25. Análisis por EDX de la interfase acero-AlSiCu

Una vez el aluminio ha difundido en el hierro se da una difusión rápida de hierro en aluminio y se da una disolución del hierro en el aluminio que migra hacia el interior de la gota dando lugar a la formación de una capa de compuestos intermetálicos equivalente a la observada en los ensayos con aluminio puro. Asimismo la disolución de silicio en el interior de la capa de compuestos intermetálicos disminuye la velocidad de

crecimiento de la misma y da lugar a la formación de los compuestos intermetálicos τ_1 - $(Al,Si)_5Fe_3$ y τ_5 - Al_8Fe_2Si .

El análisis de las secciones laterales permiten describir la morfología de estas inclusiones como concéntrica a partir de un punto inicial de picadura y la morfología coincide con la observada en la mojabilidad con AlSiCu de las muestras recubiertas. Esto indica que es también una corrosión localizada debido a la infiltración de aluminio a través de un lugar puntual.

El análisis del interior de la gota muestra la presencia de secciones de capa, tal y como se observaba por microscopía óptica.

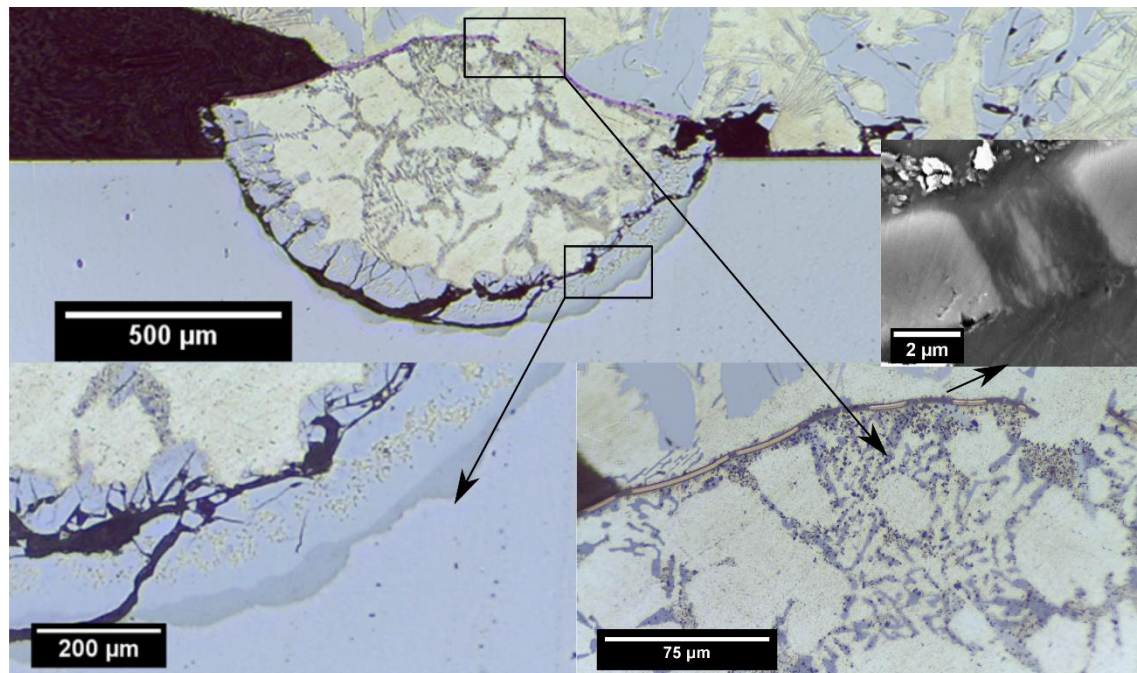


Figura I-26 Detalle de la sección transversal de la interfase H13-AlSiCu

Mientras que gran parte de los segmentos de capa se muestran homogéneos y densos, hay alguna sección de la capa que muestra a presencia de canales de difusión de aluminio (se observa por el contraste de color). Esto demuestra que el mecanismo de infiltración de aluminio al sustrato de acero a través de las capas de nitruro de titanio se da por corrosión local del recubrimiento.

Es posible observar en la Figura I-26 que la aleación de aluminio realmente reacciona con la capa de nitruro de titanio, pero la gota no progresa y la reacción con el sustrato de acero se limita a un área pequeña debajo del punto de contacto del aluminio fundido con el sustrato.

Masayoshi et al en [261] describen la difusión mutua entre diferentes aleaciones de aluminio y aceros. Informan que la constante de difusión del aluminio depende tanto de la composición del acero como de las aleaciones de aluminio. Para el aluminio puro, la constante de difusión es mayor que la de las aleaciones con Si como mínimo, para la pareja H13 - AlSiBe, e informan una acción inhibitoria de Si contra la difusión en Fe pero no la disolución de hierro en Al.

I.5 MOJABILIDAD DE RECUBRIMIENTOS PVD CON AlSiCu

Se ha analizado el efecto de la aleación empleada en los resultados de mojabilidad. Como se ha descrito en la sección 0, la reactividad entre AlSiCu después de estar en contacto dos horas se limita a una difusión local en el interior del sustrato recubierto.

Los ensayos de mojabilidad a tiempos más largos muestran la evolución de la gota de aluminio sobre el sustrato mediante un proceso equivalente al observado con aluminio puro.

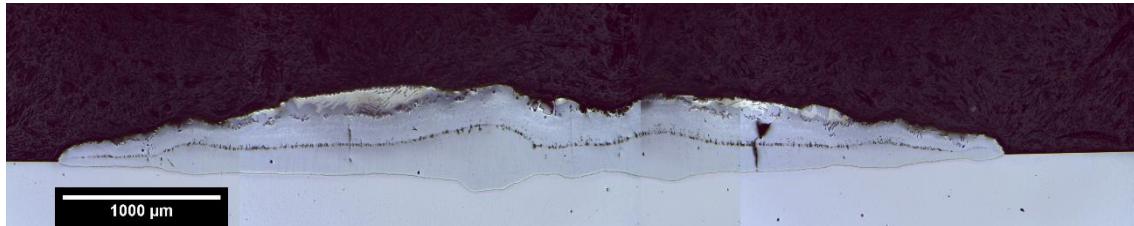


Figura I-27. Sección transversal de la muestra H13-TiN – AlSiCu tras 24h de ensayo

En ensayos de reactividad de 24h se observa como la zona de reacción se amplía hasta que el aluminio fundido se consume en su práctica totalidad de manera equivalente a lo que se observaba con aluminio puro.

La representación de las curvas de mojabilidad demuestra que el mecanismo es equivalente al observado en los ensayos de mojabilidad con aluminio puro

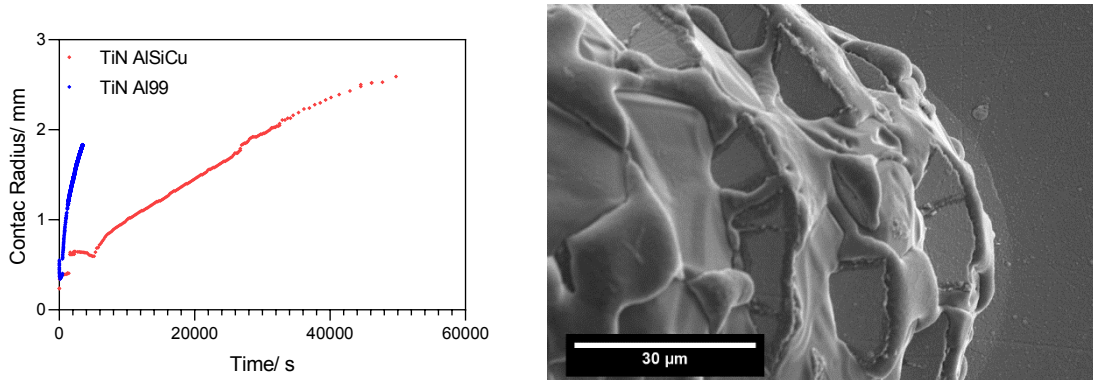


Figura I-28. Curvas de mojabilidad de Al99 y AlSiCu sobre sustratos de acero recubiertos por TiN PVD

El detalle de la superficie muestra la generación de compuestos intermetálicos de geometría equivalente a la observada en la reactividad entre H13 y AlSiCu. Adicionalmente, se observan los fragmentos de capa, equivalentes a los observados en la superficie de las muestras TiN-Al99.

En la Figura I-28 se muestra por un lado el metal entre las capas de recubrimiento que presenta una morfología redondeada lo que revela que aún se encontraba en estado

líquido al enfriar el sistema. También se observa que los bordes de los fragmentos de capa presentan un contraste más oscuro que el interior de la capa. Esto se explica por la difusión del metal fundido en el interior de la capa, de la misma manera que se observaba en la Figura I-13 en la mojabilidad de TiN con Al99 y en la Figura I-26 en el caso de TiN con AlSiCu.

En ensayos de acero recubierto por DLC-CrN, el efecto de la aleación presenta un resultado análogo al observado en las muestras recubiertas por TiN.

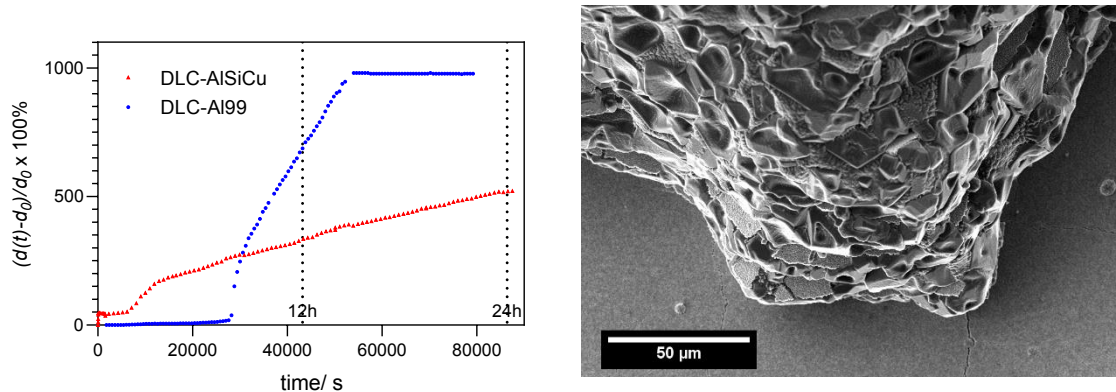


Figura I-29. Curvas de mojabilidad de Al99 y AlSiCu sobre sustratos de acero recubiertos por DLC-CrN

I.6 CONCLUSIONES

Todos los ensayos de mojabilidad con aluminio fundido realizados sobre muestras de acero de trabajo en caliente H13 recubiertas mediante PVD muestran el mismo mecanismo de mojado que el descrito para los recubrimientos PVD en el capítulo 6.

Los compuestos intermetálicos generados dan lugar a un aumento de volumen debajo de la capa que se observa como un aumento de presión neto por debajo del recubrimiento lo que permite la fractura de la capa y el avance de la gota.

Los ensayos de mojabilidad de AlSiCu sobre TiN han demostrado la presencia de corrosión puntual y localizada a través de la capa de TiN. Esta corrosión progresa dando lugar a un casquete esférico concéntrico al punto de ataque inicial, formado durante las dos horas de duración de los ensayos de mojabilidad.

En ensayos largos, el avance de la gota muestra un comportamiento análogo al observado con aluminio puro pero la velocidad de avance de la gota es mucho menor debido a la presencia de silicio, que disminuye la velocidad de formación de los compuestos intermetálicos debajo de la capa de nitruro de titanio.

En definitiva, los ensayos de AlSiCu y Al son equivalentes en el proceso de evolución pero el hecho de que los intermetálicos presenten una menor difusión de aluminio a través de ellos ralentiza de gran manera el avance de la gota.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Ducker Worldwide, Aluminum Content in North American Light Vehicles 2016 To 2028, 2017.
- [2] Dupont Industries, Automakers Press On with Lightweighting Plans According to DuPont Sponsored Survey, 7th Annu. Ward's Automot. Trends Surv. (2017).
- [3] Aluminum Association's Aluminum Transportation Group (ATG), Aluminum Advantages: Efficiency, DriveAluminum. (2019).
- [4] Michael Stacey Architects, Aluminium Recyclability and Recycling, Cwinger Press, Nottingham, Llundain, 2015.
- [5] The international Aluminum Institute, Aluminium in Transport – Recyclable, 44 (2012) 2.
- [6] European Parliament (EU), Directiva 2000/53/CE del parlamento Europeo y del Consejo de 18 de setiembre de 2000 relativa a los vehiculos al final de su vida útil, 2000.
- [7] J.R.R. Davis, Aluminum and Aluminum Alloys, Light Met. Alloy. 66 (2001) 351–416.
- [8] A.P. Mouritz, ed., Production and casting of aerospace metals, in: Introd. to Aerosp. Mater., Woodhead Publishing, 2012: pp. 128–153.
- [9] D. Weiss, Advances in the Sand Casting of Aluminium Alloys, Elsevier Ltd., 2018.
- [10] S. Pattnaik, D.B. Karunakar, P.K. Jha, Developments in investment casting process - A review, J. Mater. Process. Technol. 212 (2012) 2332–2348.
- [11] W.A. Butler, G. Timelli, E. Battaglia, F. Bonollo, Die Casting (Permanent Mold), 2016.
- [12] P. Kapranos, D. Brabazon, S.P. Midson, S. Naher, T. Haga, Advanced Casting Methodologies: Inert Environment Vacuum Casting and Solidification, Die Casting, Compocasting, and Roll Casting, Elsevier, 2014.
- [13] D. Klobčar, L. Kosec, B. Kosec, J. Tušek, Thermo fatigue cracking of die casting dies, Eng. Fail. Anal. 20 (2012) 43–53.
- [14] S. Gulizia, M.Z. Jahedi, E.D. Doyle, Performance evaluation of PVD coatings for high pressure die casting, Surf. Coatings Technol. 140 (2001) 200–205.
- [15] A. Molinari, M. Pellizzari, G. Straffelini, M. Pirovano, Corrosion behaviour of a surface-treated AISI H11 hot work tool steel in molten aluminium alloy, Surf. Coatings Technol. 126 (2000) 31–38.
- [16] F. Bonollo, N. Gramegna, G. Timelli, High-pressure die-casting: Contradictions and challenges, Jom. 67 (2015) 901–908.
- [17] C.M.D. Starling, J.R.T. Branco, Thermal fatigue of hot work tool steel with hard coatings, Thin Solid Films. 308–309 (1997) 436–442.
- [18] Z.W. Chen, Formation and progression of die soldering during high pressure die casting, Mater. Sci. Eng. A. 397 (2005) 356–369.
- [19] SpotlightMetal, Basic Knowledge of Die Casting Tools and Molds, (2019).

- [20] S. Shankar, D. Apelian, Die soldering: Effect of process parameters and alloy characteristics on soldering in the pressure die casting process, *Int. J. Cast Met. Res.* 15 (2002) 103–116.
- [21] Z. Dacic, D. Živkovic, N. Catipovic, J. Bilic, High pressure die casting mould repair technologies, *Mech. Technol. Struct. Mater.* 2017 (2017) 23–28.
- [22] Dynacast, Mold Release | Die Casting Lubricant | Die Cast Manufacturer, (2018).
- [23] J.K. Fink, *Reactive Polymers Fundamentals and Applications: A Concise Guide to Industrial Polymers: Second Edition*, Elsevier Inc., 2013.
- [24] E. Lugscheider, C. Barimani, S. Guerreiro, K. Bobzin, Corrosion tests of PVD coatings with die lubricant used for Al high-pressure die-casting dies, *Surf. Coatings Technol.* 108–109 (1998) 408–412.
- [25] E. Bernacchi, A. Ferrero, E. Garibaldi, A. Korovkin, G. Pontini, PVD Coatings in Aluminium die Casting dies and Steel Forming Tools, *Metall. Sci. Technol.* 14 (1996) 3–11.
- [26] G.J. Gibbons, R.G. Hansell, Down-selection and optimization of thermal-sprayed coatings for aluminum mould tool protection and upgrade, *J. Therm. Spray Technol.* 15 (2006) 340–347.
- [27] P.L. Fauchais, J.V.R. Heberlein, M.I. Boulos, Overview of Thermal Spray, in: *Therm. Spray Fundam. From Powder to Part*, Springer Science + Business Media, New York, 2014: pp. 1–1566.
- [28] D. Mattox, *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*, 2nd ed., William Andrew, Kidlington, Burglington, 2010.
- [29] Q.M. Mehran, M.A. Fazal, A.R. Bushroa, S. Rubaiee, A Critical Review on Physical Vapor Deposition Coatings Applied on Different Engine Components, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 43 (2018) 158–175.
- [30] Sliver Tech, *The Various Sputtering Methods*, (2015).
- [31] Z. Cao, Thin film growth for thermally unstable noble-metal nitrides by reactive magnetron sputtering, in: *Thin Film Growth*, Elsevier, 2011: pp. 185–210.
- [32] A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Míguez, G. Pinto, Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands, *Coatings.* 8 (2018) 402.
- [33] N. Kaiser, Review of the fundamentals of thin-film growth, *Appl. Opt.* 41 (2002) 3053.
- [34] J. A. Thornton, High rate thick film growth, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977) 239.
- [35] C.H. Wu, The chemical potential for stress-driven surface diffusion, *J. Mech. Phys. Solids.* 44 (1996) 2059–2077.
- [36] K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis, High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 1661–1684.
- [37] A. Anders, A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching, *Thin Solid Films.* (2010) 4087–4090.

- [38] A. Mazor, D.J. Srolovitz, P.S. Hagan, B.G. Bukiet, Columnar growth in thin films, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 424–427.
- [39] M. Čekada, Properties and Characterization of Thin Films, in: E. Belin-Ferré (Ed.), *Surf. Prop. Eng. Complex Internet.*, World Scientific, 2010: pp. 1–48.
- [40] D. Manova, J.W. Gerlach, S. Mändl, Thin film deposition using energetic ions, *Materials (Basel)*. 3 (2010) 4109–4141.
- [41] A.K. Krella, Degradation of protective PVD coatings, in: *Handb. Mater. Fail. Anal. with Case Stud. from Chem. Concr. Power Ind.*, Elsevier Ltd., 2015: pp. 411–440.
- [42] Y. Xi, K. Gao, X. Pang, H. Yang, X. Xiong, H. Li, A.A. Volinsky, Film thickness effect on texture and residual stress sign transition in sputtered TiN thin films, *Ceram. Int.* 43 (2017) 11992–11997.
- [43] W.J. Shen, M.H. Tsai, Y.S. Chang, J.W. Yeh, Effects of substrate bias on the structure and mechanical properties of $(Al_{1.5}CrNb_{0.5}Si_{0.5}Ti)N_x$ coatings, *Thin Solid Films*. 520 (2012) 6183–6188.
- [44] J. Pelleg, L.Z. Zevin, S. Lungo, N. Croitoru, Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates, *Thin Solid Films*. 197 (1991) 117–128.
- [45] J.H. Je, D.Y. Noh, H.K. Kim, K.S. Liang, Preferred orientation of TiN films studied by a real time synchrotron x-ray scattering, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 6126–6133.
- [46] L. Combadiere, J. Machet, Reactive magnetron sputtering deposition of TiN films. II. Influence of substrate temperature on the mechanical properties of the films, *Surf. Coatings Technol.* 88 (1997) 28–37.
- [47] J. Andersson, A.P. Ehasarian, A. Anders, Observation of Ti^{4+} ions in a high power impulse magnetron sputtering plasma, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 2–4.
- [48] A. Anders, Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS), *J. Appl. Phys.* 121 (2017) 1–34.
- [49] J.T. Gudmundsson, N. Brenning, D. Lundin, U. Helmersson, High power impulse magnetron sputtering discharge, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 30 (2012) 030801.
- [50] C.L. Chang, S.G. Shih, P.H. Chen, W.C. Chen, C.T. Ho, W.Y. Wu, Effect of duty cycles on the deposition and characteristics of high power impulse magnetron sputtering deposited TiN thin films, *Surf. Coatings Technol.* 259 (2014) 232–237.
- [51] D. Tejero-Martin, M. Rezvani Rad, A. McDonald, T. Hussain, *Beyond Traditional Coatings: A Review on Thermal-Sprayed Functional and Smart Coatings*, Springer US, 2019.
- [52] A. Wank, *Basics of thermal spray technology*, GTV Verschleiss-Schutz GmbH. (2006) 1–20.
- [53] H. Herman, C.C. Bern, H. Wang, Plasma Sprayed Ceramic Coatings, in: J.B. Watchman, R.A. Haber (Eds.), *Ceram. Film. Coatings*, Noyes Publications, New Jersey, 1993: pp. 131–188.
- [54] T. Varis, T. Suhonen, A. Ghabchi, A. Valarezo, S. Sampath, X. Liu, S.P. Hannula, Formation mechanisms, structure, and properties of HVOF-sprayed WC-CoCr coatings: An approach toward process maps, *J. Therm. Spray Technol.* 23 (2014)

- 1009–1018.
- [55] S. Amin, H. Panchal, A. Professor, A Review on Thermal Spray Coating Processes, *Int. J. Curr. Trends Eng. Res. Sci. J. Impact Factor*. 2 (2016) 556–563.
- [56] H. Reveron, *Termorociado*, (2002).
- [57] N.K. Grover, a Comprehensive Review of Thermal Spray Coating for Coal Fired Power, *Int. J. Mech. Eng. Technol.* 8 (2017) 1208–1217.
- [58] R.C. Souza, H.J.C. Voorwald, M.O.H. Cioffi, Fatigue strength of HVOF sprayed Cr_3C_2 -25NiCr and WC-10Ni on AISI 4340 steel, *Surf. Coatings Technol.* 203 (2008) 191–198.
- [59] M. Oksa, E. Turunen, T. Suhonen, T. Varis, S.-P. Hannula, Optimization and Characterization of High Velocity Oxy-fuel Sprayed Coatings: Techniques, Materials, and Applications, *Coatings*. 1 (2011) 17–52.
- [60] X.M. Li, Y.Y. Yang, T.M. Shao, Y.S. Jin, G. Barbezat, Impact wear performances of Cr_3C_2 -NiCr coatings by plasma and HVOF spraying, *Wear*. 202 (1997) 208–214.
- [61] B. Schwarz, P. Worbs, C. Eisenmenger-Sittner, Applications of a high temperature sessile drop device, *J. Phys. Conf. Ser.* 100 (2008) 082044.
- [62] N. Eustathopoulos, *Wetting by Liquid Metals—Application in Materials Processing: The Contribution of the Grenoble Group*, *Metals (Basel)*. 5 (2015) 350–370.
- [63] J. Berthier, *Theory of Wetting*, 2012.
- [64] N. Eustathopoulos, M.G. Nicholas, B. Drevet, *Wettability at High Temperatures*, Pergamon Press, New York, 1999.
- [65] P. Protsenko, A. Terlain, M. Jeymond, N. Eustathopoulos, Wetting of Fe-7.5%Cr steel by molten Pb and Pb-17Li, *J. Nucl. Mater.* 307–311 (2002) 1396–1399.
- [66] A. Passerone, M.L. Muolo, F. Valenza, L. Kaufman, Wettability of HfB_2 by molten Ni(B) alloys interpreted by CALPHAD methods, Part 2: Wetting and interfacial reactivity, *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 34 (2010) 6–14.
- [67] O. Dezellus, F. Hodaj, C. Rado, J.N. Barbier, N. Eustathopoulos, Spreading of Cu-Si alloys on oxidized SiC in vacuum: Experimental results and modelling, *Acta Mater.* 50 (2002) 979–991.
- [68] O. Kozlova, R. Voytovich, P. Protsenko, N. Eustathopoulos, Non-reactive versus dissolutive wetting of Ag-Cu alloys on Cu substrates, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 2099–2105.
- [69] O. Dezellus, N. Eustathopoulos, Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 4256–4264.
- [70] P.G. de Gennes, Wetting: Statics and dynamics, *Rev. Mod. Phys.* 57 (1985) 827–863.
- [71] R.M. Cannon, E. Saiz, A.P. Tomsia, W.C. Carter, *Reactive Wetting Taxonomy*, *MRS Online Proc. Libr.* 357 (1995) 279–292.

- [72] E. Saiz, A.P. Tomsia, Atomic dynamics and Marangoni films during liquid-metal spreading, *Nat. Mater.* 3 (2004) 903–909.
- [73] T.J. Singler, S. Su, L. Yin, B.T. Murray, Modeling and experiments in dissolutive wetting: A review, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 8261–8274.
- [74] N. Eustathopoulos, R. Voytovych, The role of reactivity in wetting by liquid metals: a review, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 425–437.
- [75] P. Protsenko, J.P. Garandet, R. Voytovych, N. Eustathopoulos, Thermodynamics and kinetics of dissolutive wetting of Si by liquid Cu, *Acta Mater.* 58 (2010) 6565–6574.
- [76] N. Eustathopoulos, Progress in understanding and modeling reactive wetting of metals on ceramics, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 9 (2005) 152–160.
- [77] L. Yin, S.J. Meschter, T.J. Singler, Wetting in the Au-Sn System, *Acta Mater.* 52 (2004) 2873–2888.
- [78] E. Saiz, R.M. Cannon, A.P. Tomsia, Reactive spreading: Adsorption, ridging and compound formation, *Acta Mater.* 48 (2000) 4449–4462.
- [79] K. Landry, N. Eustathopoulos, Dynamics of wetting in reactive metal/ceramic systems: linear spreading, *Acta Mater.* 44 (1996) 3923–3932.
- [80] O. Dezellus, F. Hodaj, N. Eustathopoulos, Chemical reaction-limited spreading: The triple line velocity versus contact angle relation, *Acta Mater.* 50 (2002) 4741–4753.
- [81] A. Mortensen, B. Drevet, N. Eustathopoulos, Kinetics of diffusion-limited spreading of sessile drops in reactive wetting, *Scr. Mater.* 36 (1997) 645–651.
- [82] I. Peter, M. Rosso, F.S. Gobber, Study of protective coatings for aluminum die casting molds, *Appl. Surf. Sci.* 358 (2015) 563–571.
- [83] L. Wang, J.G. Zhang, B. Shen, F.H. Sun, Cutting Performances of Diamond Coated Milling Tools in Machining Aluminum Alloy, *Adv. Mater. Res.* 188 (2011) 122–127.
- [84] S. Bao, K. Tang, A. Kvithyld, T. Engh, M. Tangstad, Wetting of pure aluminium on graphite, SiC and Al₂O₃ in aluminum filtration, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 22 (2012) 1930–1938.
- [85] J. Aguilar-Santillan, Wetting of Al₂O₃ by molten aluminum: the influence of BaSO₄ additions, *J. Nanomater.* 2008 (2008) 1–12.
- [86] V. Laurent, D. Chatain, N. Eustathopoulos, Wettability of SiC by aluminum and Al-Si Alloys, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 244–250.
- [87] W. Mao, T. Noji, K. Teshima, N. Shinozaki, Wettability of molten aluminum-silicon alloys on graphite and surface tension of those alloys at 1273 K (1000°C), *Metall. Mater. Trans. A.* 47 (2016) 3201–3212.
- [88] S. Ploetz, R. Nowak, A. Lohmueller, N. Sobczak, R.F. Singer, Wettability of Low Weight Borides by Commercial Aluminum Alloys – A Basis for Metal Matrix Composite Fabrication, *Adv. Eng. Mater.* (2016) 1–6.
- [89] E. Candan, Effect of Alloying Elements to Aluminium on the Wettability of Al / SiC System, *Turkish J. Eng. Environ. Sci.* 26 (2002) 1–5.

- [90] K.L. Juhasz, P. Baumli, J. Sytchev, G. Kaptay, Wettability of graphite by liquid aluminum under molten potassium halide fluxes, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 7679–7685.
- [91] Q.G. Xu, L.W. Guo, L. Zhang, H. Liu, Wettability of zirconium-coated alumina by molten aluminum, *Surf. Coatings Technol.* 302 (2016) 150–157.
- [92] C.A. León, G. Mendoza-Suarez, R.A.L. Drew, Wettability and spreading kinetics of molten aluminum on copper-coated ceramics, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 5081–5087.
- [93] D. Heim, D. Heim, F. Üstel, F. Üstel, C. Mitterer, C. Mitterer, F. Holler, F. Holler, Application of Hard Coatings in Aluminium Die Casting—Soldering, Erosion and Thermal Fatigue Behaviour, *Surf. Coatings Technol.* 125 (2000) 233–239.
- [94] K. Bobzin, T. Brögelmann, U. Hartmann, N.C. Kruppe, Analysis of CrN/AlN/Al₂O₃ and two industrially used coatings deposited on die casting cores after application in an aluminum die casting machine, *Surf. Coatings Technol.* 308 (2016) 374–382.
- [95] M. Yu, R. Shivpuri, R.A. Rapp, Effects of molten aluminum on H13 dies and coatings, *J. Mater. Eng. Perform.* 4 (1995) 175–181.
- [96] A. Persson, J. Bergström, C. Burman, S. Hogmark, Influence of deposition temperature and time during PVD coating of CrN on corrosive wear in liquid aluminium, *Surf. Coatings Technol.* 146–147 (2001) 42–47.
- [97] I. Peter, M. Rosso, F.S. Gobber, Study of protective coatings for aluminum die casting molds, *Appl. Surf. Sci.* 358 (2015) 563–571.
- [98] A.J. López, J. Rams, Protection of carbon steel against molten aluminum attack and high temperature corrosion using high velocity oxygen-fuel WC – Co coatings, *Surf. Coatings Technol.* 262 (2015) 123–133.
- [99] A. Salman, B.L. Gabbitas, P. Cao, D.L. Zhang, The performance of thermally sprayed titanium based composite coatings in molten aluminium, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2011) 5000–5008.
- [100] I. Peter, M. Rosso, F.S. Gobber, Study of protective coatings for aluminum die casting molds, *Appl. Surf. Sci.* 358 (2015) 563–571.
- [101] E. Saiz, A.P. Tomsia, Kinetics of Metal-Ceramic Composite Formation by Reactive Penetration of Silicates with Molten Aluminum, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (2005) 2381–2393.
- [102] S.K. Rhee, Wetting of Ceramics by Liquid Metals, *J. Am. Ceram. Soc.* 54 (1971) 332–334.
- [103] D.A. Weirauch, W.J. Krafick, G. Ackart, P.D. Ownby, The wettability of titanium diboride by molten aluminum drops, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 2301–2306.
- [104] V. Laurent, D. Chatain, C. Chatillon, N. Eustathopoulos, Wettability of monocrySTALLINE alumina by aluminium between its melting point and 1273 K, *Acta Metall.* 36 (1988) 1797–1803.
- [105] C. Rado, S. Kalogeropoulou, N. Eustathopoulos, Wetting and bonding of Ni-Si alloys on silicon carbide, *Acta Mater.* 47 (1999) 461–473.

-
- [106] P.D. Ownby, K.W.K. Li, D.A. Weirauch, High-Temperature Wetting of Sapphire by Aluminum, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 1275–1281.
- [107] P. Shen, H. Fujii, K. Nogi, Wettability of polycrystalline rutile TiO₂ by molten Al in different atmospheres, *Acta Mater.* 54 (2006) 1559–1569.
- [108] L. Xi, I. Kaban, R. Nowak, B. Korpała, G. Bruzda, N. Sobczak, N. Mattern, J. Eckert, High-temperature wetting and interfacial interaction between liquid Al and TiB₂ ceramic, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 2682–2690.
- [109] N. Sobczak, R. Asthana, A. Kudyba, The role of aluminum oxidation in the wetting-bonding relationship of Al / oxide couples, *Arch. Metall. Mater.* 52 (2007) 55–65.
- [110] P. Shen, M. Nose, H. Fujii, K. Nogi, Wettability of TiAlN films by molten aluminum, *Thin Solid Films.* 515 (2006) 2009–2014.
- [111] L. Ward, A. Pilkington, S. Dowey, Studies on the Effect of Arc Current Mode and Substrate Rotation Configuration on the Structure and Corrosion Behavior of PVD TiN Coatings, *Coatings.* 7 (2017) 50.
- [112] Böhler Uddeholm, H13 tool steel Datasheet, 2013.
- [113] AZoM, H13 Tool Steel - Chromium Hot-Work Steels, (2013) 7–9.
- [114] Aceros Otero, Soluciones Industriales- Catálogo 2017, Aceros Otero, 2017.
- [115] Dynacast, Aluminum Alloy A380, *Alum. Die Cast. Met.* (2018).
- [116] M. Panjan, M. Čekada, P. Panjan, A. Zalar, T. Peterman, Sputtering simulation of multilayer coatings in industrial PVD system with three-fold rotation, *Vacuum.* 82 (2007) 158–161.
- [117] P. Panjan, M. Čekada, M. Panjan, D. Kek-Merl, Growth defects in PVD hard coatings, *Vacuum.* 84 (2009) 209–214.
- [118] H.C. Barshilia, A. Ananth, J. Khan, G. Srinivas, Ar + H₂ plasma etching for improved adhesion of PVD coatings on steel substrates, *Vacuum.* 86 (2012) 1165–1173.
- [119] Oerlikon Metco, Thermal Spray Materials Guide, 2017.
- [120] D. Henry, Electron-Sample Interactions, *Geochemical Instrum. Anal.* (2016).
- [121] F.E.Z. Krumeich, SEM: Imaging with Secondary Electrons, (2018).
- [122] H.. Kocks, U.F.; Tomé, C.N.; Wenk, Texture and anisotropy, (1998) 688.
- [123] D.S. Rickerby, A.M. Jones, B.A. Bellamy, X-ray diffraction studies of physically vapour-deposited coatings, *Surf. Coatings Technol.* 37 (1989) 111–137.
- [124] CSM Instruments, Instrumented Indentation, Scratch and Tribology, 2012.
- [125] Olympus IMS, Knowledge: Roughness Parameters (3D), (2018) 1–3.
- [126] C. Ingelbrecht, N. Jennett, R. Jacobs, J. Meneve, Report EUR 20986. The certification of critical coating failure loads: a reference material for scratch testing according to ENV 1071-3: 1994, 2004.
- [127] K. Lukaszkwicz, A. Kriz, J. Sondor, Structure and adhesion of thin coatings deposited by PVD technology on the X6CrNiMoTi17-12-2 and X40CrMoV5-1 steel

- substrates, *Arch. Mater. Sci. Eng.* 51 (2011) 40–47.
- [128] M. Larsson, M. Olsson, P. Hedenqvist, S. Hogmark, Mechanisms of coating failure as demonstrated by scratch and indentation testing of TiN coated HSS, *Surf. Eng.* 16 (2000) 436–444.
- [129] S.J. Bull, Failure modes in scratch adhesion testing, *Surf. Coatings Technol.* 50 (1991) 25–32.
- [130] Agilent Technologies Inc, How to Select the Correct Indenter Tip, 2009.
- [131] G.M. Pharr, Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation, *Mater. Sci. Eng. A.* 253 (1998) 151–159.
- [132] J.M. Meza, M.C.M. Farias, R.M. de Souza, L.J.C. Riaño, Using the ratio: maximum load over unload stiffness squared, P_m/S_u^2 , on the evaluation of machine stiffness and area function of blunt indenters on depth-sensing indentation equipment, *Mater. Res.* 10 (2008) 437–447.
- [133] Agilent, Varian DS402 Brochure, (2013) 2.
- [134] Varian Vacuum Technologies, Instruction Manual. Dual Stage Rotary Vane Pumps, 2009.
- [135] Agilent Technologies, Vacuum Measurement Catalog, 2011.
- [136] J.R. Rumble, *Handbook of Chemistry and Physics*, 98th ed., CRC Press, 2017.
- [137] A. Grigoriev, O. Shpyrko, C. Steimer, P.S. Pershan, M. Benjamin, Surface Oxidation of Liquid Sn, *Surf. Sci.* 575 (2005) 223–232.
- [138] M.D. Abramoff, P.J. Magalhães, S.J. Ram, Image processing with ImageJ, *Biophotonics Int.* 11 (2004) 36–42.
- [139] A.F. Stalder, G. Kulik, D. Sage, L. Barbieri, P. Hoffmann, A snake-based approach to accurate determination of both contact points and contact angles, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 286 (2006) 92–103.
- [140] Leica, Leica MZ6 Brochure, (2008).
- [141] Leica, DCF 290 Brochure, (2008).
- [142] H. Park, T. Schoepflin, Y. Kim, Active contour model with gradient directional information: Directional snake, *IEEE Trans. Circuits Syst. Video Technol.* 11 (2001) 252–256.
- [143] M. Jacob, T. Blu, M. Unser, Efficient energies and algorithms for parametric snakes, *IEEE Trans. Image Process.* 13 (2004) 1231–1244.
- [144] A.F. Stalder, DropSnake and LB-ADSA ImageJ user manual, Lausanne, 2011.
- [145] P. Thévenaz, U.E. Ruttimann, M. Unser, A pyramid approach to subpixel registration based on intensity., *IEEE Trans. Image Process.* 7 (1998) 27–41.
- [146] J.A. Picas, A. Forn, R.R.E. Martín, Mejora de la resistencia al desgaste de aleaciones de aluminio mediante recubrimientos obtenidos por proyección térmica HVOF, *Rev. Metal.* 201 (2005) 197–201.
- [147] T.S. Sidhu, S. Prakash, R.D. Agrawal, State of the Art of HVOF Coating Investigations—A Review, *Mar. Technol. Soc. J.* 39 (2005) 53–64.

- [148] A. Ramos, V. Cot, M. Matamoros, J.A. Picas, C. Colominas, Reactive Contact Angle of Molten Aluminum Alloys on HVOF (CCr-Ni-Cr and WC-Co-Cr) coatings, in: XIII Congr. Nac. Mater., Barcelona, 2014: p. 99.
- [149] A.S. Kurlov, A.I. Gusev, Tungsten Carbides: Structure, Properties and Application in Hardmetals, Springer International Publishing, 2013.
- [150] J. Nerz, B. Kushner, A. Rotolico, Microstructural evaluation of tungsten carbide-cobalt coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 1 (1992) 147–152.
- [151] A. Koutsomichalis, M. Vardavoulias, N. Vaxevanidis, HVOF sprayed WC-CoCr coatings on aluminum: Tensile and tribological properties, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 174 (2017) 0–10.
- [152] R. Schwetzke, H. Kreye, Microstructure and properties of tungsten carbide coatings sprayed with various HVOF spray systems, in: *Therm. Spray Conf.*, Nice, 1998: pp. 187–192.
- [153] Q. Wang, L. Li, G. Yang, X. Zhao, Z. Ding, Influence of heat treatment on the microstructure and performance of high-velocity oxy-fuel sprayed WC-12Co coatings, *Surf. Coatings Technol.* 206 (2012) 4000–4010.
- [154] M. Harel, H. Taitelbaum, Effect of temperature on the dynamics and geometry of reactive-wetting interfaces around room temperature, *Phys. Rev. E.* 96 (2017) 062801.
- [155] M.-H. Tsai, R.-C. Tsai, T. Chang, W.-F. Huang, Intermetallic Phases in High-Entropy Alloys: Statistical Analysis of their Prevalence and Structural Inheritance, *Metals (Basel)*. 9 (2019) 247.
- [156] J.L. Murray, A.J. McAlister, The Al-Si (Aluminum-Silicon) System, *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 5 (1984) 74–84.
- [157] N. Ponweiser, C.L. Lengauer, K.W. Richter, Re-investigation of phase equilibria in the system Al-Cu and structural analysis of the high-temperature phase η_1 -Al-1- δ Cu, *Intermetallics*. 19 (2011) 1737–1746.
- [158] H.L. Lukas, N. Lebrun, Aluminium – Copper – Silicon, in: G. Effenberger, S. Ilyenko (Eds.), *Landolt-Börnstein - Gr. IV Phys. Chem.* 11A2, SpringerMaterials, 2005.
- [159] J.L. Murray, The aluminium-copper system, *Int. Met. Rev.* 30 (1985) 211.
- [160] H. Okamoto, Al-Cr (Aluminum-Chromium), *J. Phase Equilibria Diffus.* 29 (2008) 112–113.
- [161] D.J. Chakrabarti, D. Laughlin, The Cr-Cu (Chromium-Copper) System, *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 5 (1984) 59–68.
- [162] A.B. Gokhale, G.J. Abbaschian, The Cr-Si (Chromium-Silicon) system, *J. Phase Equilibria*. 8 (1987) 474–484.
- [163] B. Predel, Al-W (Aluminum-Tungsten), in: *Landolt-Börnstein - Gr. IV 'Physical Chem.*, 2006: pp. 1–3.
- [164] P. Wang, W. Xiong, U.R. Kattner, C.E. Campbell, E.A. Lass, O.Y. Kontsevoi, G.B. Olson, Thermodynamic re-assessment of the Al-Co-W system, *Calphad*. 59 (2017) 112–130.

- [165] H. Fujiwara, Y. Ueda, A. Awasthi, N. Krishnamurthy, S.P. Garg, Determination of the standard free energies of formation for tungsten silicides by EMF measurements using lithium silicate liquid electrolyte, *J. Alloys Compd.* 391 (2005) 307–312.
- [166] B. Predel, Cu-W (Copper-Tungsten), in: O. Madelung (Ed.), *Landolt-Börnstein - New Ser. IV/5*, 1998: pp. 1–2.
- [167] T.G. Chart, Thermodynamic Properties of the Tungsten–Silicon and Chromium–Silicon Systems, *Met. Sci.* 9 (1975) 504–509.
- [168] V. Raghavan, Al-Co-Si (Aluminum-Cobalt-Silicon), *J. Phase Equilibria Diffus.* 29 (2008) 57–59.
- [169] H. Okamoto, Al-Co (aluminum-cobalt), *J. Phase Equilibria.* 17 (1996) 367–367.
- [170] P. Wang, W. Xiong, U.R. Kattner, C.E. Campbell, E.A. Lass, O.Y. Kontsevoi, G.B. Olson, Thermodynamic re-assessment of the Al-Co-W system, *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 59 (2017) 112–130.
- [171] T. Nishizawa, K. Ishida, The Co-Cu (Cobalt-Copper) system, *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 5 (1984) 161–165.
- [172] B. Grushko, W. Kowalski, S.B. Mi, A study of the Al–Co–Cr alloy system, *J. Alloys Compd.* 739 (2018) 280–289.
- [173] S.P. Gupta, Formation of intermetallic compounds in the Cr-Al-Si ternary system, *Mater. Charact.* 52 (2004) 355–370.
- [174] K.P. Gupta, The Co-Cr-W (Cobalt-Chromium-Tungsten) System, *J. Phase Equilibria Diffus.* 27 (2006) 178–183.
- [175] J.O. Téllez-Vázquez, C. Patiño-Carachure, A. Bedolla-Jacuinde, E. García-De León, R. Pérez, G. Rosas, Phase Stability of the Al-Cu-Co Decagonal Phase Under Conventional Solidification, *MRS Proc.* 1242 (2009).
- [176] A. Watson, Aluminum -Cobalt-Iron, in: S. Effenberg, G.; Ilyenko (Ed.), *Landolt-Börnstein - New Ser. IV/11A1*, 2004: pp. 206–216.
- [177] J.M. Guilemany, N. Espallargas, P.H. Suegama, A. V. Benedetti, Comparative study of Cr₃C₂-NiCr coatings obtained by HVOF and hard chromium coatings, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2998–3013.
- [178] ASM International, *Binary Alloy phase diagrams*, 2nd ed., ASM International, 1990.
- [179] I.L. Ferreira, J.A. de Castro, A. Garcia, Dependence of Surface Tension and Viscosity on Temperature in Multicomponent Alloys DOI:, in: R. Khanna (Ed.), *Wettability Interfacial Phenom. - Implic. Mater. Process. Results.*, Intechopen, 2019.
- [180] H. Okamoto, Al-Ni (Aluminum-Nickel), *J. Phase Equilibria.* 14 (1993) 257.
- [181] P. Nash, A. Nash, The Ni-Si (Nickel-Silicon) System, *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 8 (1987) 6–14.
- [182] B. Predel, Cu-Ni (Copper-Nickel), in: O. Madelung (Ed.), *Landolt-Börnstein - Gr. IV Phys. Chem.*, Vol 5d., Springer Berlin Heidelberg, 1994.

-
- [183] J. Dong, Z. Bi, N. Wang, X. Xie, Z. Wang, Structure Control of a New-type High-Cr Superalloy, (2008) 41–50.
- [184] B. Grushko, W. Kowalski, D. Pavlyuchkov, S. Mi, M. Surowiec, Al-rich region of the Al-Ni-Cr alloy system below 900 °C, *J. Alloys Compd.* 485 (2009) 132–138.
- [185] A. Prince, K.C.H. Kumar, Aluminium – Copper – Nickel, in: G. Effenberg, S. Ilyenko (Eds.), *Landolt-Börnstein - Gr. IV Phys. Chem. 11A2*, SpringerMaterials, Berlin, Heidelberg, 2005: pp. 104–126.
- [186] Z. Zhou, Z. Li, X. Wang, Y. Liu, Y. Wu, M. Zhao, F. Yin, 700 C isothermal section of Al-Cr-Si ternary phase diagram, *Thermochim. Acta.* 577 (2014) 59–65.
- [187] L. Yin, B.T. Murray, T.J. Singler, Dissolutive wetting in the Bi-Sn system, *Acta Mater.* 54 (2006) 3561–3574.
- [188] Z. Tan, S.M. Heald, Interfacial reactions between nickel-chromium alloys and aluminum, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 3766–3772.
- [189] A.E. Gershinskii, S. Branch, G. V Timofeeva, N.A. Shalygina, Studies of the interaction between aluminum and nickel, chromium and nichrome alloy films, *Thin Solid Films.* 162 (1988) 171–181.
- [190] A.E. Paz y Puente, D.C. Dunand, Effect of Cr content on interdiffusion and Kirkendall pore formation during homogenization of pack-aluminized Ni and Ni-Cr wires, *Intermetallics.* 101 (2018) 108–115.
- [191] D. Erdeniz, D.C. Dunand, Microstructure development during pack aluminization of nickel and nickel-chromium wires, *Intermetallics.* 50 (2014) 43–53.
- [192] B. Predel, Al-Cr (Aluminum – Chromium), in: *Landolt-Börnstein - Gr. IV Phys. Chem. 12A*, Springer Materials, 2006: pp. 2–5.
- [193] V.N. Eremenko, Y. V. Natanzon, V.P. Titov, Dissolution kinetics and diffusion coefficients of iron, cobalt and nickel in molten aluminum, *Fiz. Mekhanika Mater.* (English Transl. 14 (1978) 3–10.
- [194] A.P. Ehasarian, P.E. Hovsepian, L. Hultman, U. Helmersson, Comparison of microstructure and mechanical properties of chromium nitride-based coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering and by the combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron technique, *Thin Solid Films.* 457 (2004) 270–277.
- [195] E. Kelesoglu, C. Mitterer, Structure and properties of TiB₂ based coatings prepared by unbalanced DC magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 98 (1998) 1483–1489.
- [196] R. Westergård, M. Bromark, M. Larsson, P. Hedenqvist, S. Hogmark, Mechanical and tribological characterization of DC magnetron sputtered tantalum nitride thin films, *Surf. Coatings Technol.* 97 (1997) 779–784.
- [197] F. Bulbul, I. Efeoglu, Stress-relief solutions for brittle TiB₂ coatings, *Surf. Rev. Lett.* 19 (2012) 1–12.
- [198] T. Elangovan, S. Murugesan, D. Mangalaraj, P. Kuppasami, S. Khan, C. Sudha, V. Ganesan, R. Divakar, E. Mohandas, Synthesis and high temperature XRD studies of tantalum nitride thin films prepared by reactive pulsed DC magnetron sputtering, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 6400–6407.

- [199] S. Suresh, N. Shenbag, V. Moorthi, Aluminium-Titanium Diboride (Al-TiB₂) Metal Matrix Composites: Challenges and Opportunities, *Procedia Eng.* 38 (2012) 89–97.
- [200] M.T. Wang, Y.C. Lin, M.C. Chen, Barrier Properties of very thin Ta and TaN layers against copper diffusion, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2538.
- [201] M.H. Tsai, S.C. Sun, C.P. Lee, H.T. Chiu, C.E. Tsai, S.H. Chuang, S.C. Wu, Metal-organic chemical vapor deposition of tantalum nitride barrier layers for ULSI applications, *Thin Solid Films.* 270 (1995) 531–536.
- [202] A. Ramos, C. Colominas, Wettability of DC-MS and HIPIMS TaN and TiB₂ coated AISI H13 steel by molten aluminum, in: 16th Int. Conf. React. Sputter Depos., University of West Bohemia, Plzen, CZ, 2017: p. 168.
- [203] A. Ramos-Masana, C. Colominas, Evaluation of DC-MS and HiPIMS TiB₂ and TaN coatings as diffusion barriers against molten aluminum: An insight into the wetting mechanism, *Surf. Coatings Technol.* 375 (2019) 171–181.
- [204] J. Chen, J.A. Barnard, Growth, structure and stress of sputtered TiB₂ thin films, *Mater. Sci. Eng. A.* 191 (1995) 233–238.
- [205] P.H. Mayrhofer, Thermal stability and self-arrangement of nanocrystalline hard coatings, in: A.A. Voevodii, D. V. Shtansky, E.A. Levasho, J.J. Moore (Eds.), *Nanostructured Thin Film. Nanodispersion Strengthened Coatings*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004: pp. 57–68.
- [206] M. Pellizzari, A. Molinari, G. Straffelini, Thermal fatigue resistance of plasma duplex-treated tool steel, *Surf. Coatings Technol.* 142–144 (2001) 1109–1115.
- [207] T. Ye, Z. Suo, A.G. Evans, Thin film cracking and the roles of substrate and interface, *Int. J. Solids Struct.* 29 (1992) 2639–2648.
- [208] T.F. Zhang, B. Gan, S. Park, Q.M. Wang, K.H. Kim, Influence of negative bias voltage and deposition temperature on microstructure and properties of superhard TiB₂ coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 253 (2014) 115–122.
- [209] Y.X. Leng, H. Sun, P. Yang, J.Y. Chen, J. Wang, G.J. Wan, N. Huang, X.B. Tian, L.P. Wang, P.K. Chu, Biomedical properties of tantalum nitride films synthesized by reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films.* 398 (2001) 471–475.
- [210] A.R. Shetty, A. Karimi, Texture change through film thickness and off-axis accommodation of (0 0 2) planes, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 1630–1638.
- [211] G. Skordaris, J. Mirisidis, S. Hadjiyiannis, J. Anastopoulos, N. Michailidis, G. Erkens, R. Cremer, Low-stress superhard Ti-B films prepared by magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 175 (2003) 487–492.
- [212] N. Nedfors, O. Vozniy, J. Rosen, Effect of synchronized bias in the deposition of TiB₂ thin films using high power impulse magnetron sputtering, *031510* (2018) 0–8.
- [213] L.P. Nielsen, Novel coatings for unique applications, *Vak. Forsch. Und Prax.* 30 (2018) 20–25.
- [214] M. Fitzpatrick, A. Fry, P. Holdway, F. Kandil, J. Shackleton, L. Suominen, Determination of Residual Stresses by X-ray Diffraction - Issue 2, *Meas. Good*

-
- Pract. Guid. (2005) 74.
- [215] R.G. Munro, Material properties of titanium diboride, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 105 (2000) 709.
- [216] P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, J. Musil, Structure-property relationships in single- and dual-phase nanocrystalline hard coatings, *Surf. Coatings Technol.* 174–175 (2003) 725–731.
- [217] N. Terao, Structure of Tantalum Nitrides, *Jpn. J. Appl. Phys.* 10 (1971) 248–259.
- [218] H.B. Nie, S.Y. Xu, S.J. Wang, L.P. You, Z. Yang, C.K. Ong, J. Li, T.Y.F. Liew, Structural and electrical properties of tantalum nitride thin films fabricated by using reactive radio-frequency magnetron sputtering, 73 (2001) 229–236.
- [219] R. Asthana, N. Sobczak, Wettability, Spreading and Interfacial Phenomena in High-Temperature Coatings, *JOM-E.* 52 (2000) 1.
- [220] L. Yin, A. Chauhan, T.J. Singler, Reactive wetting in metal/metal systems: Dissolutive versus compound-forming systems, *Mater. Sci. Eng. A.* 495 (2008) 80–89.
- [221] H.P. Anwar Ali, A. Budiman, Advances in In situ microfracture experimentation techniques: A case of nanoscale metal–metal multilayered materials, *J. Mater. Res.* (2019) 1–20.
- [222] V.I. Dybkov, Interaction of 18Cr-10Ni stainless steel with liquid aluminium, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 3615–3633.
- [223] M. Palm, The Al–Cr–Fe system—Phases and phase equilibria in the Al-rich corner, *J. Alloys Compd.* 252 (1997) 192–200.
- [224] W.J. Cheng, C.J. Wang, Effect of silicon on the formation of intermetallic phases in aluminide coating on mild steel, *Intermetallics.* 19 (2011) 1455–1460.
- [225] Q. Han, S. Viswanathan, Analysis of the mechanism of die soldering in aluminum die casting, *Metall. Mater. Trans. A.* 34 (2003) 139–146.
- [226] Q. Lin, P. Jin, R. Cao, J. Chen, Reactive wetting of low carbon steel by Al 4043 and 6061 alloys at 600–750 °C, *Surf. Coatings Technol.* 302 (2016) 166–172.
- [227] S. Ploetz, R. Nowak, A. Lohmueller, N. Sobczak, R.F. Singer, Wettability of Low Weight Borides by Commercial Aluminum Alloys – A Basis for Metal Matrix Composite Fabrication, *Adv. Eng. Mater.* 18 (2016) 1–6.
- [228] N. Sobczak, M. Singh, R. Asthana, High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems - Some methodological issues, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 9 (2005) 241–253.
- [229] A. Kulpa, T. Troczynski, Oxidation of TiB₂ below 900°C, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 518–20.
- [230] F. Huang, W.J. Liu, J.F. Sullivan, J.A. Barnard, M.L. Weaver, Room-temperature oxidation of ultrathin TiB₂ films, *J. Mater. Res.* 17 (2002) 805–813.
- [231] M. Alishahi, F. Mahboubi, S.M. Mousavi Khoie, M. Aparicio, E. Lopez-Elvira, J. Méndez, R. Gago, S.M.M. Khoie, M. Aparicio, E. Lopez-Elvira, Structural properties and corrosion resistance of tantalum nitride coatings produced by reactive DC magnetron sputtering, *RSC Adv.* 6 (2016) 89061–89072.

- [232] M.S. Jensen, M. Pezzotta, Z.L. Zhang, M. Einarsrud, T. Grande, Degradation of TiB_2 ceramics in liquid aluminum, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 3155–3164.
- [233] K. Chen, G.R. Yang, M. Nielsen, T.M. Lu, E.J. Rymaszewski, X-ray photoelectron spectroscopy study of Al/Ta₂O₅ and Ta₂O₅/Al buried interfaces, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 399–401.
- [234] H. Okamoto, Al – Ti (Aluminum – Titanium), *J. Phase Equilibria.* 14 (1993) 120–121.
- [235] A. Ta, A. Tantalum, Land, Al – Ta (Aluminum – Tantalum), *Landolt-Börnstein - New Ser. IV/12A.* 167 (1996) 1996.
- [236] G. Ghosh, Aluminium – Iron – titanium, *Landolt-Börnstein - Gr. IV 'Physical Chem.* (2008) 359–409.
- [237] H. Okamoto, Al-Ta (Aluminum-Tantalum), *J. Phase Equilibria Diffus.* 31 (2010) 578–579.
- [238] M. Wittmer, Interfacial reactions between aluminum and transition-metal nitride and carbide films, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 1007–1012.
- [239] M. Mühlbacher, G. Greczynski, B. Sartory, N. Schalk, J. Lu, I. Petrov, J.E. Greene, L. Hultman, C. Mitterer, Enhanced $Ti_{0.84}Ta_{0.16}N$ diffusion barriers, grown by a hybrid sputtering technique with no substrate heating, between Si(001) wafers and Cu overlayers, *Sci. Rep.* 8 (2018) 1–9.
- [240] M. Benke, Z. Salyi, V. Takats, A. Csik, P. Rugoczky, G. Kaptay, The behaviour of steel coated with TiB_2 in Sn-Ag-Cu melt, *Mater. Sci. Technol.* 35 (2019) 680–686.
- [241] M. Lorusso, D. Ugues, C. Oliva, R. Ghisleni, Failure modes of PVD coatings in molten Al-alloy contact, *Acta Metall. Slovaca.* 19 (2013) 30–42.
- [242] T. Oku, E. Kawakami, M. Uekubo, K. Takahiro, S. Yamaguchi, M. Murakami, Diffusion barrier property of TaN between Si and Cu, *Appl. Surf. Sci.* 99 (1996) 265–272.
- [243] A. Panteli, J.D. Robson, Y.C. Chen, P.B. Prangnell, The effectiveness of surface coatings on preventing interfacial reaction during ultrasonic welding of aluminum to magnesium, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 44 (2013) 5773–5781.
- [244] O. Kyrlov, R. Cremer, D. Neuschütz, Influence of Thin Coatings Deposited By PECVD on Wear and Corrosion Resistance of Moulds for Semi-Solid Processing, *6Th Int. Tool. Conf.* (n.d.) 1031–1039.
- [245] X. Li, A. Scherf, M. Heilmaier, F. Stein, The Al-Rich Part of the Fe-Al Phase Diagram, *J. Phase Equilibria Diffus.* 37 (2016) 162–173.
- [246] O. Kubaschewski, Iron-Silicon, *Iron-Binary Phase Diagrams.* (1982) 136–139.
- [247] O.K. von Goldbeck, Iron-Copper, in: *Iron-Binary Phase Diagrams*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1982: pp. 35–37.
- [248] G. Ghosh, Al-Fe-Si Ternary Phase Diagram Evaluation, MSI, Materials Science International Services GmbH, Stuttgart, 2013.
- [249] M.C.J. Marker, B. Skolyszewska-Kühberger, H.S. Effenberger, C. Schmetterer, K.W. Richter, Phase equilibria and structural investigations in the system Al-Fe-

-
- Si, *Intermetallics*. 19 (2011) 1919–1929.
- [250] G. Ghosh, *Iron Systems*, Part 4, 11D4 (2008).
- [251] K.A. Nazari, S.G. Shabestari, Effect of micro alloying elements on the interfacial reactions between molten aluminum alloy and tool steel, *J. Alloys Compd.* 478 (2009) 523–530.
- [252] K.A. Nazari, S.G. Shabestari, Effect of micro alloying elements on the interfacial reactions between molten aluminum alloy and tool steel, *J. Alloys Compd.* 478 (2009) 523–530.
- [253] W.J. Cheng, C.J. Wang, Growth of intermetallic layer in the aluminide mild steel during hot-dipping, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2009) 824–828.
- [254] H. Springer, A. Kostka, E.J. Payton, D. Raabe, A. Kaysser-Pyzalla, G. Eggeler, On the formation and growth of intermetallic phases during interdiffusion between low-carbon steel and aluminum alloys, *Acta Mater.* 59 (2011) 1586–1600.
- [255] E.K. Tentardini, A.O. Kunrath, C. Aguzzoli, M. Castro, J.J. Moore, I.J.R. Baumvol, Soldering mechanisms in materials and coatings for aluminum die casting, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 3764–3771.
- [256] M. Zhou, Y. Makino, M. Nose, K. Nogi, Phase transition and properties of Ti-Al-N thin films prepared by r.f.-plasma assisted magnetron sputtering, *Thin Solid Films.* 339 (1999) 203–208.
- [257] H. Fredriksson, U. Åkerlind, Eutectic Solidification Structures, in: *Solidif. Cryst. Process. Met. Alloy.*, John Wiley and Sons Inc., 2012: pp. 681–728.
- [258] L.F. Mondolfo, *Aluminum Alloys: Structure and Properties*, Butterworths, London, Boston, 1976.
- [259] J.A. Taylor, Iron-containing intermetallic phases in Al-Si based casting alloys, *Procedia Mater. Sci.* 1 (2012) 19–33.
- [260] T.O. Mbuya, B.O. Odera, S.P. Ng'ang'a, Influence of iron on castability and properties of aluminium silicon alloys: Literature review, *Int. J. Cast Met. Res.* 16 (2003) 451–465.
- [261] M. Tagaya, S. Isa, Y. Tani, The Reaction of Solid Iron with Molten Aluminum, *J. Met. Finish. Soc. Japan.* 10 (1959) 363.

INDICE DE FIGURAS

| | | |
|--------------|--|----|
| Figura 1-1. | Proceso de inyección a alta presión de aluminio [14]. | 5 |
| Figura 1-2. | Defectos en moldes. a. Heat check [17]. b. Die soldering [18] | 6 |
| Figura 1-3. | Esquema del proceso de PVD sputtering reactivo, adaptado de [30] | 9 |
| Figura 1-4. | Representación esquemática de la dependencia de la estructura de los recubrimientos en función de la temperatura de sustrato según a. Movchan y Demchishin y b. Thornton [39] | 11 |
| Figura 1-5. | Diagrama estructural de zona aplicable a la deposición energética en función de la temperatura generalizada T^* , energía normalizada E^* y del espesor de capa t^* [37] | 12 |
| Figura 1-6. | Influencia de los parámetros de deposición en las propiedades de los recubrimientos PVD [41] | 13 |
| Figura 1-7. | Representación de los pulsos de intensidad (rojo) y el voltaje (azul) en los procesos HiPIMS. El voltaje del proceso en modo DC-MS (verde) se muestra como referencia | 14 |
| Figura 1-8. | Estructura de un recubrimiento HVOF[53] | 15 |
| Figura 1-9. | Esquema de la pistola de proyección térmica [56] | 16 |
| Figura 1-10. | Tensiones en equilibrio en el punto triple de una gota líquida sobre una superficie sólida | 18 |
| Figura 1-11. | Distintos casos de mojabilidad según el equilibrio de tensiones | 19 |
| Figura 1-12. | Imagen de microscopía óptica de NiB50/HfB ₂ [66] | 19 |
| Figura 1-13. | Formación de una película de precursor [63] | 20 |
| Figura 1-14. | Esquema de las distintas zonas observadas en la sección de la gota en mojabilidad disolutiva (adaptado de [72]) | 21 |
| Figura 1-15. | Evolución del perfil de la gota en ensayos de mojabilidad disolutiva [74] | 22 |
| Figura 1-16. | Evolución del perfil de la gota en ensayos de mojabilidad reactiva[76] | 23 |
| Figura 3-1. | Placa de acero 2344 antes y después del proceso de pulido | 36 |
| Figura 3-2. | Portamuestras para el pulido simultaneo de 25 probetas | 36 |
| Figura 3-3. | Anverso del portamuestras | 36 |
| Figura 3-4. | Máquina CemeCon CC800/9 ML HiPIMS. Exterior (izq.) e interior de la cámara de reacción (der.) | 39 |
| Figura 3-5. | Esquema de la cámara de reacción del equipo CemeCon | 39 |

| | |
|---|----|
| Figura 3-6. Probetas de acero soportadas mediante imanes dentro de la cámara PVD | 40 |
| Figura 3-7. Varillas para la sujeción de muestras dentro de la cámara PVD..... | 40 |
| Figura 3-8. Proceso de ataque con plasma de argón y kriptón para la preparación superficial de las muestras. Adaptado de [118] | 41 |
| Figura 3-9. Discos de H13 recubiertos por PVD TiN y TaN respectivamente | 42 |
| Figura 3-10. Polvo para los recubrimientos WC-CoCr..... | 43 |
| Figura 3-11. Sección transversal de una partícula para los recubrimientos WC-CoCr | 43 |
| Figura 3-12. Polvo para los recubrimientos CrC-NiCr | 43 |
| Figura 3-13. Esquema sección transversal del polvo de HVOF CrC-NiCr | 43 |
| Figura 3-14. Esquema del reactor de mojabilidad | 44 |
| Figura 3-15. Imagen del reactor de mojabilidad | 44 |
| Figura 3-16. Ejemplo de la representación de una curva de mojabilidad en función del tiempo para un acero recubierto..... | 46 |
| Figura 3-17. Interacciones entre los electrones incidentes i la muestra [120]..... | 47 |
| Figura 3-18. Edge Effect en microscopía electrónica de barrido ([121]) | 48 |
| Figura 3-19. Esquema de un difractor de RX en configuración θ -2 θ | 49 |
| Figura 3-20. Esquema de la ley de Bragg | 49 |
| Figura 3-21. Esquema de un Calotest [124]..... | 51 |
| Figura 3-22. Esquema de la huella de un calotest [124]..... | 51 |
| Figura 3-23. Imagen de una huella de calotest realizada sobre un recubrimiento de TiB ₂ (izquierda) y bicapa TiN-TiN (derecha). La gota está atacada con reactivo Heyn y el sustrato de acero se observa de color negro..... | 51 |
| Figura 3-24. Esquema del funcionamiento de un AFM..... | 52 |
| Figura 3-25. Determinación de los parámetros de rugosidad en 2D (arriba), y en 3D (abajo) [125]..... | 53 |
| Figura 3-26. Representación típica de la curva de carga (azul) y descarga (verde) en un ensayo de nanoindentación..... | 55 |
| Figura 3-27. Esquema de la huella durante la carga y descarga. [132]..... | 56 |
| Figura 4-1. Primer prototipo del equipo de medida de ángulo de contacto | 61 |
| Figura 4-2. Detalle de las conexiones usadas en el Prototipo 1..... | 62 |

| | |
|--|----|
| Figura 4-3. Bomba de vacío rotatoria Varian DS402 | 63 |
| Figura 4-4. Sensor de presión Pirani Convectorr | 63 |
| Figura 4-5. Controlador Panelvac Convectorr..... | 63 |
| Figura 4-6. Portamuestras dentro del reactor a alta temperatura..... | 64 |
| Figura 4-7. Portamuestras dentro del reactor una vez se ha retirado el horno..... | 64 |
| Figura 4-8. Análisis del ángulo de contacto mediante ImageJ para un ensayo de mojabilidad de estaño sobre acero 1.2344 | 64 |
| Figura 4-9. Análisis del ángulo de contacto mediante el software del DSA100 por un ensayo de mojabilidad de estaño sobre acero 1.2344 | 64 |
| Figura 4-10. Ensayo con Aluminio. El portamuestras y la probeta se encuentran en el interior del reactor | 65 |
| Figura 4-11. Segundo prototipo del equipo de medida de ángulo de contacto | 66 |
| Figura 4-12. Portamuestras del prototipo 2 | 66 |
| Figura 4-13. Detalle de las conexiones usadas en el Prototipo 2 | 67 |
| Figura 4-14. Ventana de cuarzo del reactor en el prototipo 2..... | 67 |
| Figura 4-15. Sistema de vacío Drytel | 68 |
| Figura 4-16. Sensor de Presión combinado cátodo frío / Pirani | 68 |
| Figura 4-17. Controlador ACS2000..... | 68 |
| Figura 4-18. Microscopio óptico Leica MZ6[140]..... | 68 |
| Figura 4-19. Camera Leica DFC290.[141] | 69 |
| Figura 4-20. Sistema de captura de imágenes..... | 69 |
| Figura 4-21. Ángulo de contacto de una gota de aluminio fundido..... | 69 |
| Figura 4-22. Modificación de la entrada del reactor en el diseño v.2.1 | 70 |
| Figura 4-23. Modificación de la salida del reactor en el diseño V.2.2 | 71 |
| Figura 4-24. Detalle de la conexión del termopar en el diseño V.2.2..... | 71 |
| Figura 4-25. Gota de aluminio formada pero que no ha evolucionado sobre acero..... | 72 |
| Figura 4-26. Sección transversal del lingote donde se observa la presencia de porosidad. | 72 |
| Figura 4-27. Imagen de la gota de aluminio al empezar a fundirse dentro del prototipo 2..... | 73 |

| | |
|---|----|
| Figura 4-28. Imagen de la gota de aluminio tras fundirse dentro del prototipo 2 | 73 |
| Figura 4-29. Esquema del prototipo 3 | 74 |
| Figura 4-30. Imagen superior del prototipo 3 | 74 |
| Figura 4-31. Planos de los componentes del pilar..... | 75 |
| Figura 4-32. Montaje del pilar | 75 |
| Figura 4-33. Imágenes del experimento de mojabilidad sobre HCTS 130..... | 76 |
| Figura 4-34. Imágenes del experimento de mojabilidad sobre TiN-AISI304 | 77 |
| Figura 4-35. Comparación de las curvas de mojabilidad de AISiCu sobre HTCS130 y AISI304-TiN..... | 77 |
| Figura 4-36. Calibración de la imagen a partir del diámetro del sustrato..... | 80 |
| Figura 4-37. Calibración de la secuencia a partir de la imagen ampliada inicial..... | 80 |
| Figura 4-38. Panel de preferencias del plugin DropSnake | 80 |
| Figura 4-39. Segmentación de la gota mediante la aplicación DropSnake..... | 82 |
| Figura 4-40. Definición de los parámetros geométricos de una gota en los ensayos de mojabilidad | 82 |
| Figura 4-41. Panel de importación de secuencias en ImageJ. | 83 |
| Figura 4-42. Efecto de la alineación de las secuencias en las curvas de mojabilidad . | 84 |
| Figura 5-1. Superficie de la muestra WC-CoCr..... | 89 |
| Figura 5-2. Sección transversal de la muestra WC-Co | 89 |
| Figura 5-3. Difractograma de la muestra recubierta con HVOF WC-CoCr..... | 90 |
| Figura 5-4. Difractogramas de las muestras recubiertas con WC-CoCr a temperatura ambiente y después de tratamiento térmico en vacío y a alta temperatura. | 91 |
| Figura 5-5. Evolución de la microestructura de los recubrimientos HVOF WC-Co en función de la temperatura de tratamiento térmico. a. Temperatura ambiente, b.750°C-800°C [152]..... | 91 |
| Figura 5-6. Evolución del ángulo de contacto (izq.) y del radio de contacto (der.) en función del tiempo 1 para los recubrimientos WC-CoCr a diferentes temperaturas | 92 |
| Figura 5-7. Ajuste de la ecuación 5-1 en las curvas de mojabilidad de WC-CoCr..... | 93 |
| Figura 5-8. Constantes obtenidas tras el ajuste de la ecuación 5-1 en las curvas WC-CoCr..... | 93 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5-9. Representación de Arrhenius de las constantes de mojabilidad para los ensayos WC-CoCr | 94 |
| Figura 5-10. Diagrama binario Al-Si [155] | 95 |
| Figura 5-11. Diagrama binario Al-Cu [156]..... | 96 |
| Figura 5-12. Diagrama binario Al-Cr [159]..... | 97 |
| Figura 5-13. Diagramas binarios Cu-Cr [160] y Cr-Si [161] | 97 |
| Figura 5-14. Diagrama binario Al-W[162] | 98 |
| Figura 5-15. Diagramas binarios W-Si [166] y W-Cu [165]..... | 98 |
| Figura 5-16. Proyección de la superficie de liquidus en el diagrama ternario Al-Cu-Si en la región rica en aluminio [157]..... | 99 |
| Figura 5-17. Sección isoterma del sistema Al-Cr-Co a 800°C en el rango 65-100% Al, 0-35% Co, 0-35% Cr [171] | 100 |
| Figura 5-18. Sección isoterma a 800°C del sistema ternario Al-Si-Cr [172]..... | 101 |
| Figura 5-19. Sección isoterma a 800°C del sistema ternario Al-Si-Co [172]..... | 102 |
| Figura 5-20. Superficies de las muestras de WC-CoCr tras los ensayos de mojabilidad a 800, 775, y 750°C respectivamente..... | 103 |
| Figura 5-21. Frentes de avance tras los ensayos de mojabilidad a 800, 775, y 750°C | 103 |
| Figura 5-22. Detalle del frente de avance a 750°C y composición del mismo | 104 |
| Figura 5-23. Disolución de la fase metálica en el frente de avance con NaOH | 104 |
| Figura 5-24. a-f Imágenes de SEM de la gota de aluminio después del ensayo de mojabilidad sobre WC-CoCr durante 2h a 750°C con AlSiCu | 105 |
| Figura 5-25. a-f Imágenes de SEM de la gota de aluminio después del ensayo de mojabilidad sobre WC-CoCr durante 2h a 775°C con AlSiCu | 106 |
| Figura 5-26. a-f Imágenes de SEM de la gota de aluminio después del ensayo de mojabilidad sobre WC-CoCr durante 2h a 800°C | 106 |
| Figura 5-27. Sección transversal de la muestra WC-CoCr después del ensayo de mojabilidad 800°C | 108 |
| Figura 5-28. Difractograma de las muestras WC-CoCr después de la reacción a 800°C | 109 |
| Figura 5-29. Comparación de los difractogramas de las muestras WC-CoCr a diferentes temperaturas de reacción | 110 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5-30. Sección transversal de la fase de intermetálicos sobre el recubrimiento | 111 |
| Figura 5-31. Distribución de las partículas en el interior de la fase intermedia | 111 |
| Figura 5-32. Montaje de imágenes de microscopía electrónica de la superficie de la muestra WC-CoCr tras la reacción a 775°C. Avance de la gota de izquierda a derecha..... | 112 |
| Figura 5-33. Superficie de la muestra recubierta por Cr ₃ C ₂ -NiCr..... | 113 |
| Figura 5-34. Sección transversal del recubrimiento Cr ₃ C ₂ -NiCr..... | 113 |
| Figura 5-35. Difractograma de la muestra inicial recubiertas con Cr ₃ C ₂ -NiCr..... | 114 |
| Figura 5-36. Difractogramas de la muestras recubiertas con Cr ₃ C ₂ -NiCr a temperatura ambiente y después de tratamiento térmico en vacío y a alta temperatura | 115 |
| Figura 5-37. Evolución del ángulo de contacto (izquierda) y del radio de contacto (derecha) en función del tiempo en los ensayos de mojabilidad de Cr ₃ C ₂ -NiCr con AlSiCu. Eje del tiempo en escala logarítmica..... | 115 |
| Figura 5-38. Ajuste de la ecuación 5-1 en las curvas de mojabilidad de Cr ₃ C ₂ - NiCr | 116 |
| Figura 5-39. Constantes obtenidas tras el ajuste de la ecuación 5-1 en las curvas Cr ₃ C ₂ - NiCr..... | 116 |
| Figura 5-40. Representación de Arrhenius de las constantes cinéticas k ₁ y k ₂ de los ensayos de mojabilidad de Cr ₃ C ₂ -NiCr con AlSiCu..... | 116 |
| Figura 5-41. Diagramas de fases binarios Al-Ni [179] y Ni-Si [177]..... | 117 |
| Figura 5-42. Diagrama de fases binario Ni-Cr [182]..... | 118 |
| Figura 5-43. Sección isoterma a 800°C, rica en aluminio del sistema ternario Al-Ni-Cr [183]..... | 119 |
| Figura 5-44. Sección isoterma a 800°C, del sistema ternario Al-Cu-Ni[184]..... | 120 |
| Figura 5-45. Superficie de la muestra Cr ₃ C ₂ tras en ensayo de mojabilidad con AlSiCu a 775°C | 121 |
| Figura 5-46. Frente de avance en Cr ₃ C ₂ -NiCr a 775°C | 121 |
| Figura 5-47. Composición del frente de avance en Cr ₃ C ₂ -NiCr a 775°C | 121 |
| Figura 5-48. Frente de avance en Cr ₃ C ₂ -NiCr a 750°C | 122 |
| Figura 5-49. a-d Imágenes de SEM de la gota de aluminio después del ensayo de mojabilidad sobre Cr ₃ C ₂ -NiCr durante 2h a 750°C..... | 123 |
| Figura 5-50. a-f Imágenes de SEM de la gota de aluminio después del ensayo de mojabilidad sobre Cr ₃ C ₂ -NiCr durante 2h a 775°C..... | 123 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5-51. a Imagen de SEM de la gota de aluminio después del ensayo de mojabilidad sobre $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ durante 2h a 800°C . b-c detalle de los compuestos intermetálicos formados en la superficie..... | 124 |
| Figura 5-52. Sección transversal de la muestra $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ tras el ensayo de mojabilidad a 800°C .a. frente de avance. b. centro de la gota | 124 |
| Figura 5-53. Mapas de fases en la sección transversal después del ensayo de mojabilidad $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ a 800°C con AISiCu | 125 |
| Figura 5-54. Comparación de los difractogramas de las muestras $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ después del tratamiento a 800°C (abajo) y después del ensayo de mojabilidad con AISiCu (arriba)..... | 126 |
| Figura 5-55. Comparación de los difractogramas de las muestras WC-CoCr a diferentes temperaturas de reacción | 127 |
| Figura 5-56. Curvas de mojabilidad de AISiCu sobre NiCr a 800°C | 128 |
| Figura 5-57. a. superficie de la muestra NiCr tras el ensayo de mojabilidad con AISiCu, b. sección transversal de la gota | 129 |
| Figura 5-58. a. Triple línea del ensayo de NiCr sobre AISiCu después de 70 minutos de ensayo. b. Composición de las fases observadas en la figura a..... | 129 |
| Figura 5-59. Sección de la gota tras el ensayo de mojabilidad NiCr – AISiCu. a. detalle de la triple línea i la interfase formada entre el sustrato y la gota, b. detalle del interior de la gota, c. detalle de las agujas. | 130 |
| Figura 5-60. Mapas elementales de la interfase gota-sustrato NiCr | 131 |
| Figura 5-61. Fases presentes en la interfase gota-sustrato NiCr | 131 |
| Figura 5-62. Mapas elementales y diagrama ternario de las fases observadas en la superficie de la muestra. | 133 |
| Figura 5-63. Evolución de la gota durante el ensayo de mojabilidad de NiCr con AISiCu (las líneas discontinuas describen el ángulo de contacto) | 134 |
| Figura 5-64. Evolución del ángulo de contacto (izquierda) y del radio de contacto (derecha) en función del tiempo en los ensayos de mojabilidad de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ con AISiCu. | 135 |
| Figura 5-65. comparación de las curvas de mojabilidad de WC-CoCr y $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ a 800°C a. Ángulo de contacto b. Radio de contacto..... | 136 |
| Figura 5-66. Comparación de las constantes de reacción k_1 y k_2 en los ensayos de mojabilidad de los diferentes recubrimientos HVOF | 137 |
| Figura 5-67. Sección transversal de las muestras después de los ensayos de mojabilidad a. WC-CoCr b. $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ | 138 |

| | | |
|--------------|---|-----|
| Figura 6-1. | Imágenes SEM-SE de las superficies de los recubrimientos antes (arriba) y después del tratamiento térmico (abajo): (a, e) TiB ₂ DC-MS, (b, f) TiB ₂ HiPIMS, (c, g) TaN DC-MS y (d, h) TaN HiPIMS. | 144 |
| Figura 6-2. | Muestra de TiB ₂ HiPIMS (espesor 5.2µm) tras el tratamiento térmico. a. huella de la medida calotest. b. Detalle de la superficie. c. Sección transversal..... | 145 |
| Figura 6-3. | Imágenes AFM de los recubrimientos antes del tratamiento térmico. (a) TiB ₂ DC-MS, (b) TiB ₂ HiPIMS, (c) TaN DC-MS y (d) TaN HiPIMS. | 146 |
| Figura 6-4. | Relación entre la rugosidad, módulo de Young y dureza de en función del espesor de capa de los distintos recubrimientos | 147 |
| Figura 6-5. | Difracción de Rayos X de los recubrimientos TiB ₂ 2.5µm antes y después del tratamiento térmico. | 147 |
| Figura 6-6. | Difractogramas de los recubrimientos TiB ₂ en función del espesor de capa | 148 |
| Figura 6-7. | Evolución del coeficiente de textura (0001) en función del espesor del recubrimiento y de la técnica de deposición | 148 |
| Figura 6-8. | Parámetro de celda c en función de la técnica de deposición, espesor de capa y l tratamiento térmico. | 149 |
| Figura 6-9. | Difractogramas de las muestras recubiertas con TaN | 150 |
| Figura 6-10. | (a) Ángulo de contacto θ en función del tiempo para los experimentos realizados en las muestras recubiertas a 800°C (eje de tiempo en escala logarítmica), y (b) evolución del radio de contacto de las muestras recubiertas (eje de tiempo en escala lineal)..... | 151 |
| Figura 6-11. | Evolución inicial del fragmento de aluminio en función de la temperatura para muestras no recubiertas (arriba) y recubiertas con TiB ₂ (abajo) ... | 151 |
| Figura 6-12. | Evolución de la gota de aluminio en función del tiempo para muestras recubiertas con TaN | 152 |
| Figura 6-13. | Relación entre la velocidad de avance y el espesor de capa..... | 153 |
| Figura 6-14. | Imagen de electrones secundarios de la superficie de la gota después de los ensayos de mojabilidad y detalle del frente de avance (a-b) H13, (c-d) TaN HiPIMS, and (e-f) TiB ₂ DC-MS..... | 154 |
| Figura 6-15. | Imágenes SEM-SE de las secciones transversales de los fragmentos observados tras el ensayo de mojabilidad (a) TiB ₂ DC-MS, (b) TiB ₂ HiPIMS, (c) TaN DC-MS y (d) TaN HiPIMS. | 155 |
| Figura 6-16. | Secciones transversales de la gota y detalle del frente de avance para H13 (a.1, d), TaN Hipims (a.2, e) y TiB ₂ DC-MS (a.3, f). b) Detalle de la interfase sustrato – aluminio de una muestra recubierta con TaN HiPIMS | |

| | |
|--|-----|
| c) Imagen de microscopio óptico de la interfase sustrato- aluminio de una muestra recubierta con TiB ₂ DC-MS..... | 156 |
| Figura 6-17. Difractogramas de las muestras después de los ensayos de mojabilidad a 800°C | 157 |
| Figura 6-18. Tiempo de meseta (escala logarítmica) y los coeficientes de difusión aparentes en función del espesor de capa y del tipo de recubrimiento. | 161 |
| Figura 6-19. Detalle del frente de avance en muestras recubiertas con a. TaN, b. TiB ₂ | 163 |
| Figura 6-20. Sección transversal de las gotas tras los ensayos sobre muestras recubiertas con TiB ₂ (espesor de capa: IZQ 5,4µm, DER. 2.6µm)..... | 163 |
| Figura 6-21. Ejemplo del análisis de Weibull de los fragmentos observados en la sección transversal de las muestras..... | 164 |
| Figura 6-22. (a) Relación entre el espesor de capa y la longitud de Weibull. (b) Relación entre la velocidad de avance y la longitud de Weibull. | 165 |
| Figura 6-23. Etapas del proceso de mojabilidad de aluminio fundido sobre recubrimientos cerámicos sobre aceros | 165 |
| Figura I-1. Diagrama de fases binario Fe-Al (parte rica en aluminio) [242] | 177 |
| Figura I-2. Diagrama de fases binario Fe-Si [243] | 178 |
| Figura I-3. Sección isotérmica del diagrama ternario Al-Si-Fe a 800°C [246]..... | 179 |
| Figura I-4. Imagen de microscopía electrónica de la superficie de una muestra d'Al99% sobre acero 1.2344 | 181 |
| Figura I-5. Detalle de las diferentes zonas observadas en la Figura I-4..... | 181 |
| Figura I-6. Sección transversal de la muestra H13-Al99 de la Figura I-4 | 182 |
| Figura I-7. Imagen de microscopía óptica de la sección transversal de la zona de reacción entre el aluminio 99 y el acero H13. | 182 |
| Figura I-8. Imagen de microscopía electrónica de la superficie de la muestra de Al99% sobre acero H13..... | 183 |
| Figura I-9. Detalle de las diferentes zonas observadas en la superficie de los ensayos de mojabilidad muestra d'Al99% sobre acero 1.2344 | 183 |
| Figura I-10. Sección transversal de la muestra H13-TiN – Al99..... | 184 |
| Figura I-11. Imágenes de microscopía óptica de la superficie de la sección transversal de la muestra TiN -Al99..... | 185 |
| Figura I-12. Caracterización de los fragmentos de TiN en el interior del aluminio.... | 185 |

| | |
|---|-----|
| Figura I-13. Caracterización de los fragmentos de (Ti,Al)N en el interior del aluminio | 186 |
| Figura I-14. Difracción de RX de los sustratos después de la reacción con Al99 | 187 |
| Figura I-15. Evolución del radio de contacto en función del tiempo e imagen del frente de reacción para los ensayos de mojabilidad sobre el recubrimiento TiN, TiN-(Ti,Al)N y TiN-PVD con rugosidad inducida. | 189 |
| Figura I-16. a. Curvas de mojabilidad de TiN HiPIMS y b. Dependencia de la pendiente de la curva radio de contacto vs espesor de capa en función del lote de TiN HiPIMS | 190 |
| Figura I-17. Curvas de mojabilidad de Al99 sobre sustratos de acero recubiertos por DLC-CrN y MoN Arc-PVD | 191 |
| Figura I-18. a. Imagen de microscopía electrónica de la superficie de H13 después del ensayo de reactividad con AlSiCu, b. detalle de los compuestos intermetálicos formados. c. detalle del frente de avance. | 192 |
| Figura I-19. Imagen del frente de avance de AlSiCu sobre H13 y su composición. . | 193 |
| Figura I-20. a. Sección transversal de la muestra H13-AlSiCu. b. Detalle del frente de avance. c. Detalle del centro de la muestra | 193 |
| Figura I-21. a. Imagen de microscopía electrónica de la gota de aluminio después de un ensayo de reactividad sobre TiN PVD. b. Detalle de las dendritas en la superficie de la gota | 194 |
| Figura I-22. Microscopia óptica de la sección transversal de la gota de AlSiCu después de un ensayo de mojabilidad sobre TiN PVD. (a) estructura detritica rodeada de partículas de Silicio eutéctico (b) imagen de mayor magnificación mostrando los intermetálicos formados durante el enfriamiento | 195 |
| Figura I-23. Detalle de los compuestos intermetálicos observados en el interior de la gota de AlSiCu tras los ensayos de reactividad | 196 |
| Figura I-24. Sección transversal de la gota de AlSiCu tras los ensayos de reactividad después de pulidos sucesivos. | 197 |
| Figura I-25. Análisis por EDX de la interfase acero-AlSiCu | 197 |
| Figura I-26. Detalle de la sección transversal de la interfase H13-AlSiCu..... | 198 |
| Figura I-27. Sección transversal de la muestra H13-TiN – AlSiCu tras 24h de ensayo | 199 |
| Figura I-28. Curvas de mojabilidad de Al99 y AlSiCu sobre sustratos de acero recubiertos por TiN PVD..... | 199 |
| Figura I-29. Curvas de mojabilidad de Al99 y AlSiCu sobre sustratos de acero recubiertos por DLC-CrN..... | 200 |

INDICE DE TABLAS

| | | |
|------------|--|-----|
| Tabla 3-1. | Composición del acero H13 | 35 |
| Tabla 3-2. | Composición del acero AISI 4340 | 37 |
| Tabla 3-3. | Composición del aluminio A380 | 38 |
| Tabla 3-4. | Condiciones de deposición de las principales capas generadas | 42 |
| Tabla 3-5. | Morfología de la fractura de la capa en los ensayos de scratch test según el tipo de sustrato | 54 |
| Tabla 4-1. | Componentes del prototipo 1..... | 61 |
| Tabla 4-2. | Conectores del prototipo 1 | 62 |
| Tabla 4-3. | Componentes del prototipo 2..... | 66 |
| Tabla 4-4. | Conectores del prototipo 2 | 67 |
| Tabla 4-5. | Componentes del prototipo 3..... | 74 |
| Tabla 4-6. | Componentes de la base del prototipo 3 | 75 |
| Tabla 4-7. | Parámetros geométricos de la gota obtenidos mediante la aplicación SnakeDrop | 83 |
| Tabla 4-8. | Influencia de los parámetros de Energía, relación de espaciado de nodo y simetría de la gota sobre las curvas de mojabilidad no reactiva | 85 |
| Tabla 4-9. | Parámetros de gota en el análisis de secuencias | 86 |
| Tabla 5-1. | Elementos considerados en los ensayos de mojabilidad de WC – CrCo con AlSiCu y sus temperaturas de fusión | 95 |
| Tabla 5-2. | Descripción de los diferentes compuestos Al-Co-Cr a 800°C | 100 |
| Tabla 5-3. | Descripción de los diferentes compuestos generados después de la fusión de Cr en AlSi (12%) y subsecuente enfriamiento controlado [172] | 101 |
| Tabla 5-4. | Descripción de los diferentes compuestos Al-Co-Si a 800°C..... | 102 |
| Tabla 5-5. | Descripción de los diferentes compuestos generados después de la reacción de WC-CoCr durante 2h a 750°C con AlSiCu | 105 |
| Tabla 5-6. | Descripción de los diferentes compuestos generados después de la reacción de WC-CoCr durante 2h a 775°C con AlSiCu | 106 |
| Tabla 5-7. | Descripción de los diferentes compuestos generados después de la reacción de WC-CoCr durante 2h a 800°C con AlSiCu | 107 |

INDICE DE TABLAS

| | | |
|-------------|--|-----|
| Tabla 5-8. | Composición de los compuestos intermetálicos observados en la Figura 5-27b..... | 108 |
| Tabla 5-9. | Elementos considerados en los ensayos de mojabilidad de Cr ₃ C ₂ – NiCr con AlSiCu y sus temperaturas de fusión | 117 |
| Tabla 5-10. | Descripción de los diferentes compuestos Al-Ni-Cr a 800°C en la sección 60-100% Al, 0-40% Cr, 0-40% Ni | 119 |
| Tabla 5-11. | Descripción de los diferentes compuestos generados después de la reacción de Cr ₃ C ₂ -NiCr a 750°C con AlSiCu..... | 123 |
| Tabla 5-12. | Descripción de los diferentes compuestos generados después de la reacción de Cr ₃ C ₂ -NiCr a 775°C con AlSiCu..... | 123 |
| Tabla 5-13. | Descripción de los diferentes compuestos generados después de la reacción de Cr ₃ C ₂ -NiCr a 800°C con AlSiCu..... | 124 |
| Tabla 5-14. | Composición de las distintas fases en la sección lateral después de la reacción de Cr ₃ C ₂ -NiCr a 800°C con AlSiCu..... | 125 |
| Tabla 5-15. | Composición de la plancha de NiCr (EDX)..... | 127 |
| Tabla 5-16. | Composición e identificación de las diferentes fases en la interfase sustrato - gota | 132 |
| Tabla 5-17. | Composición e identificación de las diferentes fases observadas tras la mojabilidad de NiCr con AlSiCu..... | 133 |
| Tabla 5-18. | Energías de activación de los gráficos de Arrhenius | 137 |
| Tabla 5-19. | Composición de los recubrimientos | 138 |
| Tabla 6-1. | Parámetros de deposición de los recubrimientos TaN y TiB ₂ DC-MS y HiPIMS..... | 144 |
| Tabla 6-2. | Espesor de capa, rugosidad y propiedades mecánicas antes del tratamiento térmico a 800°C | 146 |
| Tabla 6-3. | Estructura cristalina y coeficientes de textura de los diferentes recubrimientos TaN | 150 |
| Tabla 6-4. | Resumen de los compuestos intermetálicos detectados en la interfase (Figura 6-16(b-f)) y la superficie (Figura 6-14(e)) de la gota. Las composiciones en negrita muestran el compuesto principal | 157 |
| Tabla 6-5. | Resumen de las fases cristalinas observadas en las muestras antes y después de los ensayos de mojabilidad | 158 |
| Tabla 6-6. | Resumen de los tiempos de meseta y de los coeficientes de difusión aparente para los diferentes recubrimientos | 161 |
| Tabla I-1. | Descripción de los diferentes compuestos intermetálicos del diagrama de fases binario Al-Fe | 178 |

| | | |
|------------|---|-----|
| Tabla I-2. | Composición de las fases cristalinas estables a temperatura ambiente a partir del diagrama de fases Fe-Si-Al [246]..... | 180 |
| Tabla I-3. | Reacciones invariantes presentes en el diagrama de fases ternario Al-Fe-Si a temperaturas inferiores a 800°C..... | 180 |
| Tabla I-4 | Fases detectadas mediante difracción de RX en los sustratos a temperatura ambiente, tras el tratamiento térmico a 800°C y después de la reacción con Al99. | 188 |
| Tabla I-5. | Condiciones de deposición de los distintos lotes TiN HiPIMS..... | 190 |
| Tabla I-6. | Composición de los compuestos intermetálicos observados en la Figura 7-18..... | 192 |
| Tabla I-7. | Análisis de EDX de las distintas fases presentes en el interior de la gota de AlSiCu tras el ensayo de mojabilidad sobre TiN PVD. | 196 |