

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas



Calibración de parámetros de control en procesos de enfriamiento de metales
líquidos

Tesis presentada al

Colegio de Física

como parte de los requerimientos para la obtención del grado de

LICENCIADO EN CIENCIAS (FÍSICA)

Autor:

Suzuki Alejandra Ruiz Baxin

Dirigida por:

Dra. Patricia Mendoza Méndez

M.C. Christian Félix Martínez

Puebla Pue.

Marzo 2022

Título: Calibración de parámetros de control en procesos de enfriamiento de metales líquidos

Estudiante: SUZUKI ALEJANDRA RUIZ BAXIN

COMITÉ

Dra. Beatriz Bonilla Capilla
FCFM-BUAP
Presidente

Dr. Roberto Ramírez Sánchez
FCFM-BUAP
Vocal

Dr. Juan Frausto Nieto
FCFM-BUAP
Secretario

Dra. Honorina Ruiz Estrada
FCFM-BUAP
Suplente

DIRECTORES DE TESIS

M.C. Christian Félix Martínez
CIDESI, Querétaro

Dra. Patricia Mendoza Méndez
FCFM-BUAP

Agradecimientos

Antes que nada, mi más grande agradecimiento a mis tres asesores. En primer lugar, a mi asesora, la Dra. Patricia Mendoza Méndez porque estuvo siempre al pendiente de mis dudas y su apreciable paciencia, en segundo lugar al M.C. Christian Félix Martínez, por enseñarme con gran detalle la técnica que se usó para esta tesis de igual forma por resolver la gran cantidad de dudas que tuve. En tercer lugar y no por eso menos importante al Dr. Pedro Ezequiel Ramírez González que, por motivos de reglamento, su nombre no pudo aparecer en la portada de la tesis. Gracias Dr. Pedro por las geniales ideas que tiene, por su importante investigación en desarrollo, por todas sus sugerencias y le agradezco por financiar mi estancia en Querétaro.

De igual manera agradezco el apoyo financiero de CONACyT a través del proyecto Cátedras CONACyT número 1631 y CB-2015-01 No. 257636.

A CENAPROT y a la Agencia Espacial Mexicana por financiar este estudio a través del proyecto número 275781, además de los proyectos CONACyT FORDECyT números 297265 y 296384, así como las facilidades otorgadas por el Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial del estado de Querétaro para la realización de los experimentos en el Consorcio de Manufactura Aditiva.

A mi familia; a mi mamá, hermana y papá por siempre darme ánimos en aquellos momentos de estrés y desesperación, por su apoyo incondicional y por su confianza, gracias por haber estado ahí en todo este camino tan importante para mí. Saben que son el motor para impulsar mis sueños.

A ti Francisco te agradezco por tu ayuda, tu aporte y por toda la paciencia que me tuviste en este gran camino. Gracias por todo.

Resumen

El desarrollo de los vidrios metálicos masivos (BMGs) recientemente ha cobrado gran interés dado que presentan propiedades físicas muy atractivas debido a su naturaleza amorfa tales como alta dureza, alta fuerza de tensión, tenacidad, resistencia al desgaste, alta resistencia a la corrosión, etc. Desde el punto de vista experimental, diversas investigaciones se han enfocado en los métodos de procesamiento adecuados para identificar nuevas aleaciones metálicas formadoras de vidrio, así como para fabricar o reparar piezas metálicas empleadas en la industria. En el presente trabajo de tesis estudiamos el polvo metálico amorfo Kuamet 6B2, base Hierro (Fe), mediante la técnica experimental de revestimiento láser (*Laser Cladding*) con el fin de formar un BMG que permita mejorar el comportamiento mecánico superficial de la pieza metálica fabricada o reparada. La tecnología de revestimiento láser es un proceso multivariable donde cada parámetro (potencia del láser, velocidad de desplazamiento, tipo de onda, tasa de alimentación del polvo, tamaño del haz del láser, etc.) de proceso de esta técnica se maneja usando reglas empíricas, derivadas de la experiencia de múltiples operadores, repercutiendo en el revestimiento final. Por esta razón, elegimos solo aquellos parámetros que estén relacionados con propiedades termodinámicas tales como, la temperatura y la densidad, que nos permitan identificar en la fenomenología de los procesos de enfriamiento de aleaciones metálicas, la composición y las tasas de enfriamiento que favorecerían la transición vítrea. Encontramos que la tasa de alimentación del polvo está relacionada con la densidad, la cual se mantiene constante en todos nuestros experimentos, y que los parámetros asociados con la temperatura y las tasas de enfriamientos son la potencia del láser, la velocidad de desplazamiento y el tipo de onda. Para estos últimos, exploramos diferentes valores con los que manufacturamos 16 diferentes muestras (revestimientos lineales), obtuvimos las tasas de enfriamiento correspondientes y determinamos su estructura interna mediante el análisis de difracción de rayos X encontrando que ninguna muestra resultó amorfa. Sin embargo, de la exploración de los valores que toman los parámetros identificamos un conjunto de ellos que sugieren la fase amorfa y este procedimiento nos permitiría la creación de un modelo que optimice los experimentos.

Introducción

Los vidrios metálicos se han estudiado desde 1960, este tipo de sistemas están compuestos por uno o más elementos metálicos y se caracterizan por tener una estructura interna desordenada, en comparación con los cristales cuya estructura es ordenada [1, 2]. Existen vidrios metálicos con espesores mayores a 1 mm conocidos como vidrios metálicos masivos (*Bulk Metallic Glasses*, BMGs), tres ordenes de magnitud más grandes comparados con el tamaño de la primera generación de vidrios metálicos cuyos espesores son del orden de los 40 μm . Estos materiales presentan alta dureza, excelente resistencia a la corrosión y un gran límite elástico, propiedades que permitieron obtener aleaciones con menor costo y mayor disponibilidad [3]. El primer vidrio metálico masivo base Fe magnético de 1 mm de espesor, se creó en 1995 y es hasta 2003 cuando se creó un BMG base Fe no magnético con un espesor de 4 mm, encontrando que estos materiales poseen buenas propiedades mecánicas y magnéticas, de gran interés en la industria. En los últimos 10 años, la investigación se ha centrado en buscar nuevas aleaciones metálicas para la mejora de sus propiedades mecánicas, estructurales y termofísicas según la demanda y el tipo de aplicaciones en la industria, por ejemplo; la creación de capas o revestimientos metálicos que impliquen bajos costos de producción, materiales con mayor dureza, ductilidad, maleabilidad, entre otros [4, 5]. Por lo anterior, también se han creado y mejorado técnicas experimentales para la obtención de BMG entre las que destacan el revestimiento láser (LC, por sus siglas en inglés *Laser Cladding*), fusión por haz de electrones, entre otras [6].

En este trabajo de tesis, estudiamos un polvo metálico base Hierro (Fe) con el propósito de obtener mediante la técnica de revestimiento láser un BMG y determinar los valores de los parámetros de proceso de dicha técnica (como la velocidad de desplazamiento, la potencia del láser, la velocidad de alimentación del polvo, el tamaño del haz del láser, entre otras) que favorezcan la formación vítrea.

La técnica de revestimiento láser consiste en un haz de fotones apuntando a un polvo metálico en un sustrato para derretirlo. Esta acción lleva a procesos de calentamiento y enfriamiento inducidos, provocando un mínimo de efectos térmicos sobre el material. Para emplear esta tecnología hay que tomar en cuenta la absorción de energía de la potencia láser y la geometría de la piscina de fusión, así como la microestructura y las dimensiones del revestimiento [6, 7]. Este trabajo tiene como antecedente la investigación del M.C. Regino Santos Fernández, miembro del grupo de investigación del Dr. Juan Manuel Alvarado Orozco, del Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI), Querétaro, quien fue el primero en tratar de entender el efecto de los parámetros de proceso tales como la potencia del láser, tamaño del haz, velocidad de desplazamiento sobre la estructura, la morfología y la dureza de una aleación amorfa base Fe (cuyo nombre comercial es Kuamet 6B2) empleando la técnica de revestimiento láser. En nuestros experimentos utilizamos el mismo polvo Kuamet 6B2 en el que además de buscar una fase amorfa, nos interesa entender la relación que existe entre los parámetros de operación de la técnica de procesamiento láser y las cantidades termodinámicas como la temperatura y la densidad.

El contenido de esta tesis está organizado de la siguiente manera, en el Capítulo 1 encontrará una breve descripción de los antecedentes, conceptos generales y definiciones relacionados con esta tesis. En el Capítulo 2 se explicará el proceso de revestimiento láser, así como la técnica de difracción de rayos X. También se mencionarán las herramientas que se utilizaron para su completo funcionamiento. En el Capítulo 3 se describe la formación junto con el plan experimental de los 16 revestimientos que se manufacturaron. En el Capítulo 4 se resaltan los resultados más importantes, así como su discusión. Finalmente se muestran las conclusiones relacionadas con el análisis en base a los datos reportados y se señalan las contribuciones de la tesis.

Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	V
Introducción	VII
1. Antecedentes y Conceptos Generales	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Vidrio metálico base Fe	2
1.2.1. Kuamet 6B2	3
1.3. Solidificación en aleaciones	4
1.3.1. Tasas de enfriamiento	4
2. Técnicas Experimentales	7
2.1. Revestimiento láser	7
2.1.1. Historia	7
2.1.2. Aspectos generales	8
2.1.3. Revestimiento láser por inyección de polvo	9
2.1.4. Clad	10
2.1.5. Modo láser	10
2.1.6. Parámetros Importantes	11
2.1.7. Equipo	12
2.1.8. Física del proceso	15
2.2. Difracción de rayos X	16
2.2.1. Difractómetro de rayos X	17
2.2.2. Difracción de rayos X en aleaciones amorfas	18
3. Plan Experimental	19
3.1. Caracterización del polvo Kuamet 6B2	19
3.2. Formación de revestimientos	20

4. Resultados	25
4.1. Piscina de fusión	25
4.2. Perfiles de Temperatura	27
4.3. Tasas de enfriamiento	31
4.4. Análisis XRD	33
4.5. Optimización de los parámetros de control	37
Conclusiones	39
Bibliografía	40

Índice de figuras

1.1. Morfología del polvo metálico amorfo base Fe, Kuamet 6B2 (Epson Atmix Corporation, 2020).	2
1.2. Patrón de difracción de rayos X del polvo Kuamet 6B2.	4
2.1. Revestimiento láser: equipo formado principalmente por un brazo robótico, colimador láser, mesa de trabajo y boquilla de tres vías.	8
2.2. Vista esquemática del proceso de revestimiento láser al formar un revestimiento sobre un sustrato metálico (Toyserkani, et. al., 2005).	9
2.3. Geometría del corte transversal de un clad producido por revestimiento láser con sus características importantes (De Oliveira, et. al., 2005).	10
2.4. Ejemplo del equipo que se utiliza para el revestimiento láser, (a) fuente láser, (b) alimentadores de polvo, (c) boquilla coaxial y (d) cabina donde se encuentra el sistema.	13
2.5. Vista esquemática de un tipo de alimentador de polvo con sus características más importantes (Toyserkani, et. al., 2005).	14
2.6. Vista desde una cámara termográfica de la boquilla de polvo coaxial con la medida de separación entre dicha boquilla y el sustrato (Arrizubieta, J., Lamikiz, et. al., 2017).	15
2.7. Modelo de la física asociada al proceso de revestimiento láser (Toyserkani, et. al., 2005).	16
2.8. Geometría del difractómetro de rayos X con sus principales características (Y. Waseda, et. al., 2011).	17
2.9. (a) Difractograma típico de una muestra cristalina sus planos y (b) comparación de un halo cristalino y un halo amorfo (Santos, R., 2019).	18
3.1. Proceso de formación de cordones: (a) sistema de referencia y trayectoria seguida por el láser, se muestra la boquilla coaxial con el láser piloto encendido.	20
3.2. Proceso de formación de los revestimientos: resultado final del cordón sobre la muestra anclada al sistema de referencia.	21
3.3. Revestimientos manufacturados con modo de onda continua, (a) longitud de 30 mm y (b) longitud de 28 mm. Ver Tabla 3.1 Onda Continua.	23
3.4. Revestimientos fabricados con modo de onda pulsada, (c) longitud de 30 mm y (d) longitud de 28 mm. Ver Tabla 3.1 Onda Pulsada.	24

4.1. Termogramas de las piscinas de fusión de las ocho muestras significativas; Modo continuo: (a) P=800 W, V=25 mm/s; (b) P=1000 W, V=15 mm/s; (c) P=1000 W, V=25 mm/s; (d) P=1000 W, V=35 mm/s; Modo pulsado: P=1200 W, (e) V=15 mm/s; (f) V=25 mm/s; (g) V=20 mm/s; (h) V=30 mm/s.	26
4.2. Perfil de temperatura de onda continua, P=800 W, V=25 mm/s.	27
4.3. Perfil de temperatura de onda continua, P=1000 W, V=15 mm/s.	28
4.4. Perfil de temperatura de onda continua, P=1000 W, V=25 mm/s.	28
4.5. Perfil de temperatura de onda continua, P=1000 W, V=35 mm/s.	29
4.6. Perfil de temperatura de onda pulsada, P=1200 W, V=15 mm/s, f=10 Hz, FT=80 %.	29
4.7. Perfil de temperatura de onda pulsada, P=1200 W, V=25 mm/s, f=10 Hz, FT= 80 %.	30
4.8. Perfil de temperatura de onda pulsada, P=1200 W, V=20 mm/s, f=20 Hz, FT= 80 %.	30
4.9. Perfil de temperatura de onda pulsada, P=1200 W, V=30 mm/s, f=20 Hz, FT= 80 %.	31
4.10. Tasa de enfriamiento promedio de los 7 revestimiento de onda continua.	32
4.11. Tasa de enfriamiento promedio de los 9 revestimiento de onda pulsada.	32
4.12. Difractograma de la muestra C3 comparada con el difractograma del polvo Kuamet 6B2, se muestran las fases cristalinas y los índices de Miller.	33
4.13. Difractogramas de las muestras S3 y S7 comparadas con el difractograma del polvo Kuamet 6B2, se muestran las fases cristalinas y los índices de Miller.	34
4.14. Patrones XRD: XRD del polvo metálico Kuamet 6B2 y XRD de los 7 revestimiento hechos con modo de onda continuo con diferentes números de planos.	35
4.15. Patrones XRD: XRD del polvo metálico Kuamet 6B2 y XRD de los 9 revestimientos hechos con modo de onda pulsada con diferentes números de planos.	36

Índice de tablas

1.1. Plan experimental de los parámetros usados en los experimentos (Santos, R., 2019).	1
1.2. Composición química del polvo Kuamet 6B2 (%wt) (Santos, R., 2019).	3
1.3. Tipos de tasas de enfriamiento en los procesos de solidificación en metales (Flemings, M. C., 1974).	5
2.1. Descripción de los modos de onda continua y pulsada que se ocupan en la técnica de revestimiento láser (Li, S. Xiao, H. Liu, et al., 2017).	11
3.1. Plan experimental para los revestimientos de onda continua y onda pulsada.	22
4.1. Optimización de parámetros de las 16 muestras fabricadas.	38

Capítulo 1

Antecedentes y Conceptos Generales

1.1. Antecedentes

Esta tesis es la continuación de una investigación inicial realizada por nuestro compañero el M.C. Regino Santo Fernández, quien pertenece al grupo de investigación del Dr. Juan Manuel Alvarado Orozco, CIDESI, Querétaro. En su investigación abordó la influencia de los parámetros de depósito en la técnica de revestimiento láser, sobre las propiedades estructurales, microestructurales, mecánicas y térmicas. Evaluó la dureza, el coeficiente de fricción y la resistencia al desgaste de los revestimientos que fabricó y los comparó con las características del sustrato metálico. Normalmente la técnica de revestimiento láser permite cambios de los parámetros como la potencia del láser, la velocidad de desplazamiento, el tamaño del haz, etc. Para realizar los revestimientos ocupó un polvo metálico amorfo base Fe, cuyo nombre comercial es Kuamet 6B2 y para el sustrato ocupó placas de acero inoxidable 304 con dimensiones $80 \times 25 \times 6 \text{ mm}^3$ [10]. Los parámetros con los que trabajó el M.C. Regino se aprecian en la Tabla 1.1 con ocho revestimientos manufacturados.

Tabla 1.1: Plan experimental de los parámetros usados en los experimentos (Santos, R., 2019).

Muestra	P [W]	V [mm/s]	Tamaño del haz [mm]	E_d [J/mm^2]
1	800	25	1.94	16.49
2	800	35	1.94	11.78
3	800	25	2.86	11.78
4	800	35	2.86	7.99
5	1200	25	1.94	24.74
6	1200	35	1.94	17.67
7	1200	25	2.86	16.78
8	1200	35	2.86	11.98

Concluyó que con los datos utilizados en el plan experimental (ver Tabla 1.1), los revestimientos resultaron con fases cristalinas al ser analizados por la técnica experimental de difracción de rayos X. Por ello, en esta tesis, solo nos interesan las propiedades térmicas de los recubrimientos manufacturados, por lo que, retomamos

los siguientes parámetros de proceso: la potencia del láser (P [W]), la velocidad de desplazamiento del láser (V [mm/s]) y exploramos el tipo de onda (onda continua u onda pulsada), con el propósito de obtener fases amorfas y relacionar estos parámetros de proceso con los parámetros termodinámicos como la temperatura y la densidad.

1.2. Vidrio metálico base Fe

Existen vidrios metálicos que contienen como base un metal ferroso, ya sea Fe (Hierro), Ni (Níquel) o Co (Cobalto) [11]. El desarrollo del primer vidrio metálico base Fe remota de 1967, cuando Duwez y su equipo desarrollaron las primeras aleaciones amorfas base Fe-P-C (Hierro-Fósforo-Carbono) [16, 17]. Estas aleaciones tienen la ventaja de tener propiedades mecánicas favorables, por ejemplo, bajo coeficiente de amortiguación, excelente resistencia a la corrosión y al desgaste, por lo regular son de bajo costo [11]. Las recientes investigaciones se centran en desarrollar aleaciones de vidrio metálico con mayor capacidad para la formación de vidrio (GFA) [11, 13]. Se ha descubierto que, si se aumenta la cantidad de B (Boro) en una aleación, podría mejorar el GFA. Al igual que el Cr (Cromo) y el Si (Silicio) mejoran la estabilidad térmica de la aleación amorfa [13].

Los vidrios metálicos base Fe forma parte de los materiales magnéticos blandos, junto con el vidrio metálico base Co. Estos materiales tienen alta eficiencia energética y alto rendimiento [12]. Otras aleaciones base Fe, por ejemplo, Fe-Si (Hierro-Silicio) o Fe-Si-Cr (Hierro-Silicio-Cromo) son materiales adecuados para producir moldes con excelentes propiedades magnéticas [15]. Otros compuestos con excelentes propiedades magnéticas son las aleaciones amorfas base Fe, como las del tipo comercial AW2-08 y KUAMET-6B2 (Fe-Si-B-C-Cr; Hierro-Silicio-Boro-Carbono-Cromo) fabricados por Epson Atomic Corporation [9, 16]. Las partículas del metal amorfo base Fe, son de tipo esférico [8]. En cuanto a las propiedades del tipo masivo, la densidad es similar a la del Fe [6]. Los vidrios metálicos masivos base Fe tienen altos límites de elasticidad, dos a tres veces los de aceros de alta resistencia y módulos elásticos comparables a los de las aleaciones de acero super austenítico. Actualmente los vidrios metálicos masivos base Fe forman muestras de 5 mm a 6 mm de diámetro [8]. Este tipo de sistema no tiene periodicidad ni orden a largo alcance.

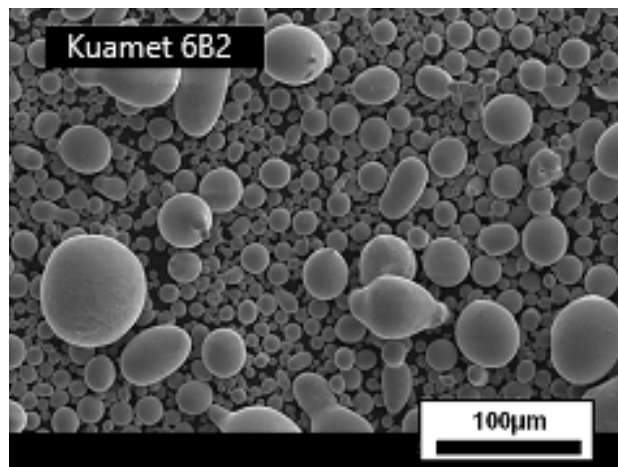


Figura 1.1: Morfología del polvo metálico amorfo base Fe, Kuamet 6B2 (Epson Atmix Corporation, 2020).

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES Y CONCEPTOS GENERALES

1.2. VIDRIO METÁLICO BASE FE

El BMG base Fe depende de la tasa de enfriamiento para obtener estructura amorfa en su totalidad [14]. En el caso de vidrios metálicos base Fe, su capacidad para formar vidrios es muy limitado, por ende, Inoue propuso dos reglas convenientes para obtener una mayor cantidad de GFA [11]:

- ◇ 1. El sistema de aleaciones debe estar formado por más de tres elementos.
- ◇ 2. Los elementos de las aleaciones deben tener tamaños atómicos diferentes.

Si las dos condiciones anteriores se cumplen, es importante mencionar algunas características que deben cumplir las partículas de las aleaciones amorfas base Fe [15]:

- ◇ **Primera condición:** El polvo metálico amorfo tiene al menos dos picos en su distribución de tamaño, donde P_1 es el primer pico y P_2 es el segundo pico. Cumplen la siguiente relación:

$$P_1 > P_2 \quad (1.1)$$

- ◇ **Segunda condición:** El diámetro de la partícula de P_2 es la mitad del diámetro de la partícula de P_1 . En consecuencia, el tamaño de las partículas disminuye, la superficie de estas aumenta, lo que dificulta la fluidez.
- ◇ **Tercera condición:** La relación de intensidad entre P_2 y P_1 es entre 0.2 y 0.6.
- ◇ **Cuarta condición:** El diámetro de la partícula de P_1 se dispersa 22 μm de P_2 .

El vidrio metálico base Fe atrae mucho la atención de científicos e ingenieros para la creación de materiales que protejan superficies. Se han fabricado revestimientos cristalinos de aleaciones base Fe con éxito mediante diferentes tecnologías, como revestimiento láser, soldadura, plasma sinterizado y proyección térmica [7].

Tabla 1.2: Composición química del polvo Kuamet 6B2 (%wt) (Santos, R., 2019).

	Si	B	C	Cr	Fe
Polvo Amorfo base Fe	11.03	10.89	2.86	2.25	Balance

1.2.1. Kuamet 6B2

La Figura 1.1 muestra las características morfológicas del polvo Kuamet 6B2, se observa una micrografía del polvo amorfo en la que se observa que el polvo tiene partículas cuasiesféricas con superficies lisas. Es un polvo metálico amorfo base Fe cuyo sistema es Fe-Si-B-C-Cr fabricado por Epon Atomix Co., Ltd [8, 9]. La distribución del tamaño de las partículas del polvo amorfo es: diámetro efectivo, D_{10} : 14.75 μm , diámetro medio de las partículas, D_{50} : 27.14 μm y percentil 90, D_{90} : 38.78 μm [10], además en la Tabla 1.1 se muestra la composición química de este polvo. En la Figura 1.2 se muestra el difractograma correspondiente al polvo metálico amorfo, se observa un espectro ancho, de baja intensidad, con ausencia de picos, lo que indica un alta amorfidad en el polvo. Este material se arregló mediante un clasificador de flujo de aire, con fuerza centrífuga para obtener polvo granular del material magnético amorfo [9].

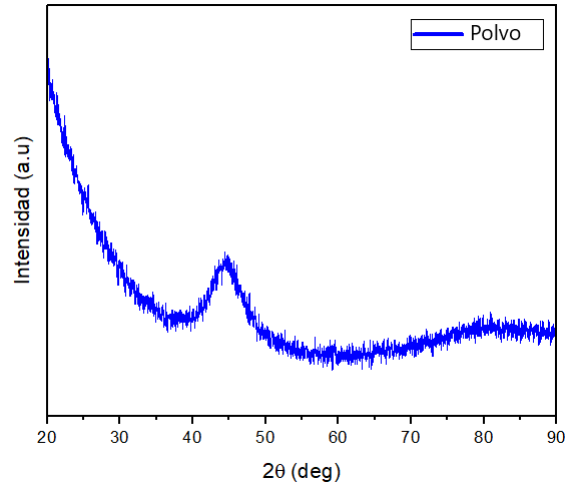


Figura 1.2: Patrón de difracción de rayos X del polvo Kuamet 6B2.

1.3. Solidificación en aleaciones

La solidificación (en fase cristalina) es el proceso más importante para metales y aleaciones. Ocurre por nucleación heterogénea sobre las partículas o donde el líquido entra en contacto con alguna superficie. En este proceso ocurre un fenómeno importante, la transferencia de calor, ya sea por radiación, por contacto directo con un molde, por conducción a través del ambiente o convección en el espacio entre un molde y la pieza final. Los perfiles de temperatura que se obtienen de la solidificación dependen de la conductancia térmica [20, 21]. Además, la solidificación en metales se da de tres formas diferentes; con un metal puro, con una aleación con un gradiente de temperatura alto y una baja tasa de crecimiento o con una aleación con un gradiente de temperatura alto y una alta tasa de crecimiento. El último es de mucho interés para el desarrollo de procesos rápidos de solidificación. Entonces, los procesos de solidificación se llevan a cabo en un rango de velocidades de enfriamiento de más de doce ordenes de magnitud, que va desde 10^{-4} K/s para lingotes hasta 10^9 K/s para tratamientos superficiales. También está la solidificación casi rápida con un rango de enfriamiento que va de 1 K/s a 10^3 K/s [11, 20, 21].

Para los vidrios metálicos masivos, la formación del vidrio metálico ocurre cuando el metal fundido se solidifica rápidamente de tal forma que evite la cristalización. Para que ocurra vitrificación, el metal debe enfriarse por debajo de su temperatura de transición vítrea [11].

1.3.1. Tasas de enfriamiento

Los procesos de enfriamiento son importantes para analizar las tasas de enfriamiento de materiales que se enfrían, en este caso a temperatura ambiente. En la Tabla 1.3 se explican los rangos de las tasas de enfriamiento (cooling rate) de los procesos de solidificación que existen, cuál es el rango de estas y la geometría de solidificación que se forman en un metal [20]. Cabe destacar que la geometría de solidificación no es tema central de esta tesis.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES Y CONCEPTOS GENERALES
1.3. SOLIDIFICACIÓN EN ALEACIONES

Tabla 1.3: Tipos de tasas de enfriamiento en los procesos de solidificación en metales (Flemings, M. C., 1974).

Tipo	Rango [K/s]	Producción	Modo [μm]
Lenta	10^{-4} a 10^{-2}	Lingotes grandes	5000 a 200
Medio	10^{-2} a 1	Lingotes pequeños	200 a 50
Casi rápida	1 a 10^3	Tiras de fundición	50 a 5
Rápida	10^3 a 10^9	Tratamiento superficial	5 a 0.05

Para el caso de aleaciones que vitrifican, la capacidad de formación de vidrio (GFA) es fundamental para determinar un BMG, esta propiedad está relacionada con la tasa de enfriamiento inducida en un BMG. Esto quiere decir, que se necesita una tasa de enfriamiento muy grande para evitar la cristalización de una aleación metálica. Por lo que, si un material tiene un GFA bajo, entonces su tasa de enfriamiento deberá mantenerse alta para lograr con éxito una estructura amorfa [4].

Capítulo 2

Técnicas Experimentales

2.1. Revestimiento láser

2.1.1. Historia

En 1960 se descubrió el primer trabajo láser por Maiman [22]. Fue tal el impacto de la invención que algunos científicos pudieron contestar y resolver sus inquietudes que durante años pasaron estudiando. En la década de 1970, se empezó a utilizar el revestimiento láser. Años más tarde, William M. Steen junto con Vijitha Weerasinghe introdujeron el revestimiento láser mediante inyección de polvo en el mundo académico, donde llevaron a cabo proyectos para analizar el desarrollo de la técnica [25]. En 1980, el grupo de Jyoti Mazumder, aplicó la técnica a varios metales y cerámicas para estudiar el desgaste y la resistencia a la corrosión. En la década de 1980, se desarrollaron alimentadores de polvo y sistemas de enfriamiento, también se reportaron aplicaciones tecnológicas para aleaciones resistentes al desgaste y a la corrosión. El primer revestimiento láser en la industria fue el revestimiento de la cubierta de enclavamiento de las turbinas Nimonic para el RB-Motor en Rolls Royce. En 1983 se utilizó para las turbinas de los motores JT8 y JT9 en donde aplicaron aleación base Ni. Dicha tecnología fue aceptada en gran parte por fabricantes de motores [6].

Una aplicación importante de la tecnología es la creación de prototipos o fabricación de piezas capa por capa. Con este gran avance se estableció la creación de moldes y se desarrolló la capacidad para visualizar, iterar, optimizar y fabricar diseños mediante un diseño asistido por computadora (CAD) en tercera dimensión (3D) [25]. Más tarde, el grupo de investigación de Mazumder desarrollo un sistema para la creación rápida de prototipos, la cual denominó deposición directa de metales (DMD). El gran avance fue la construcción de piezas en una o dos dimensiones, considerando el costo y el proceso. Esta evolución de la técnica de revestimiento láser se dirigió a la industria automotriz para la fabricación de moldes. A finales de la década de 1990, el grupo de Xue e Islam desarrollo aparatos y métodos para la fabricación en capas conocida como consolidación láser. Fue tan elogiado su avance que en los últimos años desarrollaron un aparato para revestimiento láser inteligente [22]. Actualmente se utiliza un láser autónomo que deposita una amplia gama de aleaciones metálicas y es capaz de hacer formas complejas.

2.1.2. Aspectos generales

La técnica de revestimiento láser es un proceso de Deposición de Energía Dirigida (DED) [6, 7], que permite depositar revestimientos sobre un sustrato. La fuente de calor más utilizada para esta técnica es un rayo láser de alta potencia, como el Nd:YAG (*Neodymium Yttrium Aluminium Garnet*, por sus siglas en inglés), que es un láser de estado sólido [7, 22, 25]. En la Figura 2.1 (a) se muestra una vista general de la celda robótica del revestimiento láser, principalmente se compone del brazo robótico que proporciona el movimiento, la mesa de trabajo donde se colocan los sustratos o moldes a tratar y el cabezal cladding. El proceso comienza con la radiación electromagnética del rayo láser, esta es absorbida por un sustrato opaco, en particular, un metal [6]. Debido al tiempo de interacción láser-materia, la velocidad de desplazamiento del rayo láser respecto al sustrato causa ciclos térmicos diferentes. El resultado es un revestimiento metálico (clad) cuyo espesor varía entre los $50\ \mu\text{m}$ a 2 mm en la primera capa [7] como se puede ver en la Figura 2.1 (b). Una capa completa está formada por una deposición sucesiva de revestimientos individuales una a lado de la otra. Una capa revestida óptima es aquella que está bien adherida a un sustrato, es gruesa, densa y sin grietas [6]. En este proceso, el gas de transporte (arrastre) y de protección, Helio y/o Argón (depende del material a depositar), se utilizan para formar una corriente donde fluye el polvo metálico que entra debajo del rayo láser y para proteger al material de la oxidación.

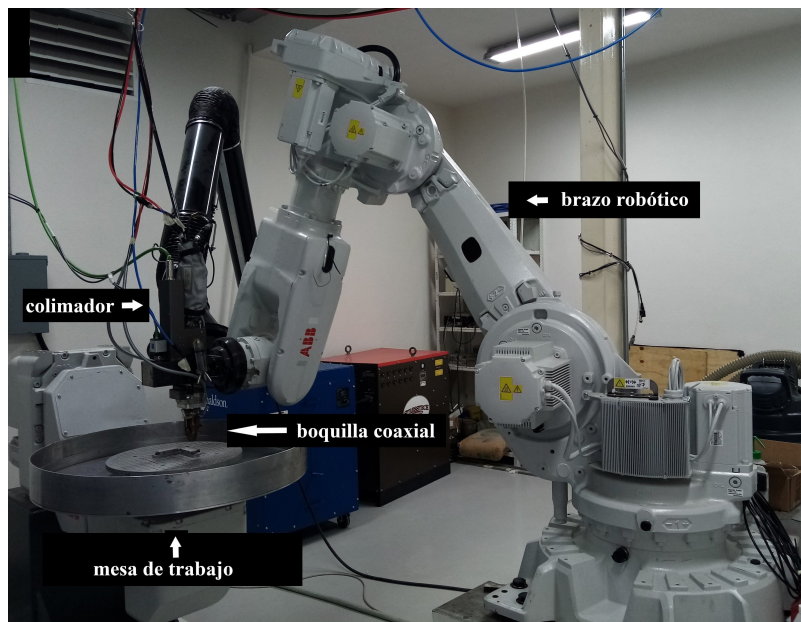


Figura 2.1: Revestimiento láser: equipo formado principalmente por un brazo robótico, colimador láser, mesa de trabajo y boquilla de tres vías.

Mientras el rayo láser escanea la superficie del sustrato, provoca una piscina de fusión con una profundidad y geometría que dependen de los parámetros seleccionados para depositar un revestimiento. [22]. Existen dos métodos para producir un revestimiento sobre un sustrato, el proceso de una etapa y el proceso de dos etapas. Para esta tesis ocupamos el método de una etapa, el cual consiste en la inyección de polvo a través de una boquilla de 3-4 vías o coaxial. Dicho proceso empieza formando una piscina de fusión sobre un sustrato.

Al mismo tiempo el polvo alimenta a la piscina fundiéndose, provocando una fuente unión metalúrgica entre ambos. El método cuenta con varias ventajas, se puede aplicar en grandes zonas que requieran varios revestimientos produciendo menor dilución, el espesor del revestimiento y las características geométricas de los cordones se puede controlar mediante los parámetros del proceso y se pueden tratar geometrías 3D complejas [25]. La relación entre las características del clad y algunos parámetros de proceso son necesarios para la exploración de nuevos revestimientos.

2.1.3. Revestimiento láser por inyección de polvo

El material depositado puede ser transferido al sustrato por varias técnicas, por inyección de polvo, polvo pre-colocado sobre el sustrato o por alimentación de alambre [22]. Nos enfocamos en la técnica por inyección de polvo mostrado en la Figura 2.2. En este proceso, el polvo metálico es transportado hasta la boquilla de salida por un gas inerte (Helio o Argón). Estos dos gases ayudan a que el polvo metálico no se oxide al entrar en contacto con el ambiente. Después, el polvo metálico es proyectado sobre una piscina de fusión por donde pasa el rayo láser. Estas partículas de polvo metálico se calientan por encima de la piscina fundida, entre la boquilla coaxial y la superficie del sustrato. En este proceso existe interacción entre las partículas del polvo metálico y el rayo láser de alta potencia donde el sustrato y el polvo metálico se funden a altas temperaturas para producir un revestimiento metálico o clad. Es importante mencionar que existen dos efectos a considerar, la potencia que irradia el sustrato es menor que la potencia inicial y las partículas del polvo se calientan antes que alcancen la piscina de fusión [23].

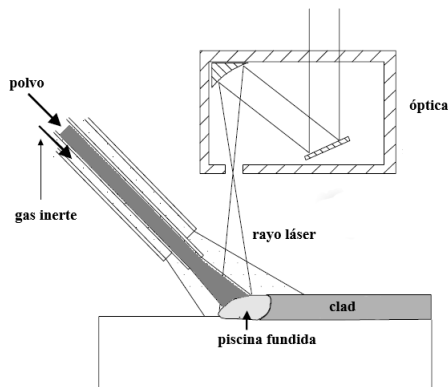


Figura 2.2: Vista esquemática del proceso de revestimiento láser al formar un revestimiento sobre un sustrato metálico (Toyserkani, et. al., 2005).

La técnica de revestimiento láser por inyección de polvo es más sólida que el resto de las técnicas de revestimiento láser debido a que no existe ningún contacto directo con la piscina de fusión, además el rayo láser pasa a través del flujo de las partículas del polvo metálico [24]. Gracias a este robusto método, esta técnica permite revestir geometrías más complejas, teniendo el control de parámetros como la forma del clad y la dirección del flujo del polvo metálico [22].

2.1.4. Clad

Existen parámetros asociados con la geometría del clad. En la Figura 2.3 se muestra el corte transversal de un revestimiento metálico señalando las características típicas de un clad, donde H es la altura del clad, W es el ancho del clad, θ es el ángulo del clad, A_c es el área del clad y A_m es el área fundida. La profundidad del clad, es el espesor del sustrato fundido durante el proceso agregado a la región clad [6, 22]. Es útil conocer las características del clad, ya que las mediciones son necesarias para cálculos geométricos y por ende, definir la calidad del revestimiento [24].

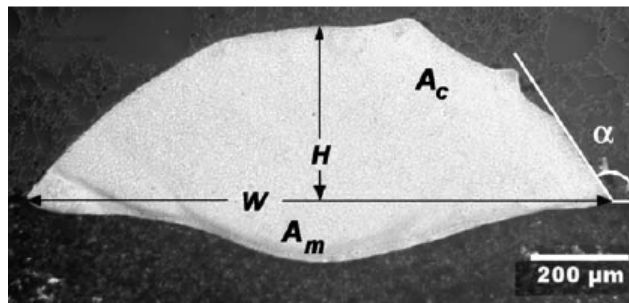


Figura 2.3: Geometría del corte transversal de un clad producido por revestimiento láser con sus características importantes (De Oliveira, et. al., 2005).

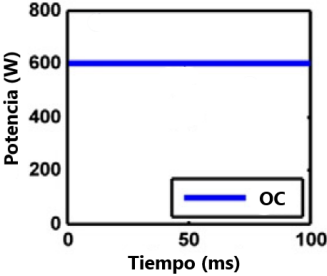
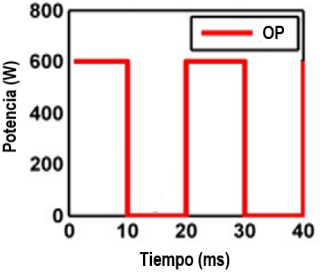
Formación del clad

Durante el proceso de revestimiento láser se da la formación de un clad, este se forma gracias a que el rayo láser provoca una piscina de fusión en el sustrato. Cuando salen las partículas del polvo metálico, estas quedan atrapadas en el láser y luego caen dentro de la piscina de fusión. El polvo metálico rellena la piscina de fusión cambiando el estado de la zona de líquido a sólido, dependiendo de la temperatura de las partículas del polvo. En consecuencia, el polvo metálico en estado líquido forma parte del sustrato, provocando una fuerte unión con el sustrato de manera inmediata dando pie a la formación de un revestimiento metálico conocido como clad [22, 24]. De modo práctico, es difícil conseguir un clad que obedezca todos los requisitos. Para que el clad no presente grietas es conveniente precalentar el sustrato. Lo que provoca el calentamiento del sustrato es que reduce las velocidades de enfriamiento, como consecuencia reduce la dureza. Es importante mencionar que las grietas provocan la fractura de las piezas [24, 26].

2.1.5. Modo láser

En la técnica de revestimiento láser, el láser puede tener dos formas: onda continua (OC) y onda pulsada (OP). Estos dos modos se describen de manera general en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Descripción de los modos de onda continua y pulsada que se ocupan en la técnica de revestimiento láser (Li, S. Xiao, H. Liu, et al., 2017).

Modo láser	Descripción
<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 20px;">Onda Continua</div> <div style="text-align: center;">  <p style="font-size: small;">Potencia (W)</p> <p style="font-size: small;">Tiempo (ms)</p> </div> </div>	<p>La característica principal de este tipo de modo es la continua potencia emitida, es decir, la fuente de calor es constante [7]. En la imagen izquierda, se observa una gráfica típica de la onda continua. La estabilidad de la potencia de salida suele ser del orden del 2%, además el comportamiento de la piscina de fusión es casi estacionario [23, 24, 26].</p>
<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 20px;">Onda Pulsada</div> <div style="text-align: center;">  <p style="font-size: small;">Potencia (W)</p> <p style="font-size: small;">Tiempo (ms)</p> </div> </div>	<p>Cuando se trabaja con un láser en modo de onda pulsada, el láser sufre cambios periódicos como se puede observar en la línea roja de la gráfica izquierda. Este pulso está modulado por una onda cuadrada, es decir, la entrada de calor es periódica, lo que provoca que se apague el láser y se encienda nuevamente de manera ciclada. Esto se ve reflejado en la piscina de fusión durante el proceso. Cuando el láser se apaga, la piscina de fusión se contrae y se expande cuando se enciende el láser, por ende, es que las tasas de enfriamiento se duplican, es decir, para este modo de onda las tasas de enfriamiento pueden ser del orden de 10^8 K/s [7, 26].</p>

2.1.6. Parámetros Importantes

Los parámetros de operación y los fenómenos físicos que aparecen durante el revestimiento láser ayudan a determinar la calidad del clad [22]. La ventana operativa de la técnica se define en términos de la potencia del láser (P), la velocidad de desplazamiento del láser (V) y la tasa de alimentación del polvo (F) [22, 23, 26]. Sin embargo, existen otros parámetros como el tamaño del haz del rayo láser (d), la densidad de energía E_d , la cantidad de gas de transporte y gas de protección suministrada, entre otras [21, 23]. Además, ocurren varios fenómenos físicos, como la transferencia de calor, las fases de transformación, la solidificación rápida, etc. En cuanto al clad, existe una característica relevante asociada a la calidad: la dilución geométrica [25]. La dilución geométrica cuantifica la cantidad de sustrato que se ha fundido durante el proceso mezclado con el polvo metálico [23]. Para un clad exitoso, la dilución entre el revestimiento y el sustrato son necesarios para garantizar una buena adherencia metalúrgica, por ende, se requiere una permanencia baja de dilución [6]. La fórmula de la dilución es la siguiente:

$$D(\%) = \frac{Am}{(Ac + Am)} \times 100 \tag{2.1}$$

Es importante resaltar que la dilución aumenta cuando se incrementa la potencia del láser (P) y disminuye al aumentar la velocidad de desplazamiento (V) [22]. Por otro lado, además de los parámetros principales, existen

otra clase de parámetros que ayudan a mejorar las condiciones del clad como los parámetros combinados, esenciales de utilizar en la técnica de revestimiento láser [23]. Para esta tesis se utilizó el parámetro combinado densidad de energía (E_d). La densidad de energía nos indica la cantidad de calor que fue suministrado al sistema, además, en el aspecto geométrico nos muestra que influye en el espesor máximo de un revestimiento. Si la densidad de energía es muy baja, no se puede formar un buen enlace de fusión, si es muy alta, la dilución se hace muy grande. Por ende, disminuir la energía y aumentar la velocidad de desplazamiento es favorable para mejorar la solidificación de la aleación [25]. Este parámetro combinado está definido según el modo de onda láser que se ocupe.

La densidad de energía para onda continua [J/mm^2] está definida como:

$$E_{dc} = \frac{P}{V \times d} \quad (2.2)$$

Y la densidad de energía para onda pulsada [J/mm^2] está definida como:

$$E_{dp} = \frac{P \times t \times f}{V \times d} \quad (2.3)$$

Donde P es la potencia del láser medida en watts [W], V es la velocidad de desplazamiento del láser medida en mm/s, d es el tamaño del haz del láser en mm, t es el tiempo en la que se encuentra el láser encendido medido en ms y f es la frecuencia del láser en Hz.

2.1.7. Equipo

La técnica de revestimiento láser requiere cierto equipo para su funcionamiento, una fuente láser de alta potencia, un colimador para el láser, alimentadores de polvo, boquillas coaxiales, un brazo robótico, etc. [22, 24, 25]. Todo el equipo para el manejo de la técnica está dentro de una cabina. Dicha cabina permanece cerrada cuando se inicia la operación del sistema.

Láseres

Hay diferentes tipos de láseres, varían según los parámetros físicos y los parámetros de operación. Hay muchas maneras de clasificar a un láser, sin embargo, la clasificación más común está basado en el estado físico del material activo [22]. De acuerdo con el criterio mencionado, existen varios tipos de láseres. Nos enfocamos en los láseres de gas y los láseres de estado sólido.

El desarrollo de láseres de gas de alta potencia se dio en 1975, esta invención hizo posible la soldadura, el corte y el endurecimiento de metales. Desde su descubrimiento, los láseres de gas utilizan gas o una mezcla de gases [25]. En la técnica de revestimiento láser, se ocupa un láser molecular conocido como láser de dióxido de carbono (CO_2). El láser de CO_2 , es el láser molecular más utilizado en aplicaciones industriales [21]. Posee una longitud de onda de $10.24 \mu m$ y una potencia de salida de 45 kW. Su eficiencia óptica es del 40%. Gracias a estas propiedades, el láser de CO_2 , ofrece al mismo tiempo, alta potencia y eficiencia en longitudes de onda

en el infrarrojo [24]. La óptica que se utiliza es la principal diferencia entre los láseres de CO_2 y otro tipo de láseres. La óptica está hecha de materiales como el Ge (Germanio), ZnSe (Seleniuro de Zinc) y el GaAs (Arseniuro de Galio) que son transparentes a la radiación infrarroja, es decir, son transparentes a la longitud de onda de $10.6 \mu m$ [21]. En este rango la mayoría de los metales son opacos, incluso el vidrio convencional [4, 7].

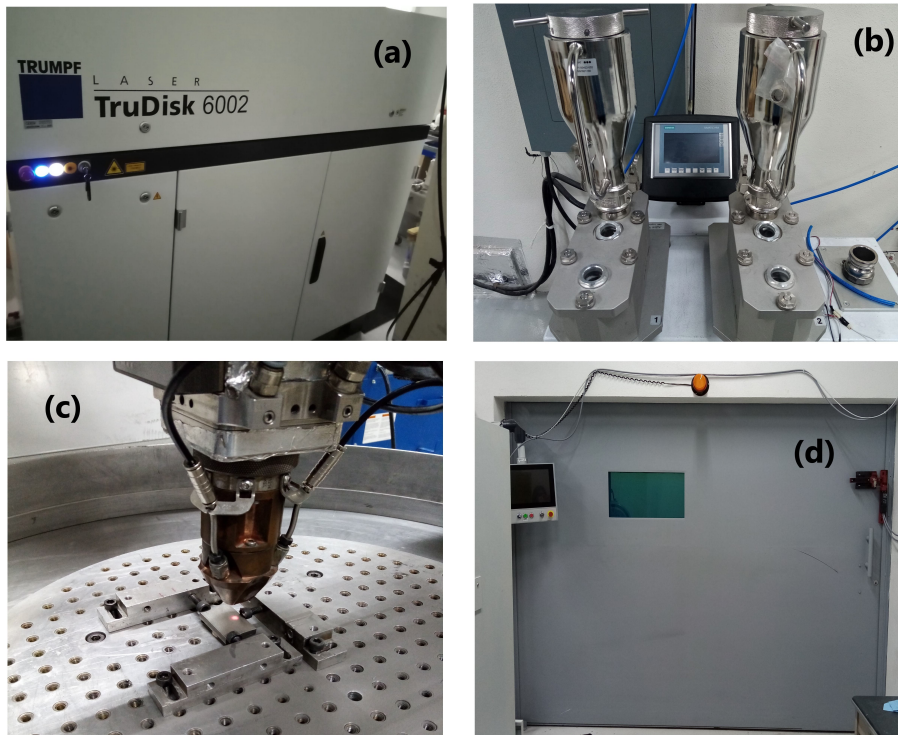


Figura 2.4: Ejemplo del equipo que se utiliza para el revestimiento láser, (a) fuente láser, (b) alimentadores de polvo, (c) boquilla coaxial y (d) cabina donde se encuentra el sistema.

En el láser de CO_2 , el medio activo es excitado mediante una descarga eléctrica. La potencia se disipa en forma de calor, lo que ocasiona un aumento de temperatura de la mezcla. Para que se obtenga una temperatura óptima, la mezcla debe rondar los $150^\circ C$ a $200^\circ C$. Para mantenerla, es necesario refrigerarla [22, 25]. En cambio, los láseres de estado sólido son robustos, compuestos por un cristal con iones de impurezas, son de fácil mantenimiento y generan impulsos intensos [7]. El láser de estado sólido más relevante para la industria es el láser Nd-YAG. La longitud de onda es de 1064 nm , están cerca del infrarrojo, lo cual los hace invisibles a la vista humana [24]. Este tipo de láseres puede ser pulsados por los modos OC u OP. Principalmente, el láser Nd-YAG, se utiliza para aumentar y estabilizar los picos de potencia de salida [22].

Alimentador de polvo

En la Figura 2.5 se observa una imagen típica de un alimentador de polvo, estos se encargan de transportar el polvo hasta el área de proceso [23]. Cada alimentador puede contener un polvo de aleación diferente y

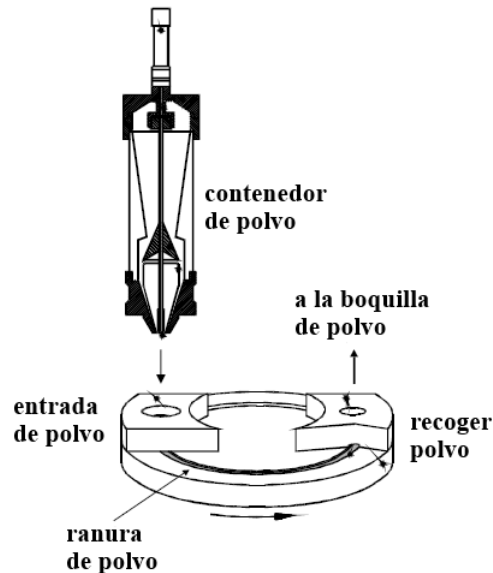


Figura 2.5: Vista esquemática de un tipo de alimentador de polvo con sus características más importantes (Toyserkani, et. al., 2005).

con diferente tamaño de partícula [22]. Este equipo se controla para asegurar corrientes estables de polvo, corrientes continuas y uniformes, ya que es importante asegurar la alimentación del polvo en tiempo real [22, 24]. Los alimentadores de polvo se basan en dos principios, en esta tesis solo revisaremos uno de ellos. En la Figura 2.5 se muestra una vista esquemática de un alimentador de polvo, este consta de un contenedor de polvo, donde el polvo fluye gracias a la gravedad hasta llegar a una ranura. Después, el polvo es succionado por una corriente de gas de transporte (Argón o Helio) que ayuda a minimizar las vibraciones y aglomeraciones en la corriente del polvo [4, 24]. Luego este se dirige a la piscina de fusión mediante una boquilla de polvo [22], para este caso, una boquilla coaxial.

Boquilla inyectora de polvo

Cuando se habla de revestimiento láser, hay dos tipos de boquillas, la boquilla de lado y la boquilla coaxial. La boquilla coaxial es la boquilla de polvo más utilizada y la que utilizamos para esta tesis, presenta ciertas ventajas, entre estas, es independiente de la dirección del movimiento del polvo [6], el calentamiento del polvo es controlado antes de que caiga en la piscina de fusión y gracias al precalentamiento del polvo, este aumenta su eficiencia. Para minimizar el impacto entre las partículas y las superficies sólidas hay que incrementar la eficiencia de captación del polvo [23]. En la Figura 2.6 se observa una imagen tomada por medio de una cámara termográfica donde se muestra la separación que hay entre la boquilla y el sustrato.

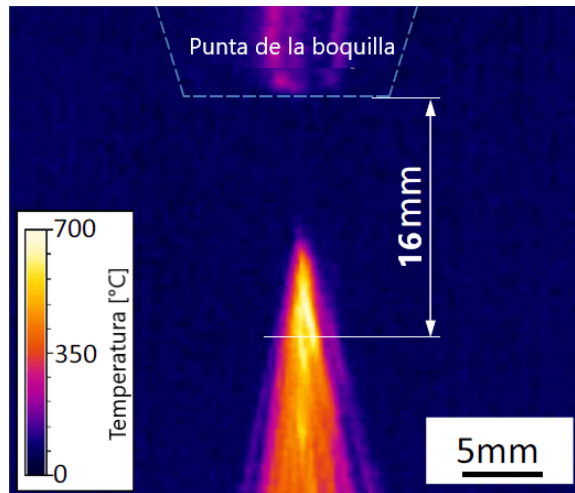


Figura 2.6: Vista desde una cámara termográfica de la boquilla de polvo coaxial con la medida de separación entre dicha boquilla y el sustrato (Arrizubieta, J., Lamikiz, et. al., 2017).

2.1.8. Física del proceso

Existen varios modelos para representar la física que hay detrás de la técnica de revestimiento láser. Las leyes de la física contribuyen mucho al entendimiento de los fenómenos que ocurren, pero para su mayor comprensión se ha hecho hincapié en requerir modelos experimentales para desarrollar investigación en cuanto a la técnica. En la Figura 2.7 se muestra un ejemplo de un modelo de revestimiento láser. En esta sección se explica específicamente el fenómeno físico que hay detrás del revestimiento láser por inyección de polvo [22]. En la sección 2.1.3 se mencionó que cuando el rayo láser toca al sustrato, gran parte de la energía emitida por el haz es absorbida por el sustrato. La energía restante es absorbida por las partículas de polvo. Gracias a la energía que el sustrato absorbe, se puede formar una piscina de fusión. Al mismo tiempo, las partículas se funden cayendo a la piscina de fusión. Durante este fenómeno, las partículas de polvo fundido se mezclan con el baño fundido formando el clad [22, 25] (ver sección 2.1.4).

Deben cumplirse ciertas condiciones de contorno según el modelo para un buen revestimiento. El rayo láser se modela como una fuente de calor, por lo general está en dirección z , el flujo del polvo se puede modelar como flujo de calor. En la Figura 2.7, Ω es el área del sustrato [mm^2], Γ representa la superficie irradiada con el rayo láser. En caso particular, se estuvo trabajando con una aleación, por lo que, también de debe considerar el rango de solidificación [22].

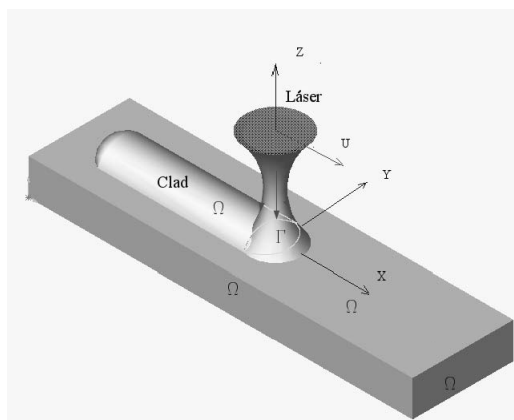


Figura 2.7: Modelo de la física asociada al proceso de revestimiento láser (Toyserkani, et. al., 2005).

2.2. Difracción de rayos X

Los rayos X son ondas electromagnéticas, con frecuencia constante y perpendiculares a la dirección de movimiento. Para producir un rayo X, hay que acelerar y desacelerar periódicamente a un electrón, dicha acción ocasiona una onda electromagnética nueva. Cuando un rayo X incide sobre un cristal, la disposición atómica muestra periodicidad a largo alcance, este fenómeno también es conocido como difracción en función de la posición atómica, es decir, los átomos que forman al cristal generan rayos X con la misma longitud de onda. Las ondas que se generan son ondas esféricas que se centran en los átomos. La difracción de rayos X sobre un cristal se les atribuye a relaciones de fase entre dos o más ondas. Es importante mencionar que las ondas están en fase sí la diferencia de longitudes es cero o un múltiplo entero de la longitud de onda. La diferencia de la trayectoria solamente depende de la dirección de los rayos X con respecto al cristal [19].

El motivo esencial de la difracción de rayos X en los cristales, es conocer la relación que existe entre las longitudes de las trayectorias en los rayos X dispersos y los rayos X incidentes, para lograr un múltiplo entero de la longitud de onda y así producir un haz de difracción notable [18, 19].

El método de estudio de la difracción de rayos X es dado por la ley de Bragg y las siguientes relaciones geométricas:

- ◇ 1. El ángulo entre el haz de rayos X incidente y la normal al plano de reflexión es igual al ángulo entre el haz de rayos X normal y el difractado.
- ◇ 2. El ángulo entre el haz de rayos X difractado y transmitido es siempre 2θ , a este ángulo se le conoce como el ángulo de difracción.

Los rayos X difractados de los átomos de un cristal se consideran que están en fase para producir un haz de rayos X difractado con gran intensidad en una sola dirección que haga cumplir la ley de Bragg.

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (2.4)$$

Las direcciones de los rayos X difractados por los ángulos de difracción están relacionados con la posición de los átomos en las celdas unitarias.

2.2.1. Difractómetro de rayos X

Un difractómetro de rayos X es un dispositivo de exactitud con dos ejes de rotación que emplea radiación monocromática. Capta la intensidad del haz de una radiografía difractada en función de un ángulo para cumplir la ley de Bragg. Este dispositivo este fabricado de tal forma que el portaobjetos gire sobre un brazo hasta registrar los rayos x reflejados. El equipo se compone de tres partes como se puede observar el la Figura 2.8, una fuente de rayos X (F), un porta-muestras (S) y el detector (G). Cuando se analiza una muestra, esta se coloca sobre un círculo de enfoque, por lo regular corresponde al centro del difractómetro. La posición del eje del rayo X es fija y el detector está conectado sobre el eje 2θ . Cuando está en posición cero, el tubo de rayos X es paralelo al eje del difractómetro. Es importante mencionar que la muestra debe estar sobre una placa plana, con el fin de aprovechar la geometría de enfoque y así captar de una manera más eficiente la intensidad de los haces difractados débiles, ya que todas las reflexiones ocurren al mismo tiempo. Durante el proceso, el eje 2θ gira dos veces, a esto se le conoce como exploración theta/2theta. Dicha condición es para satisfacer que el ángulo entre el plano de la muestra y la dirección del haz del rayo X incidente sea igual a la dirección del haz difractado en la dirección de propagación del rayo X incidente [19].

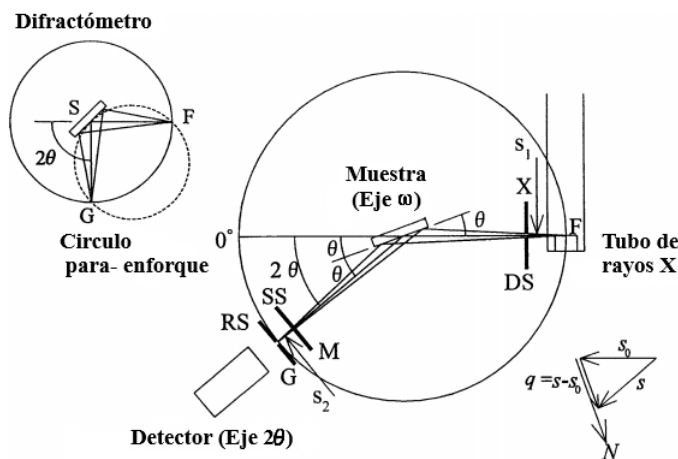


Figura 2.8: Geometría del difractómetro de rayos X con sus principales características (Y. Waseda, et. al., 2011).

El resultado final será un difractograma como se muestra en la Figura 2.9 (a). Este perfil o patrón de difracción de rayos X es característico para cada muestra, como se si tratara de su huella digital. Estos patrones de difracción dan información para determinar a qué sistema cristalino pertenece la muestra, o si se trata de un sistema amorfo, así como los parámetros de las celdas. Además, contribuyen a identificar la composición de una muestra con base a su estructura cristalina. Por otro lado, las intensidades determinan la distribución de los átomos en las celdas. La altura de los picos en los patrones de difracción es proporcional a las intensidades de las reflexiones. Los materiales con los que están hechas las pruebas se identifican conforme la base de datos ICDD (Centro Internacional de Datos de Difracción), la cual reporta análisis de perfiles de difracción de

polvos, distancias interplanares, intensidades y los índices de Miller [18, 19].

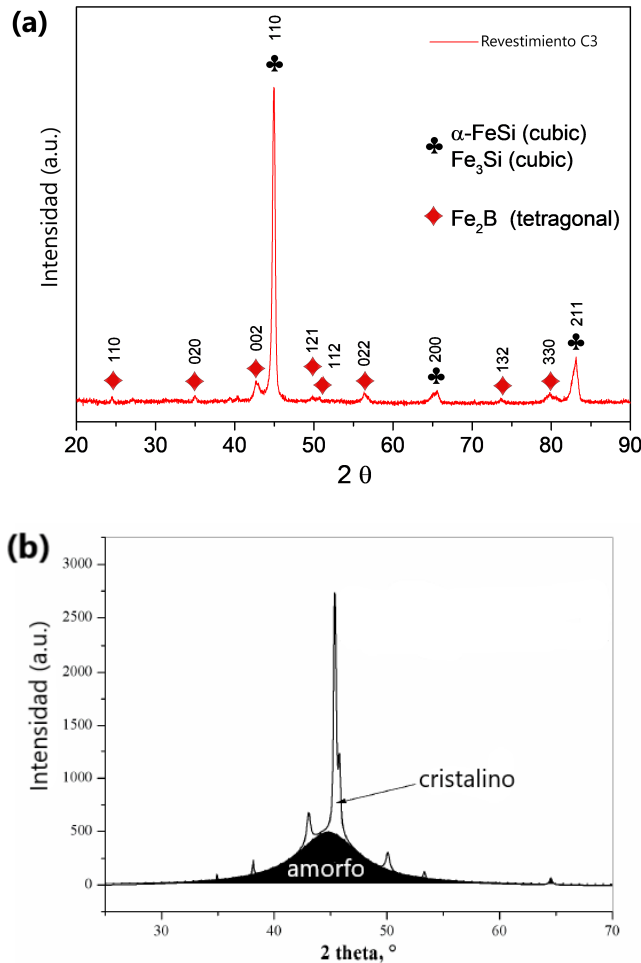


Figura 2.9: (a) Difractograma típico de una muestra cristalina sus planos y (b) comparación de un halo cristalino y un halo amorfo (Santos, R., 2019).

2.2.2. Difracción de rayos X en aleaciones amorfas

Las aleaciones amorfas tienen un patrón típico de difracción de rayos X (XRD), en estos sistemas el grado de regularidad de las posiciones atómicas son muy pequeñas. Los vidrios generan un solo patrón difuso más amplio comparado con otros materiales. Las técnicas más comunes para determinar la fracción amorfa son XRD y DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido). Un patrón de difracción registra la intensidad de los rayos X en función del ángulo 2θ [18]. En la Figura 2.9 (b) se muestra un difractograma típico de la técnica XRD, aquí se compara un halo cristalino con un halo amorfo. Notemos que los difractogramas tienen picos de intensidad más alta y los difractogramas amorfos no presentan picos, además presentan baja intensidad.

Capítulo 3

Plan Experimental

En este capítulo describimos el desarrollo experimental con el cual se realizó la formación de cordones con el polvo Kuamet 6B2. Se proporcionan los valores específicos de los diferentes parámetros de control empleados para la obtención de los diversos resultados experimentales.

3.1. Caracterización del polvo Kuamet 6B2

Debido a la relevancia del uso de polvos metálicos amorfos en la técnica experimental de revestimiento láser, en este trabajo de tesis empleamos un polvo metálico amorfo base Fe, cuyo nombre comercial es Kuamet 6B2 al que, en adelante nos referiremos por "polvo metálico".

Para comenzar con la experimentación, se inició con el proceso de caracterización del polvo metálico, este polvo metálico se calentó dentro de un horno durante 1 h, sin llegar a su punto de fundición, con una temperatura constante de 80°C. El propósito fue reducir la humedad de la cantidad de polvo metálico que ocupamos para que fluyera con mayor facilidad dentro de las mangueras del alimentador de polvo (ver sección 2.1.7) y llegara a las boquillas de salida. En caso de que no se hubiera realizado este paso, el polvo se hubiera atascado en las mangueras de los alimentadores de polvo y no saldría por las boquillas de salida para su posterior tratamiento. A través de los alimentadores de polvo fluyen gases inertes, en este caso se utilizó Argón como gas de transporte y como gas de protección, lo que ayudó a que el polvo no se oxidara y llegara hasta la boquilla de salida. Tanto el gas de transporte como el gas de protección se mantuvieron a un flujo constante (12 l/min).

Por otro lado, en el área de trabajo se colocaron tres vasos de precipitado del mismo tamaño para continuar con la calibración del polvo. Como la boquilla coaxial está montada sobre un brazo robótico (ver Figura 2.1 y Figura 2.4 (c)), este se programó para que siguiera una trayectoria lineal de tal forma que pasara por los tres vasos antes mencionados. Cada vaso representó un punto inicial, un punto medio y un punto final de la trayectoria, es decir, la boquilla pasó por los tres vasos según lo programado. En cada punto, la boquilla estuvo centrada en el vaso vertiendo polvo metálico durante 20 s, 60 s y 5 s respectivamente. Cuando la boquilla terminó la trayectoria, se midió la masa final del polvo metálico que estaba en el vaso central. El procedimiento se repitió varias veces hasta alcanzar la tasa de alimentación de 20 g/min. Este parámetro fue constante para la fabricación de las 16 muestras.

Es indispensable realizar la caracterización del polvo metálico, ya que se controla la cantidad de polvo metálico que sale por la boquilla y evitar mayor desperdicio de este material. Una vez caracterizado, se prosiguió con la formación de los revestimientos.

3.2. Formación de revestimientos

Como señalamos en la descripción de la técnica experimental en el capítulo anterior, el área de trabajo (donde posteriormente se formarán los revestimientos) debajo del brazo robótico, se acopló de acuerdo con el sistema de referencia que se escogió. Este sistema de referencia estuvo en equilibrio y funcionó como un punto de partida cero. En esta área de trabajo se colocó el sustrato de acero inoxidable 304 en forma de placa con un espesor de 6 mm, cuyas dimensiones son $25 \times 35 \times 6 \text{ mm}^3$ como se aprecia en la Figura 3.1, imagen (a).

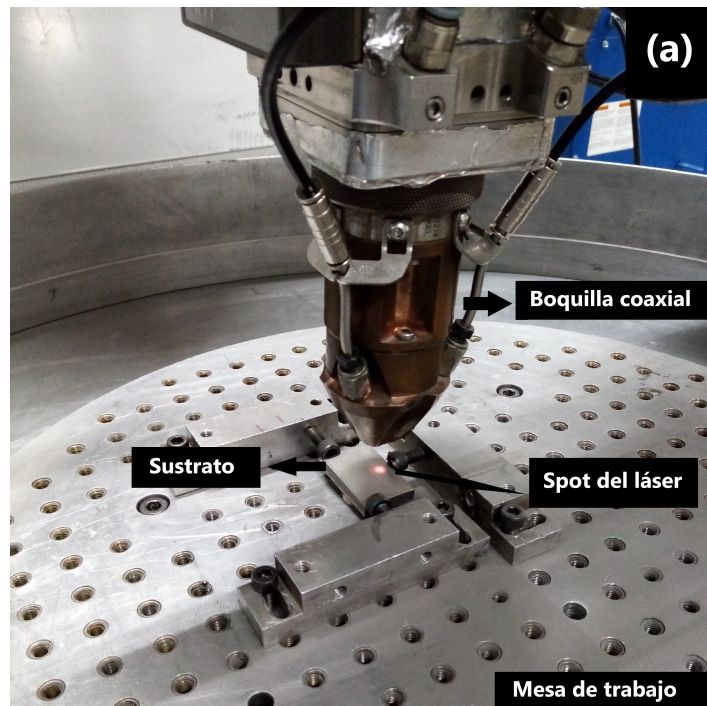


Figura 3.1: Proceso de formación de cordones: (a) sistema de referencia y trayectoria seguida por el láser, se muestra la boquilla coaxial con el láser piloto encendido.

Se programó el brazo robótico con una trayectoria lineal específica de tal forma que el revestimiento se formara dentro del área del sustrato. Una vez que se tuvo la trayectoria deseada, se cerró la celda por seguridad. En el panel de la celda (ver sección 2.1.7), se ajustaron los siguientes parámetros de proceso: la potencia del láser, la velocidad de desplazamiento, la frecuencia y la función de trabajo del láser, estos parámetros se fueron modificando con el fin de obtener una calibración e ir formalizando el conocimiento empírico del revestimiento, que hasta ahora se sigue haciendo de forma rutinaria. Otros parámetros como el tamaño del haz y la tasa de alimentación del polvo se mantuvieron constantes. La densidad de energía cambia de acuerdo con la ecuación 2.2 y 2.3 según sea el caso, ya que se varía la potencia del láser y la velocidad de desplazamiento.

Para comenzar con la formación de los revestimientos, el brazo robótico realizó la guía programada hasta posicionarse en la parte inicial de sustrato. El láser se encontraba a 16 mm del sustrato. Luego, se prendió el láser y al mismo tiempo salió polvo metálico de la boquilla coaxial. Gracias a la energía del láser, se fundió el polvo metálico. Esta fundición creó una piscina de fusión que al mezclarse con el metal líquido y al solidificarse de una manera rápida formó un revestimiento metálico. En la Figura 3.2 (b) se observa el resultado final de la formación del revestimiento (cordón) sujeto a la posición inicial.

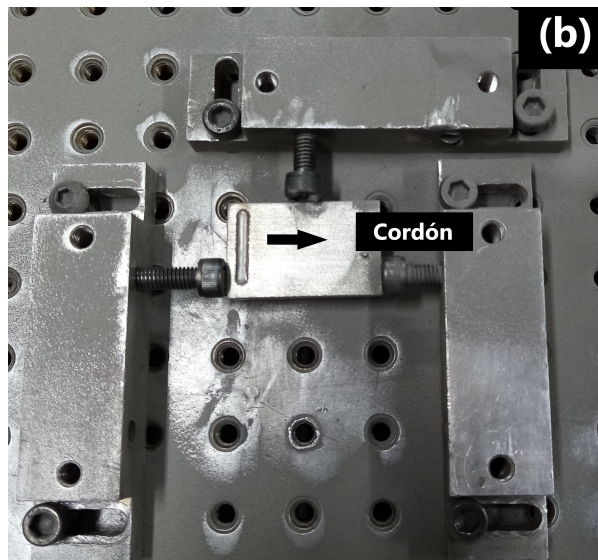


Figura 3.2: Proceso de formación de los revestimientos: resultado final del cordón sobre la muestra anclada al sistema de referencia.

Cuando el láser está encendido y listo para la fabricación de revestimientos, la potencia de este funde al polvo metálico y al sustrato, la primera gota del polvo metálico fundido que cae sobre el sustrato está en estado líquido, para después solidificarse ambos rápidamente a temperatura ambiente y a presión constante. En toda la formación del revestimiento, el láser permaneció encendido y realizó una sola vez la trayectoria programada. Al finalizar la trayectoria del revestimiento, el láser se apagó y todo el sistema (brazo robótico, boquilla de tres vías y colimador) regresó a su posición inicial. El proceso se repitió 16 veces para formar las 16 muestras cambiando los parámetros de proceso (potencia (P), velocidad de desplazamiento (V), el tipo de onda, frecuencia). En la Figura 3.1, se muestra un punto rojo sobre el sustrato, que es el tamaño del haz con un diámetro de 2.86 mm. Como ya se mencionó, el haz del láser se mantuvo constante para la formación de todas las muestras además de la tasa de alimentación del polvo.

Utilizamos el parámetro combinado densidad de energía (E_d) (ver Sección 2.1.6) donde se muestran tres importantes parámetros de proceso: la potencia láser (P), la velocidad de desplazamiento (V) y el tamaño del haz (d). La densidad de energía (E_d) es un parámetro combinado importante en la técnica de revestimiento láser.

CAPÍTULO 3. PLAN EXPERIMENTAL
3.2. FORMACIÓN DE REVESTIMIENTOS

Tabla 3.1: Plan experimental para los revestimientos de onda continua y onda pulsada.

Modo	Muestra	P [W]	V [mm/s]	FT [%]	f [Hz]
Onda continua	C1	800	25	-	-
	C2	900	25	-	-
	C3	1000	15	-	-
	C4	1000	20	-	-
	C5	1000	25	-	-
	C6	1000	30	-	-
	C7	1000	35	-	-
Onda Pulsada	S1	1200	15	60	10
	S2	1200	15	70	10
	S3	1200	15	80	10
	S4	1200	20	80	10
	S5	1200	25	80	10
	S6	1200	15	80	20
	S7	1200	20	80	20
	S8	1200	25	80	20
	S9	1200	30	80	20

Al concluir el proceso, los revestimientos tuvieron una longitud entre 28 mm y 30 mm, también presentaron una buena adherencia metalúrgica. Es necesario que los revestimientos formados presenten buena adherencia metalúrgica con el sustrato, ya que es parte de la calidad final del revestimiento. Como ya se mencionó, se estudiaron dos tipos de onda láser, onda continua y onda pulsada. En la Figura 3.2 y 3.3 se ven los 16 revestimientos, 7 de onda continua y 9 de onda pulsada, fabricadas con los parámetros de la Tabla 3.1. En el modo de onda continua (OC), la potencia del láser se cambió a tres valores, 800 W, 900 W y 1000 W. Con este tipo de onda, se realizaron siete revestimientos, variando la velocidad de desplazamiento. El resultado de los cordones se aprecia en la Figura 3.3, podemos observar que C3, C4 y C5 son más gruesos en comparación con los revestimientos de la Figura 3.3 (b), esto se debe a que estos últimos tienen mayor velocidad y menor potencia. Se pueden apreciar mucho más delgados y angostos. También se debe a las longitudes de los cordones, ya que los primeros mencionados tienen una longitud de 30 mm y los últimos 28 mm. En la Figura 3.2 (a) se nota que los revestimientos muestran mayor brillo y mejor calidad.

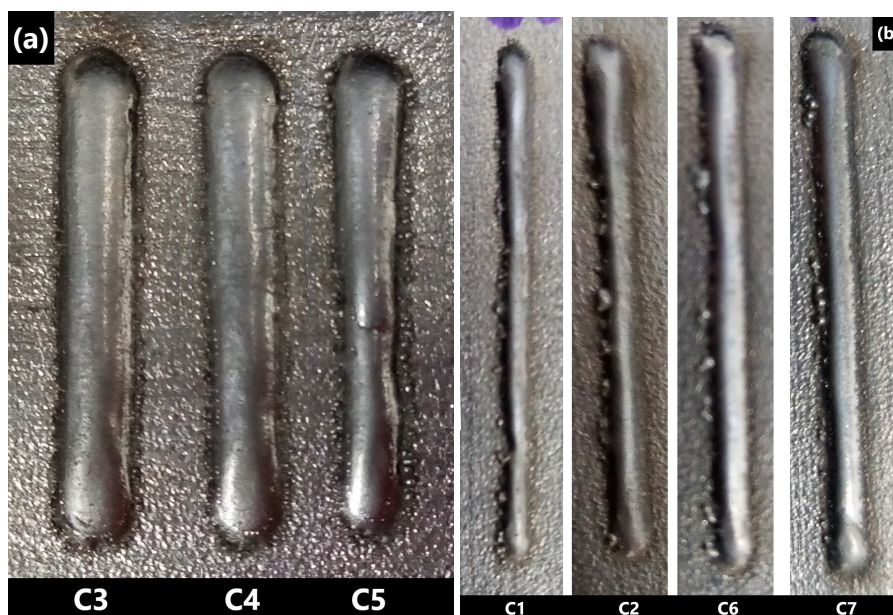


Figura 3.3: Revestimientos manufacturados con modo de onda continua, (a) longitud de 30 mm y (b) longitud de 28 mm. Ver Tabla 3.1 Onda Continua.

Para el modo de onda pulsada (OP), se formaron nueve revestimientos cambiando la frecuencia, la función de trabajo y la velocidad de desplazamiento. La potencia del láser se mantuvo constante con 1200 W. En la Figura 3.4 (c) se ven revestimientos gruesos, espesos, con alto brillo, más uniformes. Recordemos que estos miden 30 mm. La información técnica de los revestimientos de onda pulsada está con detalle en la Tabla 3.1. En la Figura 3.4 (d) los revestimientos son más delgados, todo tienen una longitud de 28 mm, son menos espesos que los cordones en (c) y presentan menor brillo.

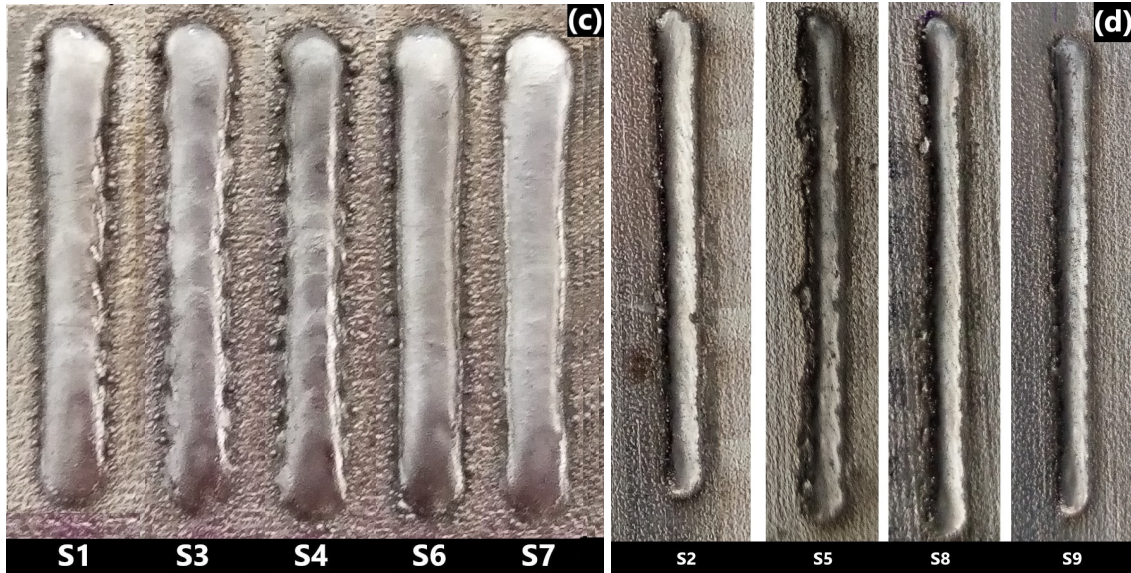


Figura 3.4: Revestimientos fabricados con modo de onda pulsada, (c) longitud de 30 mm y (d) longitud de 28 mm. Ver Tabla 3.1 Onda Pulsada.

Para estos dos modos de onda, el objetivo fue indagar en la diferencia de temperaturas, tanto la temperatura inicial como la temperatura final, para poder estimar las tasas de enfriamiento en base al tiempo de deposición y la distancia recorrida, así como los patrones de difracción de rayos X (XRD), técnica experimental que nos da información acerca de la microestructura del revestimiento, si es cristalina o amorfa. Cabe recordar que el modo continuo tiene un comportamiento de potencia lineal y constante, mientras que el modo pulsado presenta una onda cuadrada.

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo se describe el análisis de datos, se presentan los resultados obtenidos durante el experimento, tales como los perfiles de temperatura que muestran las temperaturas máximas alcanzadas por los parámetros establecidos, las velocidades de enfriamiento y los patrones de difracción. Estos son los primeros pasos para obtener un conjunto de parámetros de control que permita lograr muestras con microestructura, en su mayoría amorfa.

4.1. Piscina de fusión

En la Figura 4.1 se observan los termogramas de las piscinas de fusión de las ocho muestras significativas que se analizaron. Para ver la formación de las piscinas de fusión se necesitó una cámara termográfica llamada Flir IR, equipada con filtros ópticos. En los ocho termogramas obtenidos, se perciben zonas con diferentes colores, las zonas blancas tienen menos píxeles y poseen la temperatura más alta. En estas pequeñas zonas estuvo el láser encendido fundiendo al polvo metálico. Una vez transcurrido cierto tiempo, se fue enfriando la piscina de fusión, descendiendo la temperatura, dicho comportamiento se contempla en las zonas restantes, donde los píxeles presentan diferentes colores con temperaturas diferentes. Una sola imagen, informa la temperatura máxima obtenida en ese instante de tiempo. En los mapas térmicos, es factible diferenciar el tamaño de la zona térmica afectada por el láser en ese instante de tiempo. De igual manera es posible identificar las piscinas de fusión con las diferentes velocidades.

En los mapas termográficos (b), (e) y (g) de la Figura 4.1, los dos primeros tienen una velocidad de 15 mm/s y para el tercero 20 mm/s. Recordemos que en (b) se ocupa el modo de onda continuo y en (e) y (g) el modo pulsado. Se observa que entre menor velocidad, el tiempo de deposición es más largo, por ende, hay un mayor número de fotogramas, en comparación con (a), (c), (d), (f) y (h) donde las velocidades son más altas, permitiendo un menor número de fotogramas. Tengamos en cuenta que la potencia que se utilizó tiene un rango de [800 W - 1200 W]. Notemos que la potencia del láser determina el tamaño de la piscina de fusión según la velocidad de enfriamiento con la que se solidifica cada revestimiento. Es importante observar que si la potencia láser es baja, la poca energía del láser se transferirá al polvo metálico para derretir el sustrato, quedando una adherencia pobre, en comparación con un valor alto de la potencia láser, la piscina de fusión aumentará de tal forma que hará que disminuya el espesor del revestimiento como se observa en la Figura 4.1.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

4.1. PISCINA DE FUSIÓN

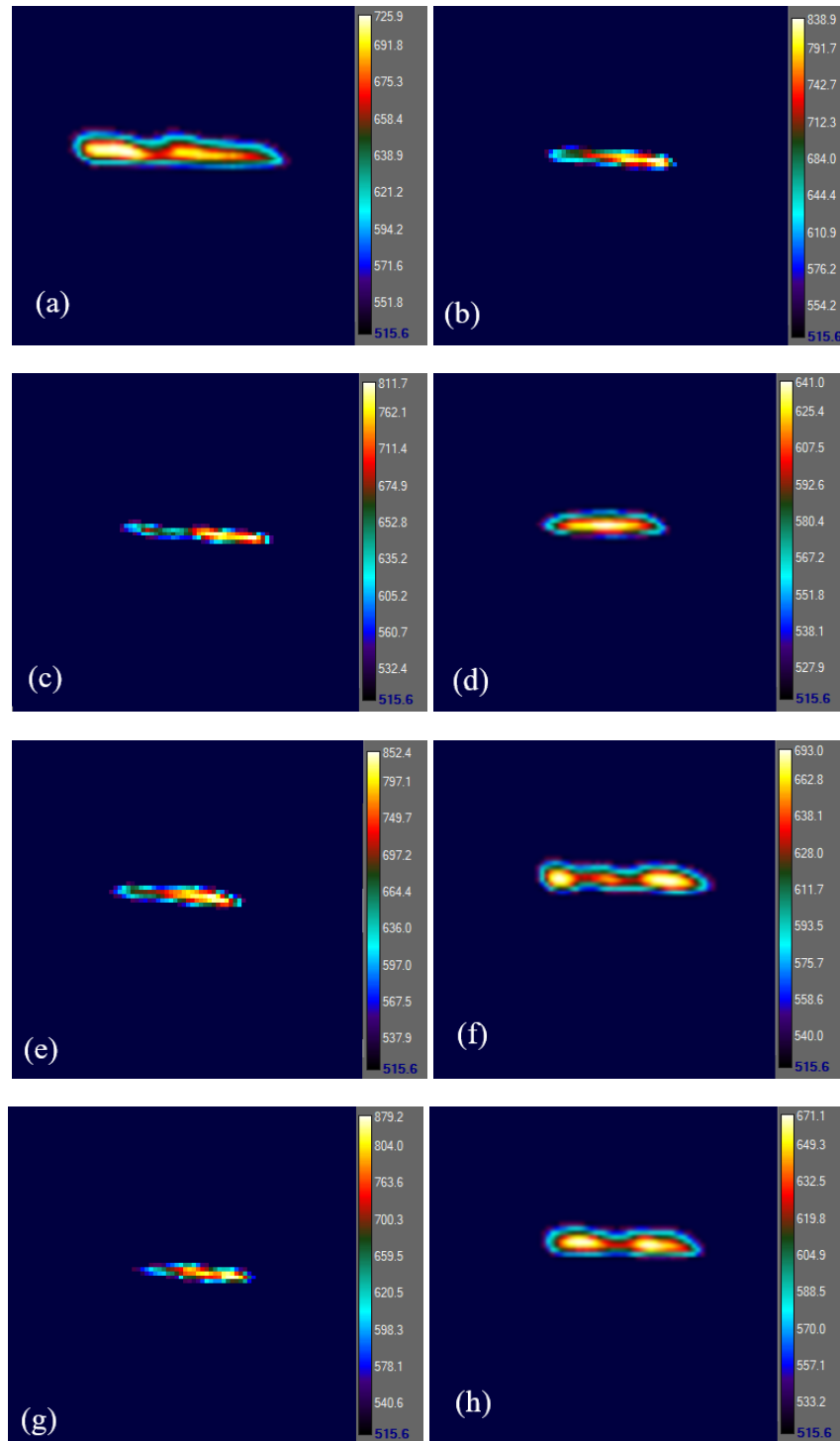


Figura 4.1: Termogramas de las piscinas de fusión de las ocho muestras significativas; Modo continuo: (a) P=800 W, V=25 mm/s; (b) P=1000 W, V=15 mm/s; (c) P=1000 W, V=25 mm/s; (d) P=1000 W, V=35 mm/s; Modo pulsado: P=1200 W, (e) V=15 mm/s; (f) V=25 mm/s; (g) V=20 mm/s; (h) V=30 mm/s.

También es posible notar que las piscinas de fusión siguen la dirección del láser en ambos modos láser; onda continua (CW) y onda pulsada (PW). En (a), (b), (c) y (d), la fuente de calor es constante, las piscinas de fusión son independientes del tiempo, además evolucionan junto con el rayo láser, a diferencia de los casos OP mostrados en (e). (f), (g), (h), donde las piscinas de fusión se contraen y se expanden debido a que se enciende y se apaga el láser periódicamente.

4.2. Perfiles de Temperatura

Los termogramas obtenidos de los videos corresponden a un fotograma, estos fotogramas tienen información sobre las temperaturas durante el proceso. Para cada revestimiento, se obtuvo un video y por cada cuadro del video se obtuvo un archivo de datos donde encontramos una matriz con las temperaturas en ese instante de tiempo. Conforme se reprodujo el video, fue posible distinguir como cambió el área térmica afectada por el láser y como el revestimiento se solidificó como se ve en la Figura 4.1.

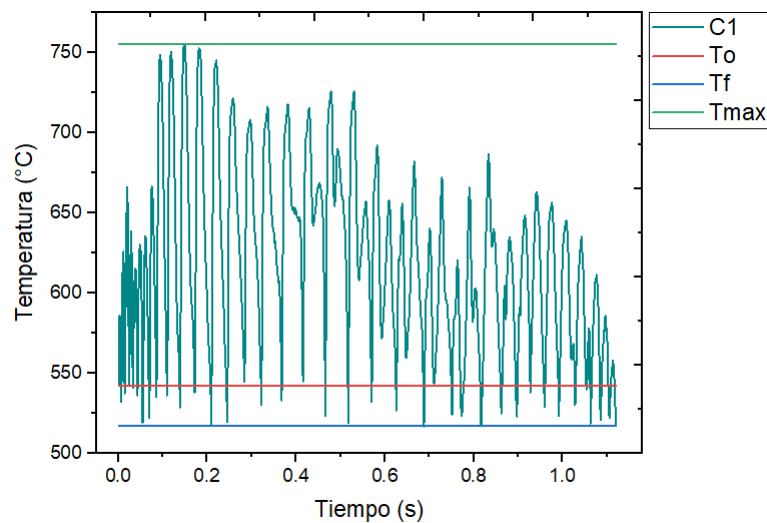


Figura 4.2: Perfil de temperatura de onda continua, $P=800$ W, $V=25$ mm/s.

De cada matriz obtenida, solo se tomaron en cuenta las temperaturas en medio de la matriz. Se tomó de esta manera, ya que, toda la fila media de temperaturas representó mejor la longitud del revestimiento, además de tener la temperatura máxima alcanzada. Para realizar las gráficas adecuadas, se realizaron conversiones de datos para que quedaran perfiles de temperatura aceptables. Este análisis se llevó a cabo para todos los revestimientos, tanto los de onda continua como los de onda pulsada.

Para el modo de onda continua, la cámara termográfica registro un rango de temperatura entre 518°C y 1049°C . En la Figura 4.2, 4.3, 4.4 y 4.5 se muestran los perfiles de temperatura de cuatro muestras significativas que se realizaron en modo de onda continua. Observamos que en las gráficas hay picos máximos y picos mínimos, algunos bien definidos y otros con ruido. Dichos picos representan ciclos térmicos, es decir, las gotas fundidas con las que están hechos los cordones presentan una temperatura alta y al caer sobre el sustrato se solidifican, dando pie a una temperatura más baja. En las siguientes gráficas, los primeros picos

que se formaron en el intervalo de tiempo [0, 0.5], fueron los picos con las temperaturas más altas de toda la muestra, debido a que la cámara termográfica monitoreó la temperatura de la primera gota fundida al caer sobre el sustrato igualmente fundido. Los siguientes picos con temperaturas más bajas ocurren durante el enfriamiento del revestimiento sobre el sustrato.

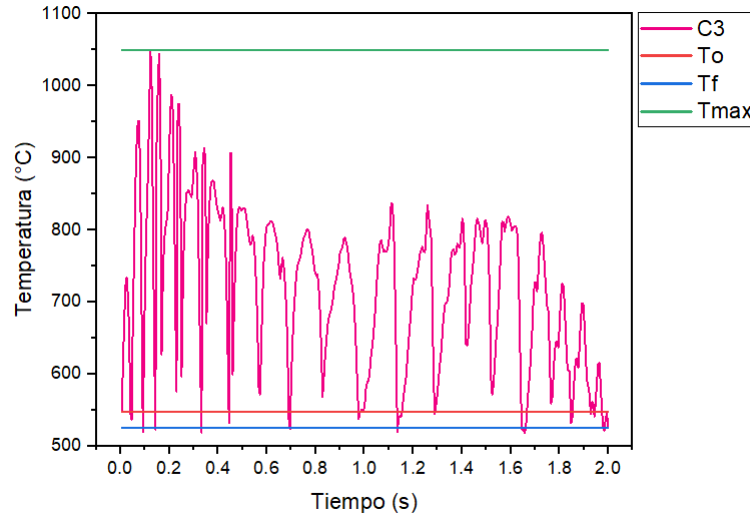


Figura 4.3: Perfil de temperatura de onda continua, P=1000 W, V=15 mm/s.

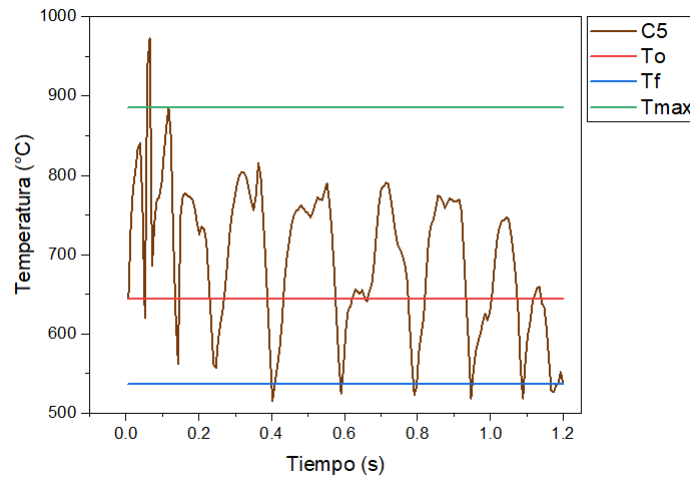


Figura 4.4: Perfil de temperatura de onda continua, P=1000 W, V=25 mm/s.

La forma de los perfiles de temperatura se debe a los procesos de calentamiento y enfriamiento que capta la cámara termográfica durante el proceso de formación de los revestimientos, por ende, los perfiles de temperatura presentan gran cantidad de picos con máximos y mínimos. Si se hubiera ocupado otro instrumento de medición como un pirómetro, los perfiles de temperatura se verían diferentes porque los pirómetros dan información puntual en el momento de la formación de los revestimientos.

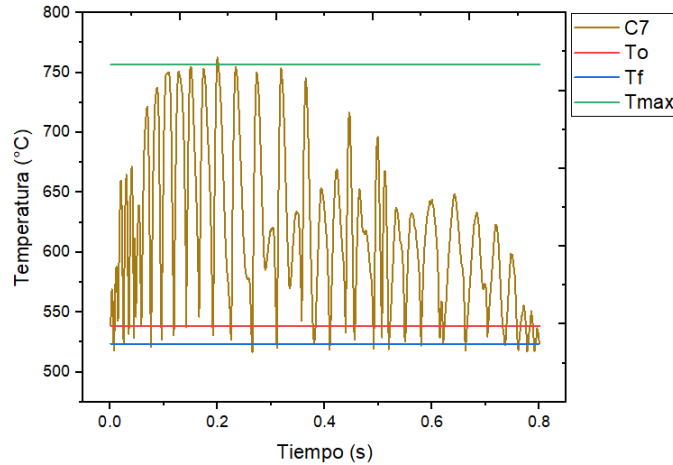


Figura 4.5: Perfil de temperatura de onda continua, $P=1000$ W, $V=35$ mm/s.

En la Figura 4.2 observamos el revestimiento C1, con $V = 25$ mm/s y $P = 800$ W, la temperatura máxima que alcanzó a registrar la cámara termográfica fue de 755.71 °C, con una temperatura máxima promedio de 677.84 °C. El revestimiento presentó buena adherencia metálica al sustrato. En la Figura 4.3 vemos el revestimiento C3, con $V = 15$ mm/s y $P = 1000$ W, la temperatura máxima registrada fue de 1049.85 °C y la temperatura máxima promedio de todo el revestimiento fue de 811.88 °C. En la Figura 4.4 y 4.5 se muestran más perfiles de temperatura para onda continua, hay que destacar que los siguientes revestimientos se manufacturaron con una potencia de 1000 W, el revestimiento C5 tiene una velocidad de desplazamiento $V = 25$ mm/s, registró una temperatura máxima de 973.65 °C y una temperatura máxima promedio de 758.92 °C. En el caso de C7, posee una velocidad $V = 35$ mm/s el cual registró una temperatura máxima de 762.77 °C y una temperatura máxima promedio de 679.45 °C.

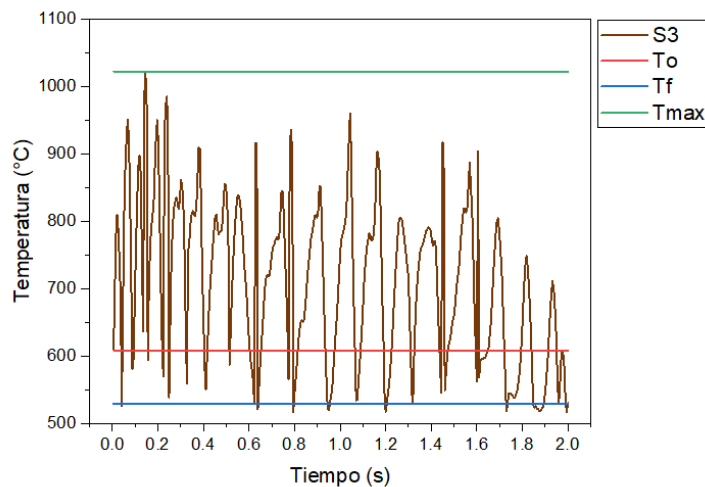


Figura 4.6: Perfil de temperatura de onda pulsada, $P=1200$ W, $V=15$ mm/s, $f=10$ Hz, $FT=80\%$.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

4.2. PERFILES DE TEMPERATURA

En la Figura 4.6, 4.7, 4.8 y 4.9 se ven los perfiles de temperatura del modo de onda pulsado. En comparación con el modo continuo, para este tipo de onda se agregaron otros parámetros. Recordemos que la gráfica de la onda pulsada se caracteriza por ser una onda cuadrada (ver Tabla 2.1), por ende, los parámetros que se consideran son la frecuencia, la función de trabajo y el tiempo que permanece encendido el láser, estos parámetros ayudan a optimizar el proceso durante la formación de los revestimientos. Todas las muestras se manufacturaron con una potencia $P = 1200$ W. En la Figura 4.6 notemos al revestimiento S3 con una velocidad $V = 15$ mm/s, la temperatura máxima que alcanzó a registrar fue de 1023 °C, con una temperatura máxima promedio de 858.05 °C. En la Figura 4.7 vemos el revestimiento S5, con $V = 25$ mm/s, la temperatura máxima registrada fue de 723.25 °C y la temperatura máxima promedio de todo el revestimiento fue de 678.35 °C. En la Figura 4.7, el revestimiento S7 tiene una velocidad de desplazamiento $V = 20$ mm/s, registró una temperatura máxima de 976.15 °C y una temperatura máxima promedio de 797.94 °C. Y en la Figura 4.9 se muestra el revestimiento S9, posee una velocidad $V = 30$ mm/s el cual registró una temperatura máxima de 740.79 °C y una temperatura máxima promedio de 653.85 °C.

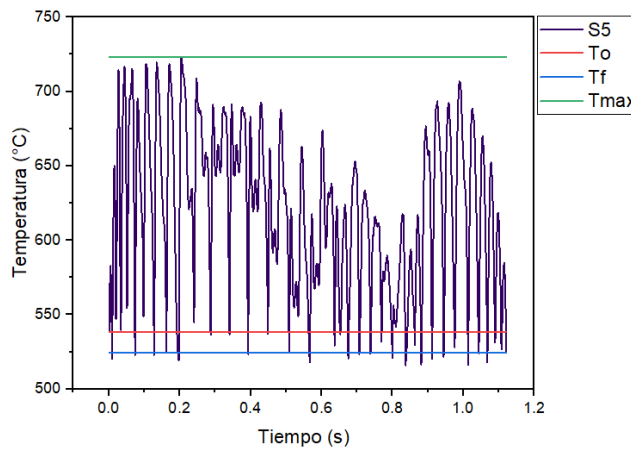


Figura 4.7: Perfil de temperatura de onda pulsada, $P=1200$ W, $V=25$ mm/s, $f=10$ Hz, $FT= 80\%$.

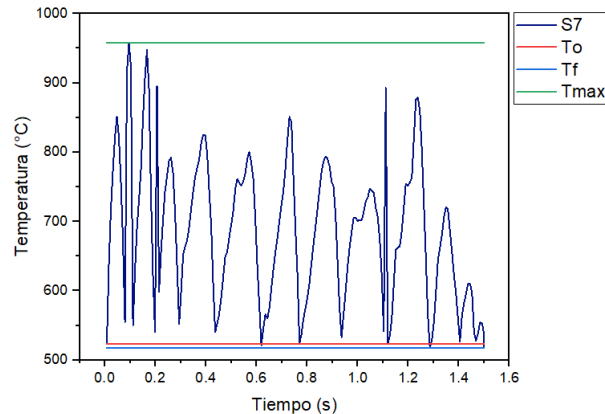


Figura 4.8: Perfil de temperatura de onda pulsada, $P=1200$ W, $V=20$ mm/s, $f=20$ Hz, $FT= 80\%$.

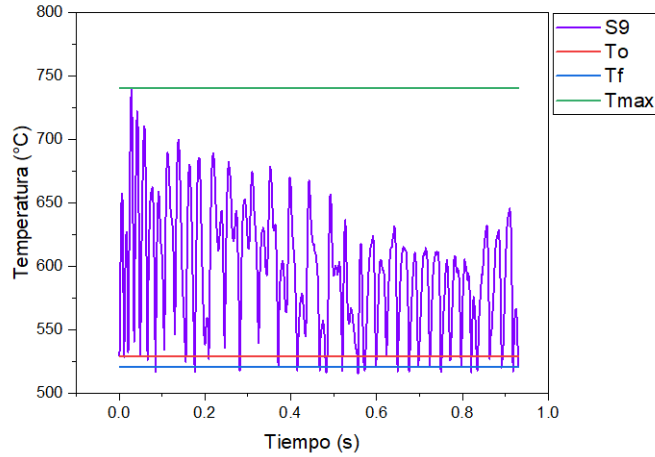


Figura 4.9: Perfil de temperatura de onda pulsada, P=1200 W, V=30 mm/s, f=20 Hz, FT= 80%.

Hay que recalcar que los revestimientos C1, C7, S5 y S9, se fabricaron con una longitud de 28 mm en comparación con los cordones C3, C5, S3 y S7, que se hicieron con una longitud de 30 mm.

4.3. Tasas de enfriamiento

Las propiedades mecánicas y la microestructura son regulados por las fases obtenidas posterior al enfriamiento de cada revestimiento. La tasa de enfriamiento (C) es la pendiente de la curva de enfriamiento y se calcula según la ecuación (4.1) [22] donde T_{max} es la temperatura máxima alcanzado de un pico y T_{min} es la temperatura mínima alcanzada de ese mismo pico.

$$C = \frac{T_{max} - T_{min}}{t(T_{min}) - t(T_{max})} \quad (4.1)$$

En la Figura 4.10 y en la Figura 4.11 se pueden observar las tendencias de enfriamiento de los 16 cordones que se fabricaron. Para obtener las tasas de enfriamiento se utilizó la ecuación (4.1), se escogieron puntos característicos de toda la muestra. Estos puntos fueron los puntos máximos y los puntos mínimos de cada pico, resultado de los perfiles de temperatura. De las tasas de enfriamiento resultantes se obtuvo un promedio por muestra y es el que se presenta en la gráfica de la Figura 4.4. También se puede observar la variación que existe durante el proceso de formación de los revestimientos y la influencia de los parámetros de control. Las tasas de enfriamiento registraron un rango entre 7800 °C/s y 18000 °C/s. La Figura 4.10 muestra la tasa de enfriamiento de los 7 revestimiento hechos por modo de onda continua. La tasa de enfriamiento es un promedio de las tasas de enfriamiento de cada pico que se muestra en el perfil de temperatura, como se mencionó en el párrafo anterior. Notemos que el revestimiento C3 y C7 poseen la tasa de enfriamiento promedio más alta en comparación con el resto de los revestimientos, es decir, en estos dos cordones, la solidificación ocurrió más rápida. Recordemos que el revestimiento C3 tiene una velocidad de 15 mm/s y el C7 una velocidad de 35 mm/s. Estas muestras están dentro de los cuatro revestimientos significativos que

estamos analizando (C1, C3, C5 y C7). También de la figura notamos que el revestimiento C4 posee la tasa de enfriamiento promedio más baja y una velocidad de 20 mm/s.

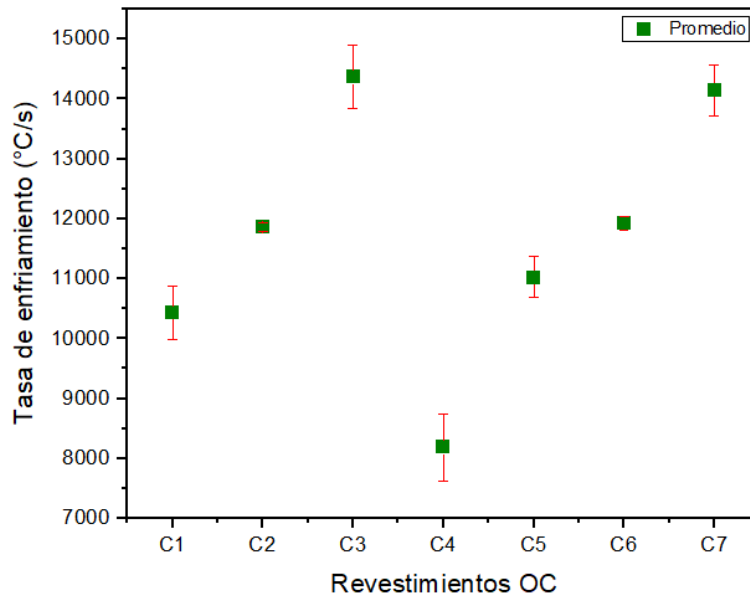


Figura 4.10: Tasa de enfriamiento promedio de los 7 revestimiento de onda continua.

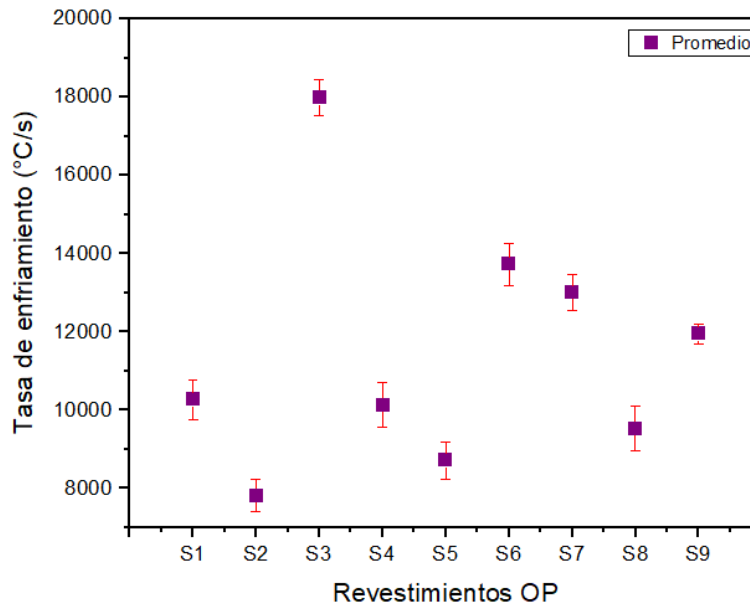


Figura 4.11: Tasa de enfriamiento promedio de los 9 revestimiento de onda pulsada.

En la gráfica de la Figura 4.11 se ve la tasa de enfriamiento de los 9 revestimiento hechos por modo de onda pulsado. Observamos que el cordón S3 tiene la tasa de enfriamiento promedio más alta en comparación con el resto de las muestras. Sabemos que el revestimiento S3 se fabricó con una velocidad de desplazamiento de 15 mm/s. Esta velocidad fue la misma para el caso C3, solo que el tipo de onda fue diferente al igual que la potencia. Como el revestimiento C3 y S3, poseen la tasa de enfriamiento más alta, podríamos pensar que en estas dos muestras existe más amorfidad que en el resto de los revestimientos. También notemos que el revestimiento S2 tiene la tasa de enfriamiento promedio más baja, y este revestimiento se realizó con una velocidad de 15 mm/s, lo que cambió fue que tiene la función de trabajo al 70% y la longitud del revestimiento es diferente, ya que el S3 tiene 30 mm y el S2 28 mm.

4.4. Análisis XRD

Después del procesamiento de datos, del análisis de los perfiles de temperatura y de las tasas de enfriamiento, se analizó la estructura de polvo metálico y de los cordones usando la técnica experimental difracción de rayos X (XRD). Por medio de esta técnica se pudo conocer que tanta amorfidad o cristalización hay en los revestimientos. Los patrones de difracción se realizaron usando micro-difracción por el método de haz paralelo (ver sección 2.2) en un rango de 20° a 90° . Las mediciones se realizaron en la mitad del ancho de los cordones con una apertura de 10 mm.

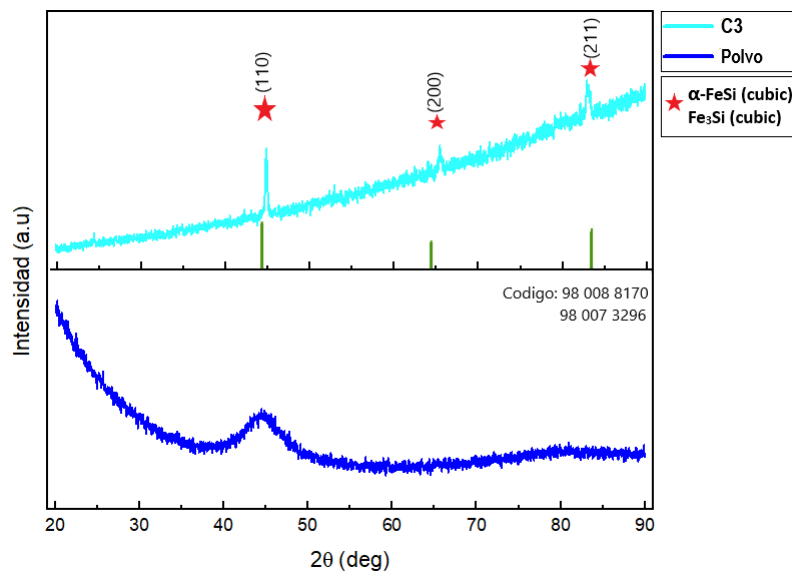


Figura 4.12: Difractograma de la muestra C3 comparada con el difractograma del polvo Kuamet 6B2, se muestran las fases cristalinas y los índices de Miller.

Gracias a que se hizo el XRD al polvo metálico, se pudieron comparar los picos en los patrones de difracción del polvo metálico con los picos de los patrones de difracción de las muestras obtenidas. En la Figura 1.2, se muestra el difractograma del polvo metálico, el espectro de color azul muestra un pico ancho, difuso y de baja intensidad, como se trata de un polvo metálico amorfo, por naturaleza le corresponde una estructura amorfa,

cúbica simple, que se muestra con la estrella negra. Los planos revelan el efecto de la entrada de energía en la cristalización de los revestimientos, donde una mayor densidad energía favorece la formación de un segundo pico cristalino asociado a la fase Fe.

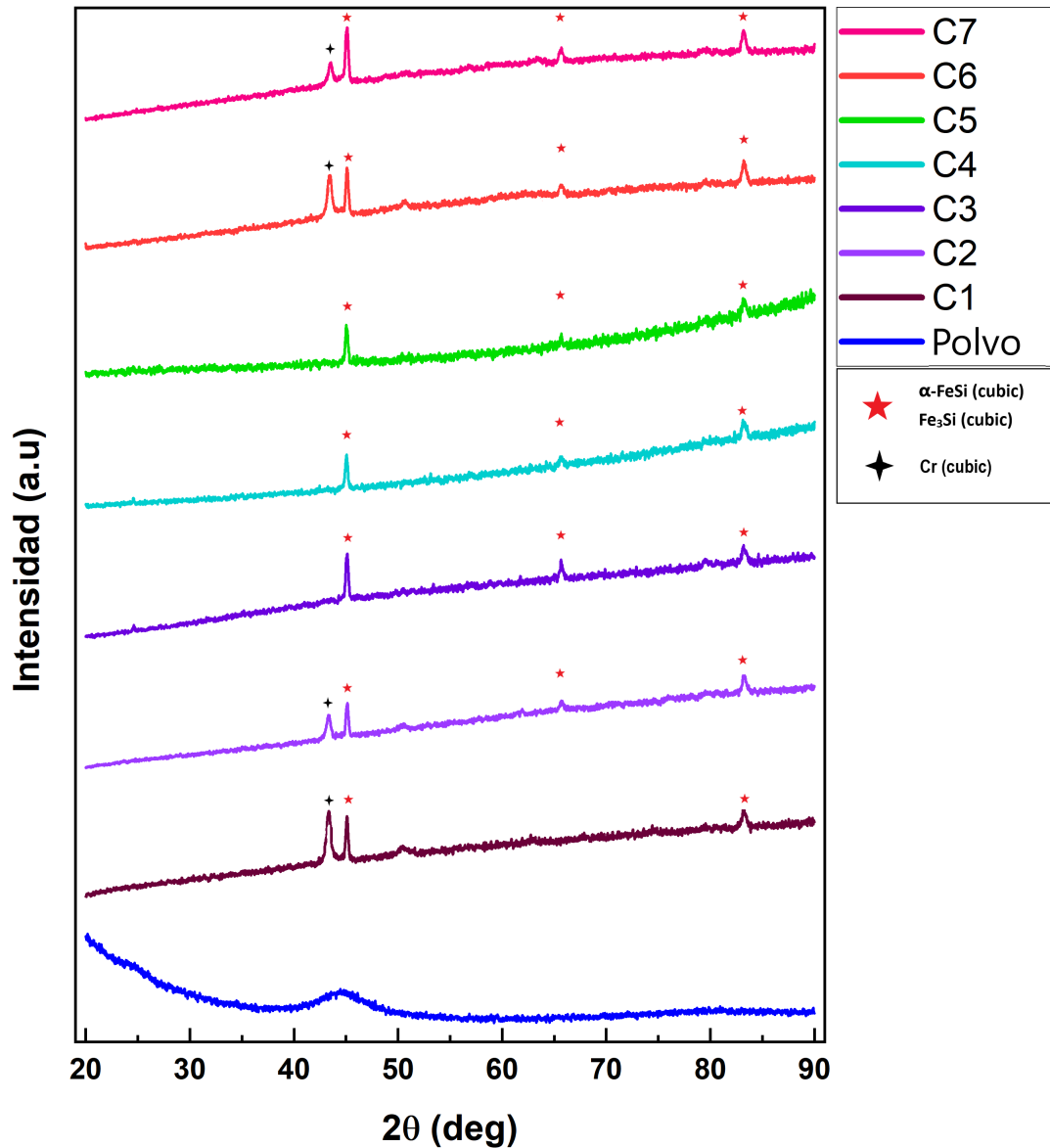


Figura 4.14: Patrones XRD: XRD del polvo metálico Kuamet 6B2 y XRD de los 7 revestimiento hechos con modo de onda continuo con diferentes números de planos.

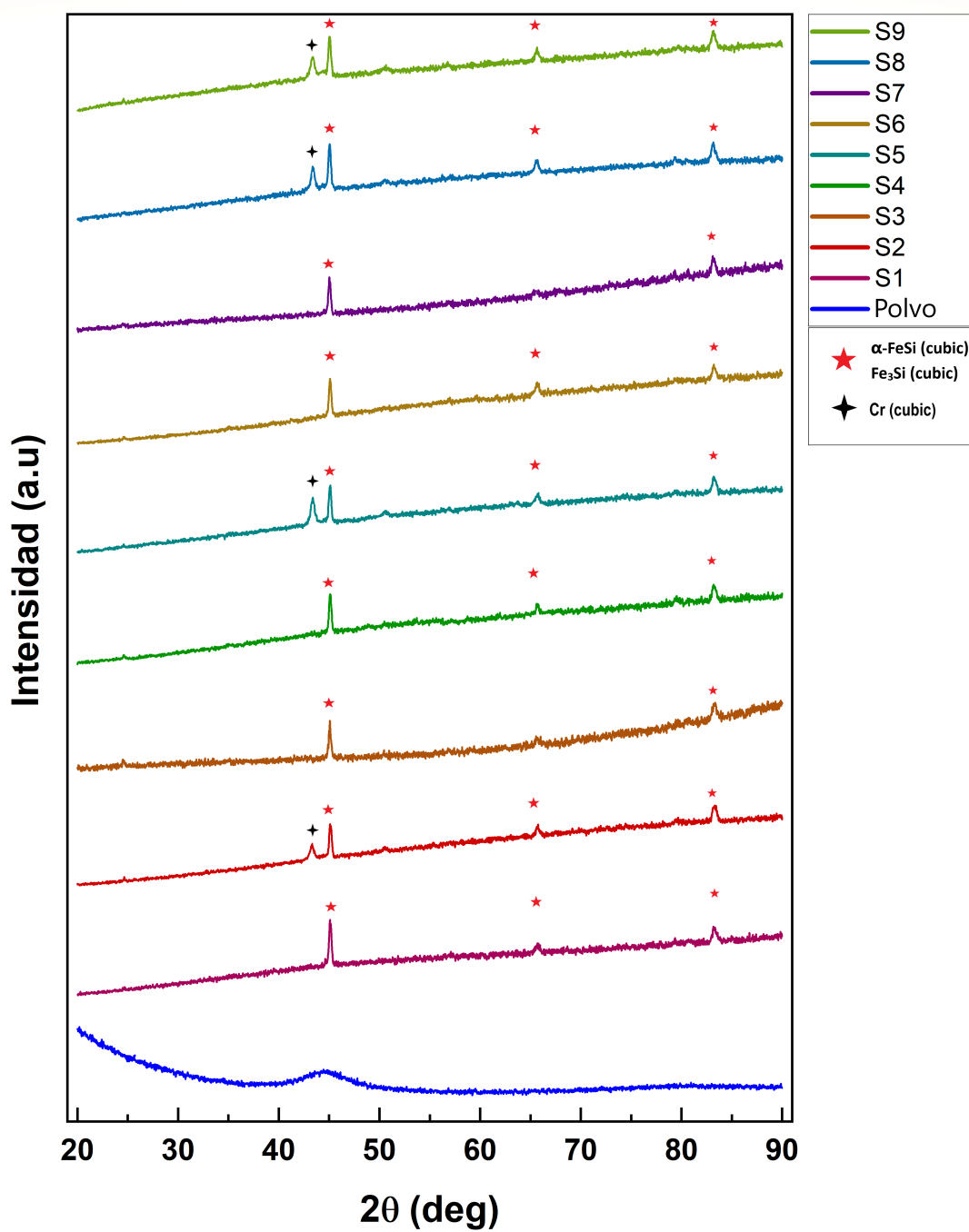


Figura 4.15: Patrones XRD: XRD del polvo metálico Kuamet 6B2 y XRD de los 9 revestimientos hechos con modo de onda pulsada con diferentes números de planos.

4.5. Optimización de los parámetros de control

En la Tabla 4.1 se hace una recapitulación de la optimización realizada a los 16 revestimientos con los parámetros importantes analizados. Además, se muestra la temperatura inicial y la temperatura final de los perfiles de temperatura de cada revestimiento, así como los promedios de las tasas de enfriamiento e información detallada de cada muestra.

Tabla 4.1: Optimización de parámetros de las 16 muestras fabricadas.

Parámetros	Muestras															
	Onda Continua							Onda Pulsada								
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
P [W]	800	900	1000	1000	1000	1000	1000	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
V [mm/s]	25	25	15	20	25	30	35	15	15	15	20	25	15	20	25	30
D [mm]	2.86	2.86	2.86	2.86	2.86	2.86	2.86	2.86	2.86	2.86	2.86	2.86	2.86	2.86	2.86	2.86
F [g/min]	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
f [Hz]	-	-	-	-	-	-	-	10	10	10	10	10	20	20	20	20
FT [%]	-	-	-	-	-	-	-	60	70	80	80	80	80	80	80	80
t [ms]	-	-	-	-	-	-	-	60	70	80	80	80	40	40	40	40
Picos	37	34	23	14	10	36	32	25	31	17	15	28	20	14	29	26
L [mm]	28	28	30	30	30	28	28	30	28	30	30	28	30	30	28	28
T_o [°C]	542	534	548	637	644	546	538	609	536	623	613	538	569	537	522	528
T_f [°C]	517	527	526	532	537	525	523	532	526	530	516	524	531	523	517	521
T_{max} [°C]	756	778	1049	898	973	781	763	980	761	858	976	723	984	814	778	740
T_{avgmax} [°C]	677	694	812	776	759	681	679	814	700	858	797	678	819	814	710	653
C [°C/s][10 ⁴]	1.04	1.18	1.43	0.82	1.10	1.19	1.41	1.79	0.78	1.01	1.02	0.87	1.37	1.30	0.95	1.19

Conclusiones

En este trabajo de tesis estudiamos el polvo metálico Kuamet 6B2 con el cual manufacturamos 16 diferentes revestimientos empleando la técnica experimental de revestimiento láser. De los múltiples parámetros de proceso involucrados en esta técnica nos centramos en analizar solo la potencia del láser, la velocidad de desplazamiento y del tipo de onda con el propósito de formar un BMG. Sin embargo, encontramos que los valores de los parámetros aquí explorados, el análisis de la estructura de nuestras muestras mediante la técnica de difracción de rayos X indica que en todos los casos la fase es cristalina y no amorfa. No obstante, de la disminución de la intensidad del pico principal, así como el número total de picos en algunos de los difractogramas obtenidos, logramos identificar una ventana operativa para la velocidad de desplazamiento entre los intervalos [15 mm/s - 20 mm/s] para los revestimientos de onda continua y entre [15 mm/s - 25 mm/s] para los revestimientos de onda pulsada en la que se podría evitar la cristalización. Por otra parte, la elección de los parámetros con los que operamos tuvo como base el poder relacionarlos con propiedades termodinámicas tales como la temperatura y la densidad, que nos permitieran identificar en la fenomenología de los procesos de enfriamiento de aleaciones metálicas, la composición y las tasas de enfriamiento que favorecerían la transición vítrea. De esta selección se desprende que la tasa de alimentación del polvo está relacionada con la densidad, la cual se mantuvo constante en todos los experimentos y que justo la potencia del láser, la velocidad de desplazamiento y el tipo de onda guardan relación con las tasas de enfriamiento, alcanzándose las tasas más altas (10^4 °C/s) en los intervalos ya mencionados en el párrafo anterior para la velocidad de desplazamiento con una potencia del láser de 1000 W para onda continua y de 1200 W para onda pulsada. En general, el plan experimental en el que la velocidad de desplazamiento y la potencia del láser cambian gradualmente y la tasa de alimentación queda fija, permitieron una reducción de los experimentos necesarios para definir la ventana de procesamiento óptima y encontrar revestimientos con menor cristalización. Esta es la contribución principal de este trabajo la cual sugiere el punto de partida para la realización de nuevos experimentos verdaderamente amorfos.

Referencias

- [1] Loffler, J. F. (2003). Review bulk metallic glasses. *Intermetallics*, **11**, 530-535.
- [2] Telford, M. (2004). The case for bulk metallic glass. *Materials today*, **7**, 36-38.
- [3] Inoue, A., Nishiyama, N. (2003). New bulk metallic glasses for applications as magnetics sensing chemical and structural materials. *Mrs Bulletin*, **32**, 651-652.
- [4] Williams, E. y Lavery, N. (2017). Laser processing of bulk metallic glass: A review. *Journal of material processing tech*, **247**, 73-91.
- [5] Inoue, A., Wang, X.M. y Zhang, W. (2008). Developments and applications of bulk metallic glasses, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **18**, 1-9.
- [6] De Oliveira, U., Ocelik, V. y De Hosson. J.Th.M. (2005). Analysis of coaxial laser cladding processing conditions. *Surface y coatings technology*, **197**, 127-136.
- [7] Li, S., Xiao, H., Liu, K. y Xiao, W. (2017). Meltpool motion, temperature variation and dendritic morphology of Inconel 718 during pulsed and continuous wave laser additive manufacturing: A comparative study. *Materials and design*, **119**, 351-360.
- [8] Ponnambalam, V., Joseph Ponn, S. y Shiflet, G.J. (2004). Fe-based bulk metallic glasses with diameter thickness larger than one centimeter. *Materials research society*, **5**, 1320-1321.
- [9] Epson Atmix Corporation. (2020). Magnetic Powder. Recuperado de https://www.atmix.co.jp/en/e_powder_magneticpowder.html.
- [10] Santos, R. (2019). Depósito de capas de aleación Fe-Si-B-Cr-C por medio de la técnica laser cladding: Propiedades estructurales y comportamiento mecánico. Autor.
- [11] Mahbooba, Z. , Thorsson, L. , Unosson, M., Skoglund, P., West, H. , Horn, T., Rock, C., Vogli, E. y Harrysson O. (2018). Additive manufacturing of an iron-based bulk metallic glass larger than the critical casting thickness. *Applied materials today*, **11**, 1-6.

- [12] Jung, H. Y., Choi, S. J., Prashanth, K. G., Stoica, M., Scudio, S., Yi, S., Kuhn, U., Kim, D. H., Kim, K. B. y Eckert, J. (2015). Fabrication of Fe-based bulk metallic glass by selective laser melting: A parameter study. *Materials and desing*, **86**, 703-705.
- [13] Zheng, B., Zhou, Y., Smugeresky, J. E. y Lavernia, E. J. (2009). Processing and behavior of Fe-based metallic glass components via laser-engineered net shaping. *Metallurgical and materials transactions*, **40**, 1235-1237.
- [14] Katakam, S., Hwang, J. Y., Paital, S., Banerjee, R., Vora, H. y Dahotre, N. B. (2013). In situ laser synthesis of Fe-based amorphous matrix composite coating on structural steel. *Metalurgical and materials transactions*, **43**, 4957-4960.
- [15] Takeuchi, K., Ishihara, C., Maed, H., Osaka, M. y Inagaki, T. Compound and tablet. My science work, European Patent.
- [16] Chen, H.S. y Polk, D.E. (1974). Mechanical properties of Ni-Fe based alloy glasses. *Journal of non-crystalline solids*, **15**, 174-178.
- [17] Li, H.X., Lu, Z.C., Wang, S. L., Wu, Y. y Lu, Z.P. (2019). Fe-based bulk metallic glasses: Glass formation, fabrication, properties and applications. *Progress in materials science*, **103**, 235-250.
- [18] Korosy, G., Tomalya, K., Janovszky, D. y Solyom, J. (2013). Evaluation of XRD analysis of amorphous alloys. *Materials science forum*, **729**, 419-423.
- [19] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda. (2011). *X-Ray Diffraction Crystallography*. Springer.
- [20] Flemings, M.C. (1974). *Solidification processing*. New York. MCGraw-Hill, 12-15, 29-31.
- [21] Beckermann, C. y Viskanta, R. (1953). Mathematical modeling of transport phenomena during alloy solidification. *Appl. Mech. Rev.*, **46**, 1-22.
- [22] Toyserkani, E., Khajepour, A. y Corbin, S. (2005). *Laser Cladding*. CRC Press LLC.
- [23] Arrizubieta, J., Lamikiz, A., Klocke, F., Martínez, S., Arntz, K. y Ukar, E. (2017). Evaluation of the relevance of melt pool dynamics in laser material deposition process modeling. *International journal of heat and mass transfer*, **115**, 84-87.
- [24] Mazzarisi, M., Campanelli, L., Angelastro, A., Palano, F. y Dassasti, M. (2020). In situ monitoring of direct laser metal deposition of a Nickel-based superalloy using infrared thermography. *The international journal of advanced manufacturing technology*, **112**, 157-173.
- [25] Schneider, M. F. (1998). *Laser Cladding With Powder*. Print Partners Ipskamp, Enschede.
- [26] Li, S. Xiao, H. Liu, K. Xiao, W., et al. (2017) Melt-pool motion, temperature variation and dendritic morphology of Inconel 718 during pulsed- and continuous-wave laser additive manufacturing: A comparative study. *Materials and Desing*, **119**, 351-360.