

## Revisión sobre nitruraciones láser de aleaciones de titanio<sup>(\*)</sup>

M. G. Pérez-Artieda\* y J. Fernández-Carrasquilla\*

### Resumen

Una técnica comúnmente utilizada para la mejora de la resistencia a desgaste de las aleaciones de titanio es la nitruración de la superficie, utilizando la deposición física o química de vapor, la implantación iónica o el refundido de la superficie en atmósferas que contienen nitrógeno. En esta revisión se estudian los sistemas de nitruración con tecnología láser, utilizados para tratar la superficie de diferentes aleaciones de titanio. Las aleaciones de titanio son un material alternativo al acero, muy atractivo para aplicaciones que requieren alta resistencia a temperaturas elevadas, puesto que tienen una relación resistencia-dureza elevada y buena resistencia a corrosión. En aplicaciones que requieren buena resistencia a desgaste, las aleaciones de titanio suponen un problema, debido a sus pobres características tribológicas. La utilización de aleaciones de titanio junto con un tratamiento de nitruración adecuado, podría permitir la sustitución del acero en diferentes aplicaciones, consiguiendo una disminución en el peso de los componentes fabricados.

### Palabras clave

Nitruración; Tratamiento láser; Titanio; Tratamiento superficial.

## Review about laser nitriding of titanium alloys

### Abstract

A common technique used to improve the wear response of titanium alloys is to nitride the surface, using chemical or physical vapour deposition, ion implantation or surface remelting in a nitrogen atmosphere. In this revision nitriding systems with laser technology are studied, used in titanium alloys surface treatments. For high temperature, high strength applications, titanium based alloys are an attractive light-weight alternative to steel, due to their high strength to weight ratio and corrosion resistance. In applications that require good wear resistance, titanium alloys pose a problem due to their poor tribological characteristics. Titanium alloys used with a suitable nitriding treatment could allow the replacement of steel in different applications, obtaining weight savings in fabricated components.

### Keywords

Nitriding; Laser treatment; Titanium; Superficial treatment.

## 1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años ha crecido el interés por los metales ligeros que poseen las propiedades necesarias para poder reemplazar aleaciones convencionales, como el acero. Las aleaciones de titanio son materiales atractivos por su excelente relación densidad-resistencia, su buena resistencia a corrosión y su resistencia a elevadas temperaturas. Este tipo de aleaciones se han utilizado, en los últimos años, en diferentes sectores industriales. Algunas de las aplicaciones más importantes han tenido lugar en el sector aeronáutico<sup>[1]</sup>, donde el titanio se está utilizando en sustitución del acero, así como en ingeniería médica, donde la biocompatibilidad del titanio puro y algunas de sus aleaciones ha

empujado su uso en un rango muy amplio de aplicaciones<sup>[2-4]</sup>. La mayor limitación de este tipo de material es su baja resistencia a desgaste. Se hace necesaria la formación de capas superficiales que mejoren el comportamiento ante fenómenos de fricción y desgaste de las piezas fabricadas con aleaciones de titanio. Uno de los sistemas más utilizados para mejorar la resistencia a desgaste de este tipo de aleaciones es la formación de capas superficiales de nitruro de titanio (TiN).

En el diagrama de fase de la figura 1<sup>[5]</sup>, se indican las diferentes fases sólidas del sistema Ti-N. El titanio posee dos estructuras diferentes: la fase  $\beta$ Ti (bcc) para temperaturas superiores a 882 °C y la fase  $\alpha$ Ti (hcp) para temperaturas más bajas. La fase  $\alpha$ Ti es estable como solución sólida intersticial hasta un

<sup>(\*)</sup> Trabajo recibido el día 21 de Mayo de 2010 y aceptado en su forma final el día 5 de Octubre de 2010.

\* Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de Materiales. Universidad Pública de Navarra. Campus de Arrosadía, 31006 Pamplona, Navarra, España.

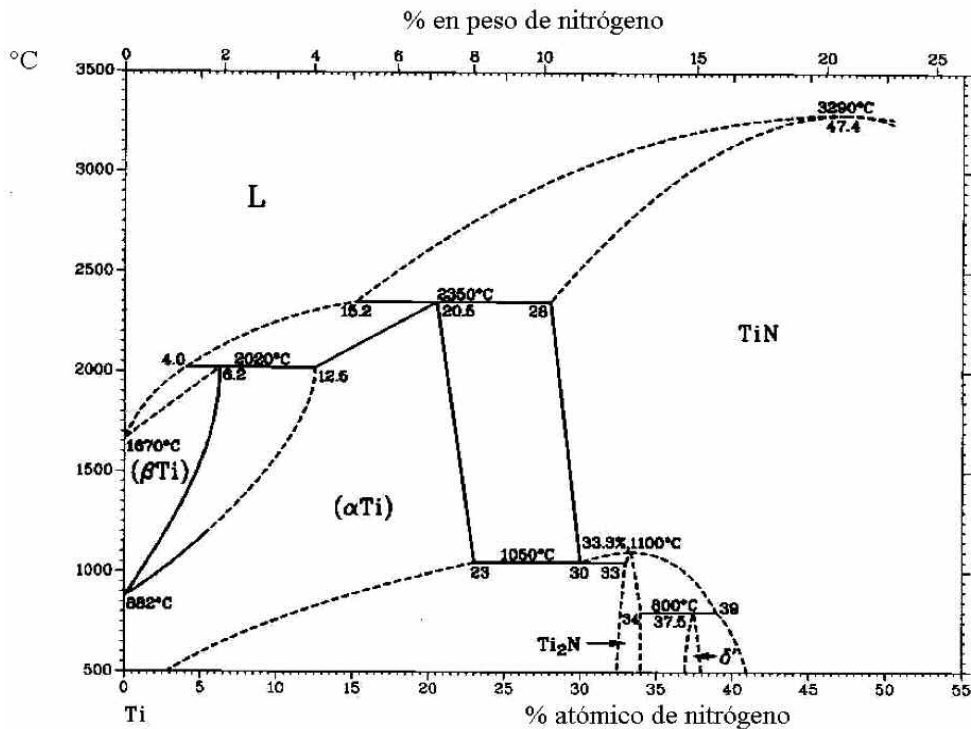


Figura 1. Diagrama de fase Ti-N

Figure 1. Phase diagram Ti-N.

23 % de nitrógeno, mientras que  $\beta$ Ti es estable hasta el 6.2 %.

Otras fases sólidas en equilibrio en este sistema son:

- El nitruro tetragonal  $\text{Ti}_2\text{N}$ .
- El nitruro fcc, TiN, que es estable para porcentajes de nitrógeno entre el 30 y el 55 %.
- El nitruro bct,  $\delta'$ .

El titanio pertenece al grupo de los metales de transición y tiene un comportamiento metálico en lo que concierne a sus propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas. La dureza de TiN es función del porcentaje de nitrógeno que tenga el compuesto y se obtiene un máximo de 24.5 GPa para un 40 % de nitrógeno, descendiendo hasta 17 GPa en la composición estequiométrica del mismo.

Los nitruros de titanio se pueden considerar un refuerzo interesante para mejorar la dureza y resistencia a desgaste<sup>[6]</sup>. Además suponen un recubrimiento de protección por su buena estabilidad química<sup>[7]</sup> y poseen interés por su alta bioactividad en la osteointegración<sup>[8]</sup>.

Las técnicas utilizadas para conseguir la deposición superficial de una capa de TiN son variadas e incluyen, entre otras, la nitruración mediante deposición química de vapor (CVD), la implantación

iónica, la nitruración gaseosa y la nitruración plasma mediante deposición física de vapor (PVD). Cada uno de estos procesos tiene algunos inconvenientes asociados a él y en todos ellos se hace necesario el calentamiento de toda la pieza a tratar<sup>[9-11]</sup>. Esta última circunstancia puede producir la disminución de la resistencia a fatiga del sustrato<sup>[12]</sup> y una distorsión excesiva de la pieza sometida al tratamiento<sup>[13]</sup>. Otra de las desventajas relacionadas con estas técnicas de nitruración es la duración de las mismas. La utilización de vacío, en el caso de la implantación iónica y la deposición física de vapor, puede suponer un inconveniente por el aumento en la complejidad de los equipos. En algunos casos en los que el proceso se lleva a cabo en estado sólido, la profundidad de la capa tratada se ve limitada por la baja difusividad del nitrógeno en titanio sólido; por ejemplo, en la implantación iónica la capa obtenida alcanza entre 10 y 100 nm. La adherencia de las capas formadas por PVD se debe analizar para aplicaciones que impliquen desgaste, puesto que la unión obtenida por este método no es metalúrgica. En la tabla I, se incluyen algunos datos relacionados con los distintos procesos de nitruración.

Un caso reciente en la aplicación de tecnologías CVD y PVD es el uso de recubrimientos multicapa. El TiN se utiliza en este tipo de recubrimientos en

sistemas multicapas cerámica/cerámica. R. Martínez desarrolla en su tesis<sup>[14]</sup> recubrimientos multicapas TiN/CrN por PVD, en los que se obtienen características de dureza y resistencia a desgaste que superan los valores de los recubrimientos homogéneos.

Los tratamientos superficiales realizados con láser son otra de las técnicas que se utilizan para la modificación de la composición, apariencia o de las propiedades mecánicas, químicas u ópticas de las aleaciones de titanio. Tratamientos láser como el refundido superficial, en el que se produce una capa de martensita fina y otra superficial de TiO<sub>2</sub>, o la aleación y recubrimiento superficial con materiales de aporte en forma de polvo o gas, son métodos que poseen ventajas interesantes. Dichas ventajas son un control preciso de la anchura y la profundidad de procesado, posibilidad para tratar piezas complejas o áreas específicas y facilidad de automatización<sup>[15]</sup>. La nitruración láser es uno de los métodos más efectivos para la mejora de propiedades superficiales como la dureza, la resistencia a desgaste o la resistencia a corrosión y consiste en la irradiación de la superficie de un sustrato, con un haz láser, en atmósferas que contienen nitrógeno. Durante el proceso, la superficie del metal se funde y el gas nitrógeno forma nuevos compuestos con el metal líquido.

Algunas de las ventajas e inconvenientes que ofrece la técnica láser, frente a los métodos mencionados en la tabla I, son las que se incluyen en la tabla II.

## 2. PARÁMETROS LÁSER

A pesar de las ventajas que supone la utilización del láser en este tipo de procesos, ésta se ha visto restringida debido a la dificultad existente en el control de los parámetros que influyen en la morfología y crecimiento de las capas nitruradas.

La técnica de nitruración láser se inició en los años ochenta con el trabajo de Katayama *et al.*<sup>[16]</sup>. Desde entonces hasta hoy, se han llevado a cabo un número importante de trabajos de investigación en esta área, siendo actualmente un campo muy activo en todo el mundo, como muestran las publicaciones recogidas en los últimos años. La mayor parte de las nitruraciones láser, llevadas a cabo por diversos investigadores, han empleado el láser de CO<sub>2</sub> como fuente de energía<sup>[17-27]</sup>. En algunos casos, se realizan procesos de nitruración utilizando un láser Nd:YAG<sup>[28-33]</sup>. El láser de diodo se ha utilizado también para la nitruración de una aleación intermetálica de Ti-Al<sup>[34]</sup> y para la nitruración de la aleación Ti-6Al-4V<sup>[35]</sup>. Comparando el láser Nd:YAG y el

**Tabla I.** Procesos de nitruración. Características

*Table I. Nitriding processes. Characteristics*

Técnica	Atmósfera	Temperatura	Tiempo
Implantación iónica	Vacío	50 - 200 °C	1 hora
Nitruración plasma	1 - 5 mbar	400 - 1.000 °C	1 - 25 horas
PVD	Alto vacío	600 - 700 °C	2 horas
Nitruración gaseosa	—	1.000 °C	16 horas

**Tabla II.** Ventajas e inconvenientes de la nitruración láser

*Table II. Advantages and disadvantages of laser nitration*

Ventajas	Inconvenientes
Tratamiento térmico localizado	Dificultad en el control de los parámetros de proceso
Baja deformación del sustrato	Rugosidad superficial
Unión metalúrgica entre sustrato y capa depositada	Profundidad capa TiN limitada por el alcance de difusión de nitrógeno
Elevada velocidad de proceso	
Facilidad de automatización	

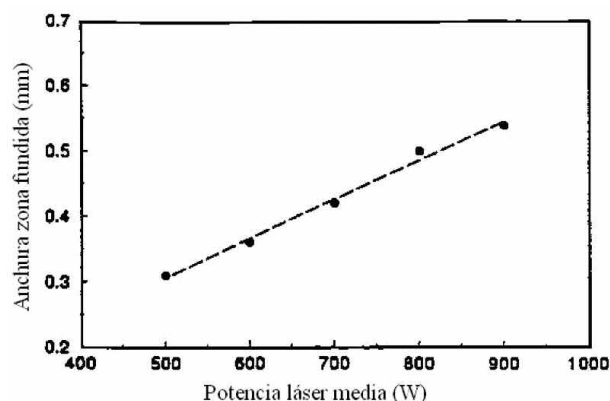
láser de CO<sub>2</sub> para su aplicación en estos procesos, el láser Nd:YAG aporta un acabado superficial mejor y un comportamiento menos crítico, en cuanto a la presencia de grietas. A pesar de ser el equipo láser menos utilizado en nitruraciones sobre titanio, existen trabajos en diferentes campos asociados al tratamiento superficial realizados en variedad de materiales, que demuestran que el láser de diodo presenta ventajas importantes frente a otros tipos de láser, como el CO<sub>2</sub> y el de Nd:YAG [36 y 37]. Estas ventajas incluyen la mejora en la absorción del haz, debido a una longitud de onda más corta [38], un equipo más compacto y de menor tamaño [39] y necesidad de tiempo de procesamiento más corto [40].

En la nitruración láser, las propiedades de la capa obtenida dependen de una serie de parámetros del proceso, como la potencia, la velocidad de tratamiento, la atmósfera utilizada, el tipo de boquilla empleada en la aportación del gas o el porcentaje de superposición de barridos láser. Como en cualquier otro proceso, la naturaleza del material sustrato que se trata tiene una influencia decisiva en la optimización de los parámetros y debido a la facilidad con la que reaccionan el titanio y sus aleaciones a alta temperatura con oxígeno, es necesario el aporte de gas en la zona de trabajo para eliminar la formación de óxidos y oxinitruros [41].

El valor mínimo de potencia correspondiente a 1 kW, propuesto por Steen [17], se cumple en la mayor parte de las nitruraciones láser consultadas [42-46]. En la nitruración de titanio puro comercial, Mridha y Baker [21] utilizan una potencia de 2,8 kW para optimizar los resultados. Zimnicki *et al.* [20], emplean 1 kW de potencia para obtener capas de TiN sobre una aleación TiAlMn. Sin embargo, existen algunos casos en los que se utilizan potencias menores con resultados satisfactorios. La obtención de una capa nitrurada, sin defectos ni grietas, de 50 μm de profundidad, se ha obtenido con una potencia de 70 W y una velocidad de barrido de 1.000 mm/min [47]. Utilizando un rango de potencias entre 600 W y 650 W, para realizar una nitruración láser sobre una aleación Ti-6Al-4V, se han obtenido capas endurecidas de 1400 HV con un espesor aproximado de 0,5 mm [18]. Xue *et al.* [29], también utilizan valores de potencia menores a 1 kW y observan que a valores más bajos de potencia (200 W), el láser no logra fundir completamente la superficie y se obtiene una rugosidad elevada. Existe una relación directamente proporcional entre la potencia láser utilizada y la profundidad de la zona fundida, tal y como queda reflejado en la figura 2 [29].

Un trabajo muy interesante [48], resume los efectos del valor de potencia utilizado sobre los resultados de la nitruración láser y los divide en dos grupos:

- Valores de potencia bajos (< 2 kW) limitan la profundidad de la zona fundida a aproximadamente 0,5 mm y la anchura a 1,5 mm.



**Figura 2.** Efecto de la potencia láser en la anchura de la zona fundida en la nitruración láser de la aleación Ti-6Al-4V.

*Figure 2.* Effect of laser power in melted zone width on laser nitriding of a Ti-6Al-4V alloy.

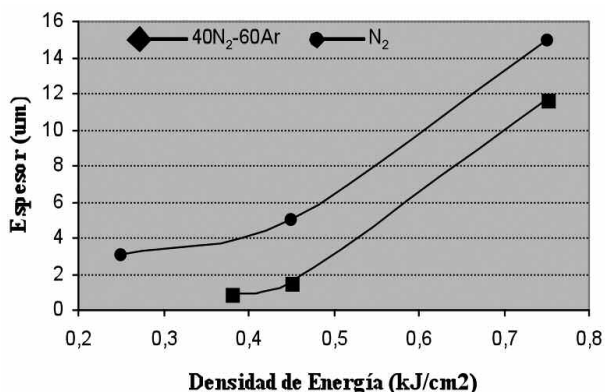
La capa superficial presenta buena homogeneidad y un acabado liso.

- Valores de potencia elevados (> 2 kW) permiten profundidades de fundido superiores a los 0,5 mm y anchuras de varios milímetros. El acabado superficial y la homogeneidad de la microestructura resultan peores que en el caso de potencias bajas.

Conforme se aumenta la potencia láser, el compuesto dominante en la capa superficial es δ-TiN, que mejora enormemente la dureza en esta región [49]. Sin embargo, al analizar la microestructura resultante de la nitruración, se aprecia que el tamaño de las dendritas obtenidas es mayor cuanto mayor es la potencia láser utilizada, y por tanto, un aumento en la potencia láser puede provocar que la microestructura sea más gruesa y la dureza disminuya [35]. La velocidad de barrido es otro parámetro que se relaciona con la profundidad de la zona fundida (región con dendritas TiN), aumentando ésta conforme menor es el valor de velocidad de barrido empleado [28]. El parámetro que agrupa los efectos de la potencia y la velocidad de barrido es la densidad de energía. Como se aprecia en la figura 3, un aumento en la densidad de energía produce un aumento de la profundidad de la capa tratada [34].

### 3. CARACTERÍSTICAS DE LA CAPA NITRURADA

Las principales características de la capa nitrurada, en aleaciones de titanio, que es necesario controlar



**Figura 3.** Relación entre densidad de energía y profundidad de capa tratada en la nitruración láser de una aleación intermetálica TiAl.

*Figure 3. Energy density vs. treated layer depth in a nitriding laser of an intermetallic TiAl alloy.*

son la presencia de grietas, la rugosidad superficial, la microestructura, la presencia de nitruro de titanio, la dureza superficial y la resistencia al desgaste.

### 3.1. Presencia de grietas

La presencia de grietas es uno de los problemas más frecuentes asociados a las capas formadas por nitruración láser. Los tratamientos láser inducen tensiones en el material, que en el caso de metales se ven reflejadas en deformaciones elásticas y plásticas. En

el caso de materiales cerámicos el comportamiento es frágil y pueden provocar agrietamiento. La aparición de grietas está asociada con la fase de nitrógeno de titanio y con las tensiones residuales inducidas por la elevada velocidad de enfriamiento propia de los procesos láser. Existen dos tipos de grietas que se hacen presentes en este proceso, grietas de pequeño tamaño orientadas en distintas direcciones y grietas que atraviesan completamente el cordón láser y están orientadas en la dirección perpendicular al mismo. Muchos han sido los esfuerzos realizados, por parte de distintos autores, para eliminar el agrietamiento en el proceso de nitruración láser, y se observa una relación entre la periodicidad de las grietas y los valores utilizados para la potencia y la velocidad del láser. A elevadas potencias láser y bajas velocidades de barrido, se reduce la velocidad de enfriamiento y se reducen las tensiones residuales pudiendo reducir la presencia de grietas<sup>[43]</sup>. Sin embargo, la eliminación de este problema utilizando la variación de potencia y velocidad de barrido, es compleja y aunque existe algún trabajo en que se dan valores de velocidad de proceso con los que se obtiene una superficie libre de grietas<sup>[21]</sup>, en la mayoría de los casos se deduce que la densidad de las grietas no varía con estos parámetros. Algunas alternativas para solucionar el agrietamiento en las nitruraciones láser son el precalentamiento del sustrato, que mejora su ductilidad y disminuye las tensiones debidas a la deformación plástica, la utilización de una atmósfera diluida en argón o helio, que disminuye la presencia del compuesto TiN y el postcalentamiento que reduce el nivel de tensión residual. En la tabla III se

**Tabla III.** Alternativas utilizadas para evitar agrietamiento de capas nitruradas láser

*Table III. Alternatives used for avoiding cracks in laser nitriding processes*

[Ref.]	Variación parámetros láser (Veloc. Barrido)	Atmósferas diluidas en He, Ar	Precalentamiento	Postcalentamiento
[18]	X			
[21]	X			
[25]	X	X		
[29]		X		
[34]			X	
[43]			X	
[48]			X	
[50]		X	X	
[51]		X		
[52]				X

incluyen algunos trabajos y las técnicas que se han utilizado.

Tanto los tipos de atmósfera utilizados (porcentajes de nitrógeno) como las temperaturas de precalentamiento varían de unos trabajos a otros.

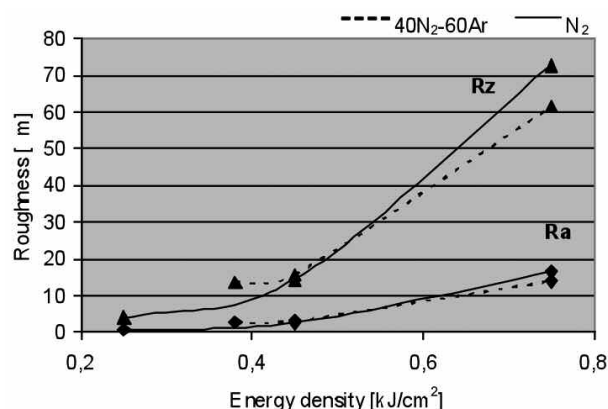
### 3.2. Morfología superficial y rugosidad

Otro de los retos en los procesos de nitruración láser es la obtención de una rugosidad superficial baja. La morfología superficial y la rugosidad dependen de la densidad de energía utilizada en el proceso, de la concentración de nitrógeno y del porcentaje de superposición de barridos cuando se cubre completamente un sustrato.

Cuando la temperatura del fundido queda por debajo del punto de fusión de TiN, este producto de la reacción nuclea inmediatamente en forma de dendritas perpendiculares a la superficie, produciendo una capa superficial rugosa. Si la temperatura supera la temperatura de fusión de TiN, éste estará presente en fase líquida y formará una capa de menor rugosidad. Varios autores<sup>[20 y 28]</sup> observan la presencia de dendritas perpendiculares a la superficie, que provocan una elevada rugosidad. Al realizar pruebas en distintas atmósferas<sup>[18]</sup>, se puede apreciar que en la aleación láser de titanio en fase líquida con nitrógeno, se obtienen rugosidades superficiales menores de 10 mm. Se demuestra que existe una relación de la rugosidad superficial con la ondulación de la superficie, que depende de la viscosidad del fundido<sup>[48]</sup>. Como la primera fase en solidificar es el TiN, un aumento de este componente implica mayor viscosidad del fundido y mayor ondulación en la superficie. La relación directa entre rugosidad superficial y densidad de energía se aprecia claramente en la figura 4<sup>[34]</sup>, tanto para atmósfera de nitrógeno como para atmósfera diluida en argón.

Xue *et al.*<sup>[44]</sup>, añaden la concentración de nitrógeno y el porcentaje de superposición como factores que afectan a la rugosidad. En general, observan que un aumento en el porcentaje de superposición de barridos láser produce un mejor acabado superficial.

Otra de las características superficiales a destacar en la nitruración de titanio es la coloración dorada, propia del TiN, de la capa externa de las muestras tratadas. Las distintas tonalidades de dorado dependen de las atmósferas utilizadas y las temperaturas empleadas en el proceso. La intensidad del color dorado superficial aumenta al alcanzar temperaturas más elevadas<sup>[18 y 28]</sup>. Al realizar tratamientos láser de aleaciones de titanio en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de argón se observa que las muestras tratadas con nitrógeno muestran una superficie de



**Figura 4.** Relación entre densidad de energía y rugosidad en la nitruración láser de una aleación TiAl.

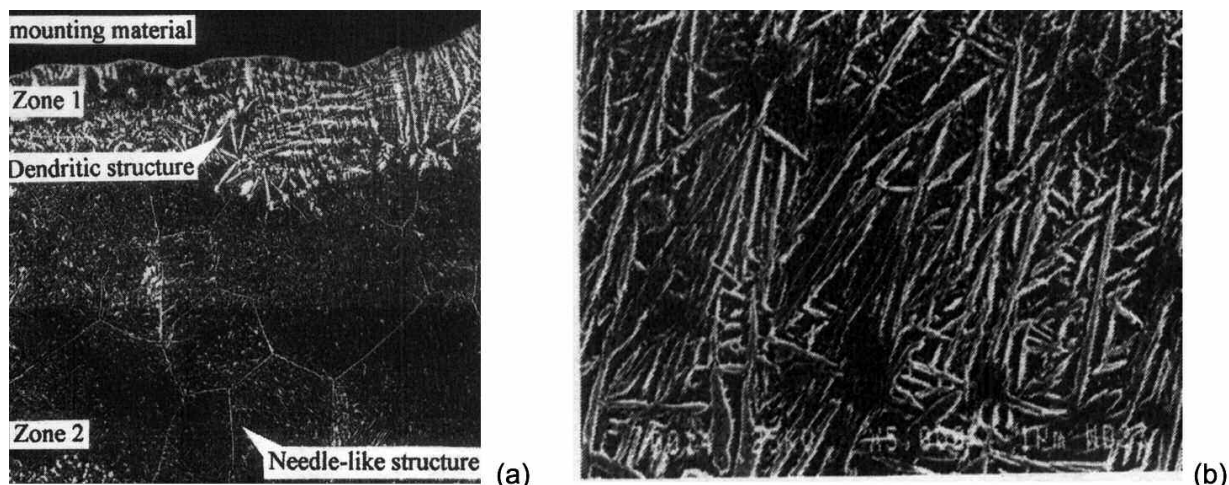
*Figure 4. Energy density vs. Roughness in a nitridation laser of a TiAl alloy.*

color dorado, que se aprecia blanca en el corte transversal al microscopio, mientras que las tratadas con argón presentan un color plateado<sup>[21, 28 y 50]</sup>. En algunos casos se relaciona la intensidad del color con la concentración de nitrógeno<sup>[21]</sup> y en otros con la proporción de TiN en la superficie<sup>[50]</sup>. Una superficie parcialmente recubierta de TiN presenta un color amarillo, mientras que una superficie completamente cubierta de TiN tiene un aspecto dorado brillante. Existe documentación en la que se estudia el cambio de coloración de superficies de titanio puro tratadas con láser<sup>[53 y 54]</sup>. Se obtienen coloraciones amarillas para densidades de potencias inferiores a 25 J/cm<sup>2</sup> y coloraciones entre violeta y azul, para densidades de potencia superiores a dicho valor<sup>[53]</sup>. Mediciones con XRD revelan la presencia de TiO<sub>2</sub> y TiO en muestras de titanio sometidas a irradiación láser y se observa cierta correlación entre el color obtenido microscópicamente en la superficie y la composición de la misma<sup>[54]</sup>.

### 3.3. Microestructura-Dureza

#### Microestructura

En cuanto a la microestructura que se obtiene en las muestras sometidas a nitruración láser, es posible su control mediante cambios en los parámetros láser. Una disminución en la velocidad de barrido supone un aumento en el tiempo de interacción, lo que provoca que la cantidad de nitrógeno absorbido sea mayor.



**Figura 5.** Microestructura típica en la nitruración láser de aleaciones de titanio

*Figure 5. Typical microstructure in laser nitration of titanium alloys.*

Generalmente, la microestructura que se obtiene en las capas nitruradas consta de las siguientes zonas:

- Cuando la cantidad de nitrógeno es suficiente para formar una fina capa de TiN, ésta se observa al microscopio en la zona superficial con un aspecto blanquecino, y su espesor suele ser de unas pocas micras<sup>[50]</sup>. En algunos trabajos se observa que el máximo contenido en nitrógeno aparece a 0,15  $\mu\text{m}$  de la superficie debido a que la oxidación superficial provoca la sustitución de átomos de nitrógeno por átomos de oxígeno. Esto implica la presencia de óxidos y oxinitruros como  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_x\text{N}_y$ <sup>[55]</sup>.
- Bajo la capa superficial se aprecia la formación de dendritas perpendiculares a la superficie, que en zonas alejadas a la misma se orientan de forma desordenada<sup>[20]</sup>.
- Bajo esta región, entre la zona de fusión y la zona afectada térmicamente, se suelen apreciar estructuras aciculares.

En la figura 5<sup>[23]</sup> se aprecia una microestructura, que es la más habitual en este tipo de trabajos<sup>[17, 23, 28, 43, 56 y 57]</sup>.

La variación de parámetros del proceso provoca cambios en la microestructura. Por ejemplo, la concentración de dendritas disminuye<sup>[21]</sup> con flujos de gas más bajos o velocidades de barrido más altas. En cuanto al tamaño de las dendritas, Mridha y Baker<sup>[21]</sup> incluyen una tabla con la longitud y anchura que presentan las mismas para distintas velocidades de barrido.

Como se aprecia en la tabla IV, a velocidades elevadas el tamaño de las dendritas es muy pequeño (5-15  $\mu\text{m}$ ), mientras que a velocidades más bajas las dendritas se alargan (30-60  $\mu\text{m}$ ). Walter *et al.*<sup>[17]</sup>, destacan la observación de la estructura dendrítica en la aleación láser de titanio con nitrógeno, y relacionan un aumento del número de barridos láser superpuestos con un aumento en la cantidad de dendritas. Bonss *et al.*<sup>[57]</sup>, realizan aleaciones láser de titanio para su

**Tabla IV.** Relación tamaño de las dendritas-parámetros del proceso láser

*Table IV. Relation dendrites size-laser process parameters*

Potencia (kW)	Velocidad (mm/s)	Atmósfera (% N)	Flujo de gas (l/min)	Dendritas	
				L( $\mu\text{m}$ )	A( $\mu\text{m}$ )
1,35	10	100	50	40 - 60	8 - 15
1,4	10	100	11	30 - 60	5 - 15
1,4	50	100	11	5 - 15	0 - 4
1,4	10	100	5,5	20 - 25	3 - 5
1,4	50	100	5,5	5 - 12	0 - 3

uso en medicina y desarrollan una forma de aportación de gas que evita la oxidación de la capa obtenida. Al igual que otros investigadores, aprecian la formación de dendritas de TiN que muestran en distintas micrografías.

Es frecuente encontrar estructuras con partículas en forma de agujas alrededor de las dendritas, que aumentan con la duración del proceso. Este hecho se explica ya que a mayor duración del proceso, aumenta la cantidad de nitrógeno en el baño fundido, lo que produce una estructura acicular después de la solidificación. Al realizar el proceso con los mismos parámetros pero en medio de argón, la estructura acicular no aparece<sup>[50]</sup>. Las estructuras en forma de aguja que se presentan en esta zona, consisten en  $TiN_{0,26}$  y  $TiN_{0,3}$ <sup>[58]</sup>.

## Dureza

La zona recubierta consistente en una microestructura dendrítica y la capa con estructuras aciculares presentan una dureza elevada que depende de la concentración de dendritas, la aleación sustrato y el espesor de capa tratada. El rango de valores oscila, aproximadamente, entre 600 y 1800 HV para la zona dendrítica y entre 500 y 600 HV para la capa con presencia de estructuras en forma de aguja<sup>[18 y 48]</sup>. Los factores que más influencia tienen son:

- Potencia y velocidad de barrido en el proceso láser.
- Concentración de nitrógeno en la atmósfera de gas utilizada en el proceso.
- Caudal de gas de aportación.

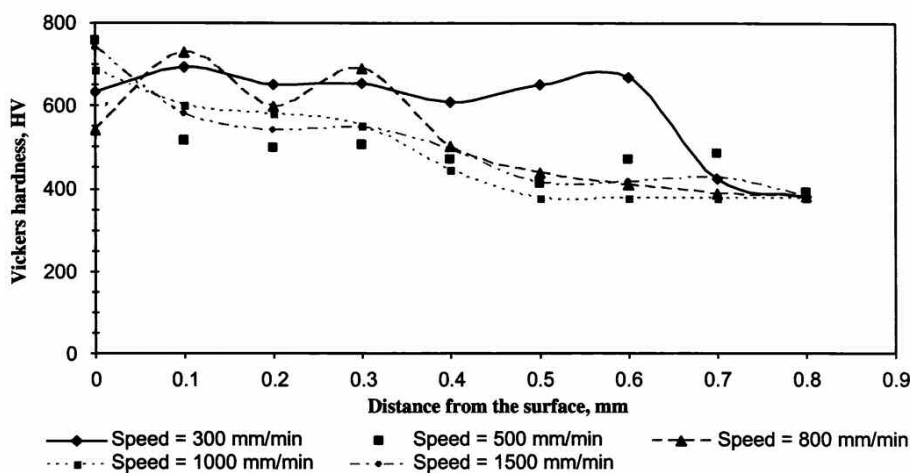
Una disminución en la velocidad de barrido implica un aumento en el tiempo de interacción, que mejora el efecto de transferencia de masa entre el gas nitrógeno y el titanio líquido superficial, aumentando la fracción de TiN y la dureza superficial<sup>[21]</sup>.

En la figura 6 se puede apreciar que la disminución en la velocidad de barrido láser provoca un aumento en la dureza<sup>[25]</sup>.

Al descender la velocidad de barrido por debajo de 5 mm/s aparecen otras reacciones, como el crecimiento de las dendritas de TiN y la formación de una capa de reacción en la microestructura. Esta capa se debe a la reacción  $TiN \rightarrow \alpha-Ti + Ti_2N$ . La presencia de  $Ti_2N$  produce un empeoramiento en propiedades como la dureza y la resistencia al desgaste<sup>[59]</sup>.

La composición del gas utilizado es otro de los factores que afectan a la dureza. Numerosos trabajos relacionan la proporción de nitrógeno en la atmósfera de nitruración con la microdureza obtenida<sup>[27 y 60]</sup> y como se puede observar en la figura 7, a mayores contenidos de nitrógeno más alta es la dureza resultante<sup>[27]</sup>.

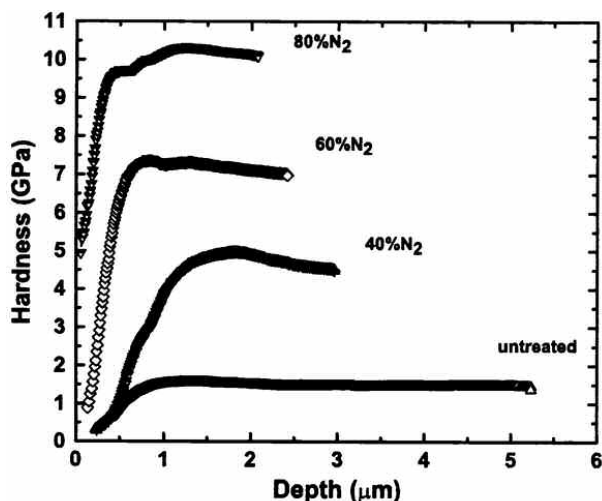
Katayama *et al.*<sup>[28]</sup>, relacionan la dureza con la potencia utilizada en el proceso y deducen que a valores más altos de potencia, se obtienen zonas endurecidas de mayor profundidad. Para potencias de 4 kW obtienen una capa de 0,5 mm de espesor y 750 HV. En otros casos se aprecia que un aumento de potencia provoca una disminución en la dureza superficial y se explica por el aumento de grosor en la microestructura<sup>[35]</sup>. Cuando se cubre completamente una muestra, es necesario tener en cuenta el grado de superposición de barridos. Se observan



**Figura 6.** Perfil de dureza Vickers de la capa nitrurada con láser de Ti-6Al-4V. Variación con la velocidad de barrido.

*Figure 6. Hardness depth profile of nitrided layer Ti-6Al-4V in a laser process. Correlation with scanning speed.*





**Figura 7.** Perfil de dureza superficial para diferentes atmósferas de trabajo. Técnica de nanoindentación. Nitruración de Ti.

*Figure 7. Hardness depth profile for different nitrogen fraction in the gas atmosphere. Nanoindentation technique. Ti nitration.*

valores máximos entre 700 y 800 HV en la superficie de muestras de Ti-6Al-4V sometidas a superposiciones del 35 % [43]. El primer cordón recubierto es el que presenta menor dureza y ésta va aumentando al avanzar el proceso. Este hecho se produce debido a una mayor temperatura, en los últimos cordones, que implica más tiempo de fundido y mayor cantidad de nitrógeno que puede difundir en el líquido.

En la mayor parte de los trabajos, la dureza se mide en el corte transversal de las muestras recubiertas y el método de medición es el método Vickers. La capa consistente en TiN tiene un espesor de unas pocas micras y con métodos convencionales de medición, dicha capa se atraviesa, midiendo las regiones por debajo de la misma. Algunos autores utilizan un ensayo de dureza consistente en nano-indentaciones [27 y 44]. En este tipo de ensayos se registran continuamente la carga y la profundidad de penetración. Xue *et al.* [44], realizan dicho ensayo a muestras con distinto nivel de grietas y observan que a mayor nivel de dureza, más abundante es la presencia de grietas. Obtienen un valor de 8,5 GPa para una muestra libre de grietas.

### 3.4. Resistencia a desgaste

La mejora del comportamiento ante fenómenos de desgaste es uno de los objetivos del proceso de nitruración láser. Los métodos de medida utilizados para

el examen de esta propiedad son variados y en los trabajos de nitruración se utilizan distintas técnicas. En los metales, la resistencia a desgaste aumenta con el incremento de la dureza y la capacidad de deformación. Sin embargo, para muchos materiales, la dureza no es el único factor que determina la velocidad de desgaste. Para materiales frágiles, el control y la propagación de grietas, es decir la tenacidad a fractura, son factores predominantes para describir los efectos del desgaste. Cuando se tiene una aleación o un recubrimiento superficial, factores como la interacción o la unión entre materiales distintos, determina el comportamiento ante fenómenos de fricción.

En la aleación láser de Ti6Al4V con distintas atmósferas de gas se mide la resistencia al desgaste con tres ensayos diferentes: ensayo “esfera sobre disco”, ensayo de deslizamiento lubricado y ensayo abrasivo [60]. En el ensayo “esfera sobre disco” se aprecia claramente que la muestra con mayor desgaste y coeficiente de fricción más alto es la que no se ha tratado con láser, mientras que la que presenta menores coeficientes de fricción y cantidad de desgaste es la que se ha procesado con menor velocidad de barrido y presentaba mayor dureza. En el trabajo de Lawrence y Li [61], se llega a la misma conclusión y la muestra realizada a velocidad más baja es la que da mejor resultado. Se ensaya a desgaste una aleación Ti6Al4V y un titanio puro, sometidos a nitruración láser. Se concluye que la resistencia a desgaste de los recubrimientos de TiN en titanio puro es mucho mejor que la de los recubrimientos en Ti6Al4V.

El ensayo de desgaste abrasivo desprende otras conclusiones y en algunos casos, la muestra sin tratar presenta mejor resistencia al desgaste abrasivo que algunas piezas aleadas con láser [60]. También se utiliza el ensayo “Amsler” para medir el comportamiento frente a desgaste de una aleación Ti6Al4V nitrurada con láser y los resultados obtenidos muestran una clara dependencia entre la rugosidad y la pérdida de peso durante el ensayo [48]. Se observa una reducción importante en el desgaste cuando las rugosidades promedio son menores de 0,5 mm. En cualquier caso, se demuestra que las piezas nitruradas con láser tienen un comportamiento a desgaste (coeficiente de fricción, pérdida de peso y velocidad de desgaste) mucho mejor que la aleación sin tratar. En la figura 8 se comparan dos muestras nitruradas con láser en diferentes condiciones, una muestra nitrurada con PVD y una muestra de aleación intermetálica TiAl sin tratamiento superficial. El coeficiente de fricción más bajo corresponde a las muestras sometidas a nitruración láser [34].

#### 4. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

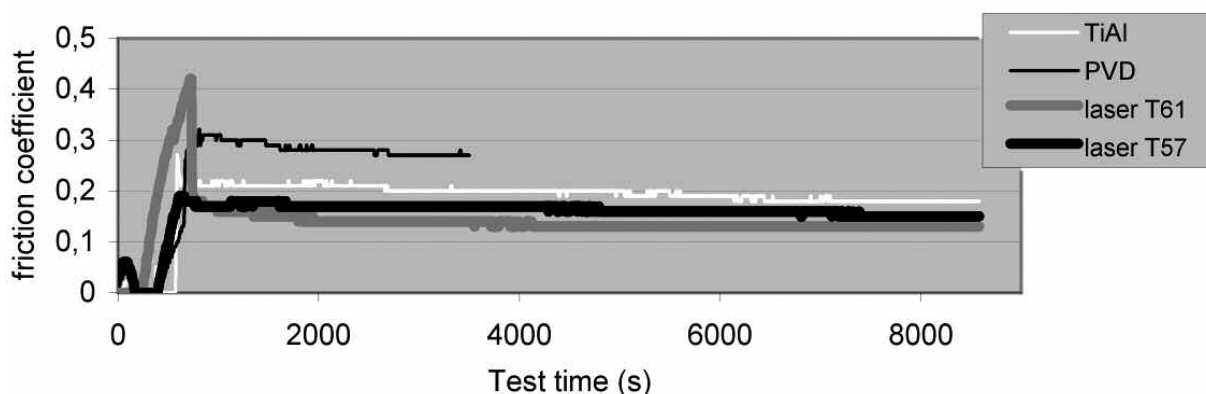
Como se deduce de esta revisión bibliográfica, los parámetros que dan mejores resultados en este tipo de procesos varían según los autores y tanto los resultados como los métodos de medida también pueden variar de unos casos a otros. La dificultad para optimizar parámetros, logrando superficies libres de grietas, con rugosidad adecuada y dureza y resistencia a desgaste suficientemente altas, implica la necesidad de nuevos trabajos en este campo.

Aunque la mayoría de los equipos utilizados en toda la bibliografía mencionada han sido equipos de láser de CO<sub>2</sub> o de Nd:YAG, tanto en un trabajo de estos autores, M.G. Pérez *et al.*<sup>[34]</sup>, como en el trabajo de Biswas *et al.*<sup>[35]</sup>, se demuestra que el láser de diodo es un equipo eficaz para este tipo de tratamiento superficial en aleaciones de titanio. Existen estudios, como el de Lawrence y Li<sup>[61]</sup>, que en su investigación comparativa entre láser de CO<sub>2</sub> y láser de diodo, concluye que la eficacia del láser de diodo es mayor que la del láser de CO<sub>2</sub>. La eficiencia de la conversión de la energía eléctrica en óptica, alcanza valores máximos del 50 % en los láseres de diodo de alta potencia, aunque la eficiencia teórica de un láser de diodo es del 90 %. Schulz y Poprawe<sup>[62]</sup> destacan, también la elevada eficiencia de esta técnica, así como la compactidad de los equipos (<1 cm<sup>3</sup>/W) y las bajas necesidades de mantenimiento que presentan. Uenishi *et al.*<sup>[63]</sup>, mencionan también la elevada eficiencia del láser de diodo de alta potencia, que conlleva que el equipo correspondiente a este láser sea muy compacto y de un tamaño varias veces menor que los equivalentes láseres de CO<sub>2</sub> y de Nd: YAG. La longitud de onda que emite el láser

de CO<sub>2</sub> es de 10,6 mm, mientras que el láser de Nd:YAG tiene una longitud de onda de 1,06 mm y el láser de diodo oscila entre 0,6 y 0,9 mm. La diferencia en las longitudes de onda implica una serie de consecuencias, puesto que una longitud de onda más baja conlleva una mejor absorción del haz. Por ejemplo, Lawrence y Li<sup>[64]</sup>, en su estudio de tratamientos láser de aceros al carbono, realizan una comparación entre el láser de CO<sub>2</sub>, Nd:YAG y diodo y deducen que las propiedades de mojabilidad obtenidas dependen de la longitud de onda del láser utilizado. Kugler *et al.*<sup>[65]</sup>, realizan endurecimientos superficiales de aceros de herramienta con distintos tipos de láser. Demuestran que se obtiene una mayor dureza y una mayor anchura de cordón al utilizar láser de diodo que al utilizar láser de Nd:YAG, debido a la mejor absorción. Nowotny *et al.*<sup>[66]</sup>, muestran que, para el recubrimiento de un acero dulce con Stellite 21, es equivalente utilizar un láser de diodo de 1,4 kW de potencia y un láser de CO<sub>2</sub> de 3,9 kW. Aprecian que la absorción del haz se multiplica por un factor de 2,5 al utilizar el láser de diodo.

El láser de diodo, en definitiva, presenta ventajas importantes respecto a otros láseres comerciales, y se espera que su aplicación se extienda a numerosos campos de la industria. La nitruración de aleaciones de titanio puede ser uno de los procesos de tratamiento superficial que se beneficie de este tipo de técnica.

Aunque tradicionalmente la nitruración láser se ha llevado a cabo en fase gaseosa, la nitruración de titanio mediante la irradiación de pulsos láser en nitrógeno líquido, ha probado que puede ser efectiva para conseguir una capa superficial nitrurada sin la formación de partículas de óxido. Este tipo de nitruración puede ser útil en diferentes aplicaciones futuras<sup>[67]</sup>.



**Figura 8.** Coeficiente de fricción en ensayo lubricado cilindro sobre placa. Aleación TiAl sometida a distintos tratamientos superficiales.

*Figure 8. Friction coefficient in lubricated test pin-on-plate. TiAl alloy with different surface treatments.*

Asimismo, la nitruración de titanio con una combinación de láser y plasma (LPN) ha demostrado ser un método eficaz para lograr la formación de TiN a densidades de potencia relativamente bajas y sin necesidad de cámara para evitar la oxidación de la pieza<sup>[68]</sup>.

En definitiva, la nitruración láser sigue constituyendo un campo de estudio importante y su utilización para proteger la superficie de las diferentes aleaciones de titanio muy prometedora.

## REFERENCIAS

- [1] R.R. Boyer, *Mater. Sci. Eng. A, Prop. Microstruct. Process* 213 (1996) 103-114.
- [2] M. Long y H.J. Rack, *Biomater* 19 (1998) 1.621-1.639.
- [3] K. Wang, *Mater. Sci. Eng. A* 213 (1996) 134-137.
- [4] M. Metikos-Hukovic, A. Kwokal y J. Piljac, *Biomater.* 24 (2003) 3.765-3.775.
- [5] T. B. Massalski, *Binary alloy phase diagrams*, Ed. Baker, Hugh, Okamoto, Hiroaki, © ASM International, USA, Vol. 3 (1992) 87-88.
- [6] H.C.Man, S. Zhang, F.T. Cheng y X.Guo, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 4.961-4.966.
- [7] M.J. Park, A. Leyl y A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.* 43-44 (1990) 481.
- [8] S.C. Mishraa, B.B. Nayakb, B.C. Mohanty y B. Millsc, *J. Mater. Process. Technol.* 132 (2003) 143-148.
- [9] J. Perez-Mariano, J. Caro y C. Colominas, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 4.021-4.025.
- [10] C. Liu, Q. Bi y A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.* 597 (2003) 163-164.
- [11] C. Chaiwong, D.R. Mc Kenzie y M.M. Bilek, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 5.596-5.600.
- [12] A. Zhecheva, S. Malinov y W. Sha, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 2.332-2.342.
- [13] U. SEN, *Vacuum* 75 (2004) 339-345.
- [14] R. Martínez, Tesis doctoral, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación, Universidad Pública de Navarra, 2010.
- [15] Y. S. Tian, C.Z. Chen, S.T. Li y Q.H. Huo, *Appl. Surf. Sci.* 242 (2005) 177-184.
- [16] S. Katayama, A. Matsunawa, A. Morimoto, S. Ishimoto e Y. Arata, In: *Icaleo'83 Lia*, Los Angeles, EE. UU. 1983, pp. 5-8.
- [17] A. Walter, J. Folkes y W.M. Steen, D.R.F. West, *Surf. Eng.* 1 (1985) 23-29.
- [18] T. Bell, W. Bergman, J. Lanagan y P.H. Morton, A.M. Staines, *Surf. Eng.* 2 (1986) 133-143.
- [19] A. B. Kloosterman, J. TH. M. de Hosson, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 6.201-6.205.
- [20] J. Zimnicki, K. Rozniakowski, B. Wendler, W. Kalita y J. Hoffman, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 1.385-1.388.
- [21] S. Mridha y T.N. Baker, *Mater. Sci. Eng. A*188 (1994) 229-239.
- [22] P. Laurens, H. L'enfant, M.C.S. Catherine, J.J. Blechet y J. Amouroux, *Thin solid films*, 293 (1997) 220-226.
- [23] H. Xin, C. Hu y T.N. Baker, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 3.373-3.382.
- [24] T.N. Baker y M.S. Selamat, *Mater. Sci. Technol.* 24 (2008) 189-200.
- [25] J.H. Abboud, A.F. Fidel y K.Y. Benyounis, *Opt. laser Technol.* 40 (2008) 405-414.
- [26] H. Yu, F. Sun y J. Zhang, *Appl. Phys.* 9 (2009) 227-233.
- [27] M. Raaif, F.M. EL Hossary, N.Z. Negm, S.M. Khalil, A. Kolitch, D. Hoche, J. Kaspar, S. Mandl y P. Schaaf, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 21-25.
- [28] S. Katayama, A. Marsunawa, A. Morimoto, S. Ishimoto e Y. Arata, *Proc. Metall. society of AIME* (1984) 159-166.
- [29] L. Xue, M. Islam, A.K. Koul, M. Bibby y W. Wallace, *Adv. Performance Mater.* 4 (1997) 25-47.
- [30] H. C. Man, N. Q. Zhao y Z.D. Cui, *Surf. Coat. Technol.* 192 (2005) 341-346.
- [31] N. Takada, H. Oshida y K. Sasaki, *J. Phys. Conference series* 59 (2007) 40-43.
- [32] D. Höche, H. Schikora, H. Zutz, R. Queitsch, A. Emmel y P. Schaaf, *Appl. Phys. A* 91 (2008) 305-314.
- [33] D. Höche, H. Schikora, H. Zutz, R. Queitsch, A. Emmel, P. Schaaf, *J. Coating Technol. Res.* Ed. Springer ,DOI: 10.1007 (2008) S11998-008-9093-9.
- [34] M.G. Pérez, N.R. Harlan, F. Zapirain y F. Zubiri, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 5.152-5.159.
- [35] A. Biwas, L. Li, U.K. Chatterjee, I. Manna y J.D. Majumdar, *Metall. Mater. Trans. A* 40 (2009) 3.031-3.037.
- [36] M.J. Chimdt, L. LI y J.T. Spencer, *Appl. Surf. Sci.* 138-139 (1998) 378-381.
- [37] L. Bradley, L. LI y F.H. Scott, *Appl. Surf. Sci.* 138-139 (1998) 522-526.
- [38] L.Li, *Opt. Lasers Eng.* 34 (2000) 231-253.
- [39] F. Bachmann, *Appl. Surf. Sci.* 208-209 (2003) 125-136.
- [40] F. Bachmann, *Proc. of Spie*, 5336 (2004) 107-115.
- [41] J.J. Daj y S.Q. Hou, *Surf. Rev. Lett.* 16 (2009) 789-796.
- [42] C. Hu y T.N. Baker, *J. Mater. Proc. Technol.* 94 (1999) 116-122.

- [43] C. Hu y T.N. Baker, *J. Mater. Sci.*, 32 (1997) 2.821-2.826.
- [44] L. Xue, M. Islam, A.K. KOUL, M. Bibby y W. Wallace, *Adv. Perform. Mater*, 4 (1997) 389-408.
- [45] B. Guo, J. Zhou, S. Zhang, H. Zhou, Y. Pu y J. Chen, *Mater. Sci. Eng. A* 480 (2008) 404-410.
- [46] A. B. Kloosterman y J.T.H.M. de Hosson, *EUROMAT 97*, The Federation of European Materials Societies (FEMS), Eds. L.A.J.L. Sarton, H.B. Zeedijk Maastricht, Holanda, 1997, pp. 161-164.
- [47] B.S. Yilbas, M. Khaled, C. Karatas, I. Uslan, O. Keles, Y. Usta y M. Ahsan, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 679-685.
- [48] P.H. Morton, T. Bell y A. Weisheit, *Surf. Modification Technol.* 5 (1992) 593-609.
- [49] B.S. Yilbas, C. Karatas, I. Uslan, O. Keles, Y. Usta y M. Ashan, , *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 8.557- 8.564.
- [50] A. B. Kloosterman y J.T.H.M. De Hosson, *Scr. Metall. Mater.* 33 (1995) 567-573.
- [51] M.S. Selamat, T.N. Baker y L.M. Watson, *J. Mater. Process. Technol.* 113 (2001) 509-515.
- [52] M. Labudovic y R. Kovacevic, *Proc. Instn. Mech. Engrs.* 215 (2001) 315-340.
- [53] L. Lavisse, J.M. Jouvard, L. Imhoff, O. Heintz, J. Kornthever, C. Langlade, S. Bourgeois y M.C. Marco De Lucas, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 8.226-8.230.
- [54] A. Pérez Del Pino, P. Serra y J.L. Serra, *Appl. Surf. Sci.* 197-198 (2002) 887-890.
- [55] E. György, A. Pérez Del Pino, P. Serra y J.L. Morenza, *Surf. Coat. Technol.* 173 (2003) 265-270.
- [56] B. Brenner, S. Bon, R. Franke, I. Haase y H.J. Scheibe, *Proc. ECLAT 96*, Stuttgart, Alemania, 1996, pp. 477-484.
- [57] S. Bonss, B. Brenner y E. Beyer, *Mat. Wiss. U. Werkstoff Lech*, 32 (2001) 160-165.
- [58] M. Geetha, U.K. Mudali, M.D. Pandey, R. Asokamani y B. Raj, *Surf. Eng.* 20 (2004) 68-74.
- [59] M.S.F. Lima, F. Folio y S. Mischler, *Surf. Coat. Technol.* 199 (2005) 83-91.
- [60] A. B. Kloosterman, *Surface modifications of titanium with lasers*, Dissertations, Ed. University of Groningen, Holanda, 1998, pp. 53-69.
- [61] J. Lawrence y L. Li, *Appl. Surf. Sci.* 154-155 (2000) 664-669.
- [62] W. Schulz y R. Poprawe, *IEEE JSTQE*, 6 (2000) 696-705.
- [63] K. Uenishi, A. Sugimoto, T. Murakami y K.F. Kobayashi, *Int. Conf. on laser advanced materials processing*, Nagaoka, Japan, 1992, A. Matsunawa, S. Katayama (Eds.), Osaka, Japón, 1992, pp. 807-812.
- [64] J. Lawrence y L. Li, *J. Phys. D.* 32 (1999), 1.075-1.082.
- [65] P. Kugler, P. Hoffman y M. Geiger, *Proc. ICALEO 98*, Vol. 85G, Orlando, USA, 1998, pp. 85-94.
- [66] S. Nowotny, A. Richter y E. Beyer, *Proc. ICALEO 98*, Vol. 85G, Orlando, USA, 1998, pp. 68-74.
- [67] N. Takada, H. Ushida y K. Sasaki, *J. Phys. Conference Series* 59 (2007) 40-43.
- [68] H. Yu, F. Sun y J. Zhang, *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009) 227-233.