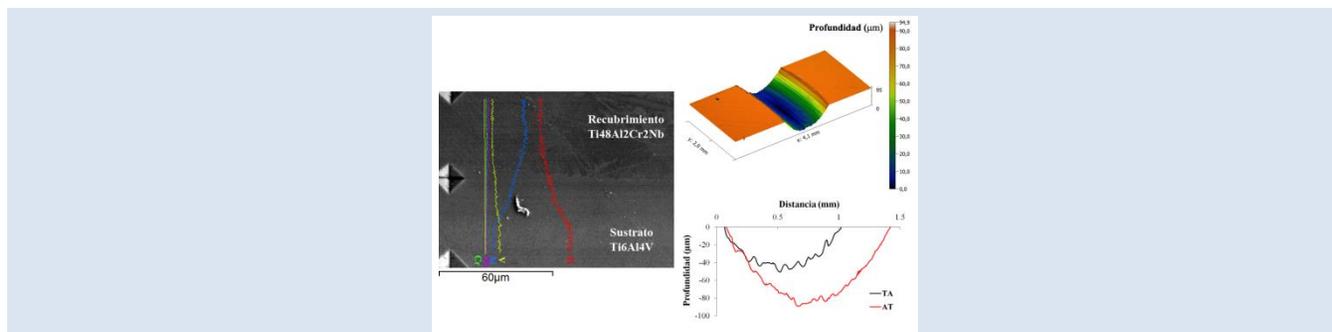


RECUBRIMIENTOS LASER CLADDING DE TiAl SOBRE Ti6Al4V: CARACTERIZACIÓN TRIBOLOGICA

Jenny C. Zambrano^{*1,2}, Bernabé Cárcel³, Juan C. Pereira^{1,4}, Vicente Amigó¹

1: Instituto de Tecnología de Materiales ITM, Universidad Politécnica de Valencia, España. 2: Centro de Investigación en Materiales (CIM), Universidad de Carabobo, Venezuela. 3: Instituto Tecnológico de Óptica, Color e Imagen AIDO, Valencia, España. 4: Centro de Investigaciones en Mecánica (CIMEC), Universidad de Carabobo, Venezuela.

*e-mail: jzambran@uc.edu.ve



RESUMEN

El Ti6Al4V ha demostrado ser una importante aleación de ingeniería debido a sus buenas propiedades tales como la excelente relación resistencia/peso, alta resistencia a la corrosión y biocompatibilidad. Sin embargo, la aleación es propensa a la degradación mecánica en aplicaciones que implican desgaste por deslizamiento o abrasión. Con la finalidad de mejorar su resistencia al desgaste, se ha desarrollado recubrimientos por laser cladding coaxial sobre láminas de Ti6Al4V, con una aleación de titanio aluminio Ti48Al2Cr2Nb. Para la realización de los recubrimientos se optimizaron diferentes parámetros de proceso, tales como potencia, velocidad de pasada, caudal de polvo suministrado y temperatura de calentamiento del sustrato. Se determinó la microestructura de los recubrimientos obtenidos mediante microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX). Por otro lado se obtuvieron propiedades tribológicas mediante ensayos de desgaste utilizando un tribómetro en configuración del tipo bola sobre disco, con bola de Al_2O_3 , velocidad de 0.1 m/s, carga de 10 N, a temperaturas de ensayo de 24 °C y 500 °C. La topografía 3D de la huella de desgaste fue obtenida con un perfilómetro inductivo de contacto, a partir de ella el volumen removido y la tasa de desgaste. La microestructura de los recubrimientos se compone de fases γ -TiAl y α_2 -Ti₃Al. En los ensayos de desgaste a temperatura ambiente los resultados muestran una tasa de desgaste menor por parte de los recubrimientos comparados con el sustrato. A elevada temperatura los recubrimientos presentan un mayor coeficiente de fricción, y además, se obtiene una mayor tasa de desgaste cuando se compara con el sustrato. Los recubrimientos presentan buena adherencia en general, observándose que la presencia de grietas influye en la resistencia al desgaste a elevadas temperaturas, así como en los diferentes mecanismos de desgaste observados.

Palabras Claves: desgaste; Ti6Al4V; Ti48Al2Cr2Nb; laser cladding.

TiAl LASER CLADDING COATINGS ON Ti6Al4V: TRIBOLOGICAL CHARACTERIZATION

ABSTRACT

The Ti6Al4V has proven an important engineering alloy due to its good properties such as the excellent strength, weight ratio, high corrosion resistance and biocompatibility. However, the alloy is susceptible to mechanical degradation in applications involving sliding wear or abrasion. In order to improve wear resistance has been deposited by laser cladding on Ti6Al4V alloy a titanium-aluminum intermetallic alloy. For the realization of coatings different process parameters, such as laser power, scanning speed, powder feeding rate and the preheating temperature were optimized. The microstructure of the coatings was evaluated using optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Furthermore tribological properties were obtained, using a ball on disk tribometer, with Al_2O_3 ball, constant speed of 0.1 m/s, 10 N load at temperature 24 °C and 500 °C. We evaluated 3D surface topography obtained by the wear scar with an inductive contact profilometer and calculating from it the volume removed and the wear rate. The microstructure of the coatings consists of γ -TiAl phase and α_2 -Ti₃Al. The wear test results at room temperature show a lower wear rate for the coatings compared to the substrate. At high temperature the coatings have a higher friction coefficient and a higher rate of wear is obtained when compared with the substrate. The coatings have good metallurgical bond, although the presence of cracks and the different wear mechanisms have an influence on the wear resistance at elevated temperatures.

Keywords: wear; Ti6Al4V; Ti48Al2Cr2Nb; laser cladding.

1. INTRODUCCIÓN

El titanio y sus aleaciones son materiales muy utilizados en la industria aeronáutica y biomédica, debido a su excelente combinación de propiedades, entre ellas baja densidad comparada con los aceros, alta resistencia específica, alta resistencia a la corrosión, estabilidad a elevadas temperaturas y conocida biocompatibilidad, que le dan la posibilidad de ser utilizado en muchos campos de aplicación. La aleación de estudio es la Ti6Al4V, la cual es una de las aleaciones más utilizadas en alrededor del 50% de las aplicaciones del titanio, fue una de las primeras en desarrollarse y actualmente es la más estudiada. Este tipo de aleación posee menor peso que algunos aceros de baja resistencia utilizados en la industria aeroespacial, así como mejor resistencia a la corrosión que algunas aleaciones de aluminio [1,2].

Por otro lado, esta aleación posee una temperatura máxima de trabajo de 300 °C, siendo la temperatura más alta a la que se puede utilizar una aleación de titanio hoy en día de alrededor de 600 °C, conociéndose que dicha temperatura de trabajo se puede incrementar modificando la superficie con un adecuado enfriamiento, con recubrimientos o con tratamientos termoquímicos [2,3]. Sin embargo, la aleación es propensa a degradación mecánica en aplicaciones que implican desgaste por deslizamiento o abrasión; debido a que posee un alto coeficiente de fricción y baja dureza, lo cual limita su aplicación [4-7].

El procesado con haz láser debido a su alta coherencia y direccionalidad es ampliamente utilizado en modificación superficial de metales, por lo que las desventajas que presentan las aleaciones de titanio pueden ser compensadas con tratamientos de modificación superficial por láser en piezas deterioradas en servicio, además de tener control dimensional y acceso a dimensiones de piezas complejas [8-12]. Siendo el láser cladding un proceso que puede ser descrito como la adición de un material en capas sobre la superficie de un sustrato, empleando la energía de un potente haz láser y teniendo una amplia ventana de parámetros a utilizar, entre ellos: potencia (W), velocidad de pasada (mm/min) y caudal de alimentación de polvo (g/min), considerando que se requiere un recubrimiento con buena unión metalúrgica, denso, con buen espesor y sin grietas, la modificación superficial de las piezas de titanio puede ampliar su

ámbito de aplicación [13].

Debido a sus atractivas propiedades, los aluminuros de titanio son especialmente considerados para aplicaciones a alta temperatura en la industria aeroespacial y automotriz. Estas propiedades incluyen baja densidad ($3.9 - 4.1 \text{ g/cm}^3$), alta resistencia a la fluencia específica, alta rigidez y buena resistencia a la oxidación. Particularmente entre los 600°C y 800°C, su resistencia específica es superior a la de las aleaciones de titanio e igual a la de las superaleaciones base níquel [2, 14, 15]. Sin embargo poseen una limitada ductilidad y tenacidad a temperatura ambiente, así como baja capacidad de deformación a alta temperatura, lo cual disminuye su campo de aplicación [2, 14] y promueve numerosos intentos de obtener un tamaño de grano fino para mejorar dichas propiedades. En este trabajo se ha evaluado el comportamiento a desgaste y la fricción a alta temperatura en aire estático a 500 °C y a temperatura ambiente en recubrimientos láser de Ti48Al2Cr2Nb sobre Ti6Al4V, así como del sustrato.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó polvo prealeado atomizado por gas de Ti48Al2Cr2Nb (% at) suministrado por TLS Technik con tamaño de partículas de 100-200 μm y morfología esferoidal, como puede verse en la figura 1, el cual se proyecta sobre un sustrato de Ti6Al4V (% peso) en láminas de 4 mm de espesor. Se ha obtenido recubrimientos de 50x50 mm^2 usando un sistema de láser cladding Nd: YAG (longitud de onda 1064 nm) marca TRUMPH modelo HL1006D con una potencia máxima de 1 kW, de modo continuo. Para este estudio el diámetro del haz (D) focalizado en la lámina es de 2 mm, las muestras fueron colocadas a 8 mm de la boquilla, el sistema de movimiento consiste en cuatro ejes XYZC dirigidos por un CNC digital Siemens, con una superposición de cordones de 40%, el gas de protección utilizado es Helio y se ha calentado el sustrato antes y durante el proceso a 350°C.

Los recubrimientos fueron preparados metalográficamente mediante corte transversal, desbastes, pulido y ataque químico con reactivo Kroll (92% agua, 2% HNO_3 y 6% HF), para su análisis se utilizó un microscopio óptico Nikon LV100 y un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM6300 con detector de rayos X Oxford

Instruments para efectuar microanálisis por espectroscopía de energía dispersiva (EDS) para la cuantificación de composición química. Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron un difractor Philips X'pert utilizando radiación monocromática de Cu K α ($\lambda = 0.15406$ nm) y se analizaron mediante el programa X'Pert Plus (PANalytical).

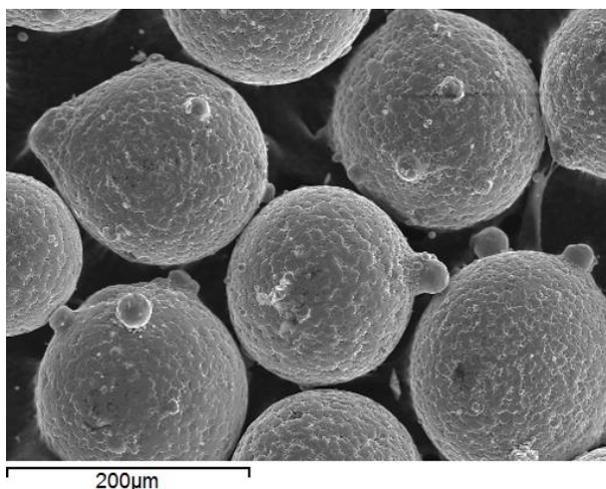


Figura 1. Detalle de la morfología del polvo Ti48Al2Cr2Nb (MEB, 20 kV).

Los ensayos de desgaste se realizaron en un tribómetro MICROTTEST MT2/60/SCM/T, en configuración de bola sobre disco en muestras de 15x15 mm con rugosidad superficial Ra = 0.15±0.06 μ m obtenida con desbaste de papel abrasivo de SiC grano 500. Las bolas utilizadas son de Al₂O₃, 99.7% de pureza, grado 25 (5 mm de diámetro, 0.05 μ m Ra y dureza 2400 HV) fabricadas por Precision Ball & Gauge Co. Se efectuaron tres ensayos por condición con una longitud de deslizamiento de 500 m, velocidad 0.1 m/s, carga de 10 N a temperatura ambiente (24 °C) y a alta temperatura 500 °C, en aire estático con un radio de huella de 5mm. Las huellas del perfil de desgaste se obtuvieron con un perfilómetro inductivo de contacto (rango 2.5 mm) marca Taylor Hobson Talysurf 50, para obtener la topografía 3D de la huella de desgaste. Estos datos se utilizaron para determinar el área de desgaste y volumen removido como media de cuatro mediciones en dos de las muestras ensayadas a desgaste. La tasa de desgaste se obtuvo a través de la ecuación:

$$K = V / (w \cdot x) \tag{1}$$

Donde K es la tasa de desgaste, (mm³/(N· m)); V el volumen removido (mm³), w la carga aplicada (N) y x la distancia de deslizamiento (m).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización microestructural de los recubrimientos

Los parámetros optimizados en estudios anteriores para la ejecución de recubrimientos, que se consideren con características geométricas aceptables se han efectuado con temperatura de calentamiento del sustrato de 350 °C y corresponden a energías específicas del láser que varían desde 46.67 hasta 180 J/mm² respectivamente, como puede verse en la tabla 1. Cárcel *et al.* [16] han utilizado algunos de estos parámetros obteniendo velocidades de solidificación y enfriamiento distintas.

Tabla 1. Parámetros del plaqueado láser empleado.

Recubrimientos	P (W)	V (mm/min)	Q (g/min)	E (J/mm ²)
R01	700	450	2	46.67
R02	700	300	2	70
R03	800	300	2	80
R04	900	300	2	90
R05	600	100	1	180

Como puede observarse en las micrografías a 50X de la figura 2, los recubrimientos son densos, con buena adherencia al sustrato y mínima zona de dilución, con una microestructura formada por dos fases, identificadas por diversos autores [14,17,18] como γ -TiAl (fase oscura) y α_2 -Ti₃Al (fase clara). Se observan grietas superficiales en algunas zonas de los recubrimientos, originadas por los cambios bruscos de temperatura al producirse la solidificación del polvo fundido sobre el sustrato, a pesar de calentar la placa durante el proceso. La microestructura obtenida depende de las velocidades de solidificación y de enfriamiento de los recubrimientos y estas a su vez, dependerán de diversos parámetros; algunos autores han encontrado una relación que señala que a mayor velocidad de pasada del láser mayor será la velocidad de enfriamiento cuando se trabaja a la misma potencia [16], lo cual nos servirá para

verificar la microestructura obtenida para los recubrimientos R01 y R02. Para el recubrimiento R01 se observa regiones dendríticas e interdendríticas de γ -TiAl y α_2 -Ti₃Al, con mayor cantidad de fase α_2 , esto pudiese ser atribuido a la alta velocidad de solidificación y enfriamiento, que producen microestructuras fuera del equilibrio como α_2 en forma de dendritas o lamelas muy finas [14,18], en la figura 3a puede verse con detalle la microestructura teniendo un espaciado entre brazos dendríticos primarios de $\sim 2\mu\text{m}$. El recubrimiento R02 presenta una microestructura lamelar gruesa que corresponde a una velocidad de enfriamiento menor, a través de MEB puede verse en la figura 3b el ancho de las lamelas de $\sim 10\mu\text{m}$ [17, 18]. Es importante recordar que la solidificación y

enfriamiento son rápidos, debido al procesado láser y pueden producirse fases fuera del equilibrio. Si se comparan R02, R03 y R04 los cuales se obtienen con la misma velocidad de pasada y distinta potencia, se tiene que con la mayor potencia 900 W y mayor energía específica del láser la microestructura corresponde a un enfriamiento muy rápido, donde en la figura 3c puede diferenciarse las lamelas muy finas entrelazadas. El recubrimiento R05 no puede compararse directamente con el resto, debido a que para su realización se utilizaron valores bajos de velocidad y potencia con la finalidad de obtener la menor cantidad de grietas y defectos superficiales, como puede verse en la figura 2e se tiene una microestructura lamelar fina.

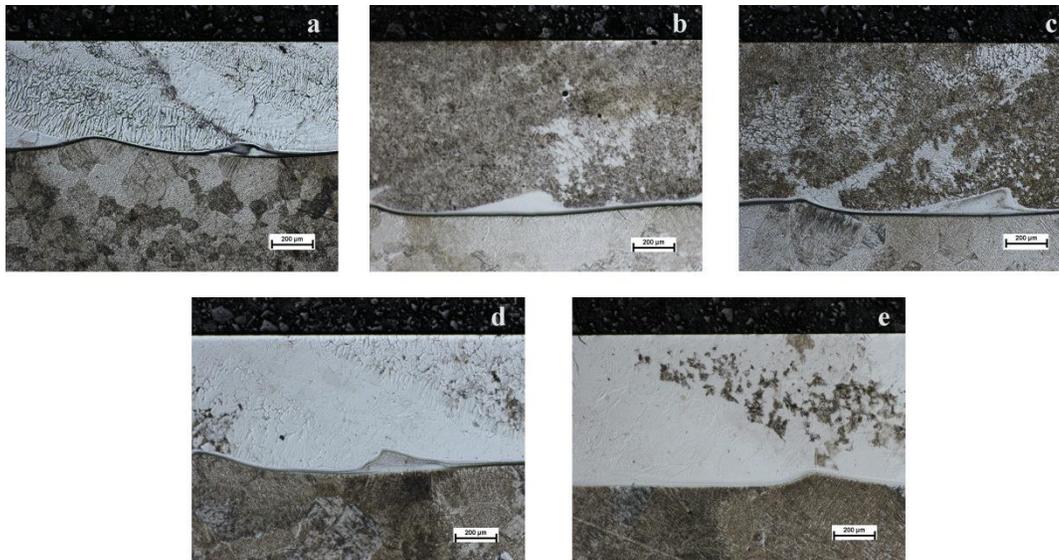


Figura 2. Micrografías obtenidas por microscopía óptica de los recubrimientos efectuados rectificadas: a) R01, b) R02, c) R03, d) R04 y e) R05.

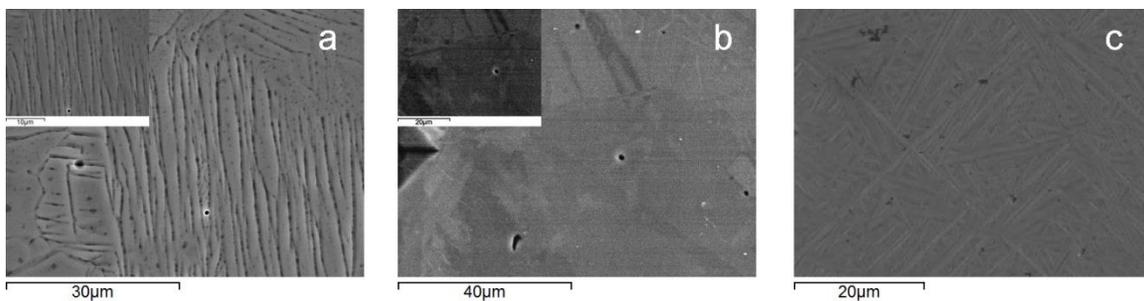


Figura 3. Micrografías obtenidas en zonas cercanas a la superficie del recubrimiento por microscopía electrónica de barrido: a) Recubrimiento R01 donde se observa el detalle a mayor aumento de las lamelas y su espaciado, b) Recubrimiento R02 donde se observan las lamelas gruesas y una ampliación donde se verifica su ancho y c) Recubrimiento R04 donde se aprecian las lamelas finas entrecruzadas.

La figura 4 presenta los difractogramas del polvo Ti48Al2Cr2Nb y de los recubrimientos, donde pueden identificarse las fases presentes γ -TiAl y α_2 -Ti₃Al, observándose para el polvo igual proporción de las dos fases, para los recubrimientos R02 y R03 mayor intensidad de picos correspondientes a la fase γ -TiAl (fase oscura) y para los recubrimientos R01, R04 y R05 mayor intensidad de picos correspondientes a la fase α_2 -Ti₃Al (fase clara), correspondiendo con lo observado a través de microscopía óptica, en cuanto a proporción de las fases.

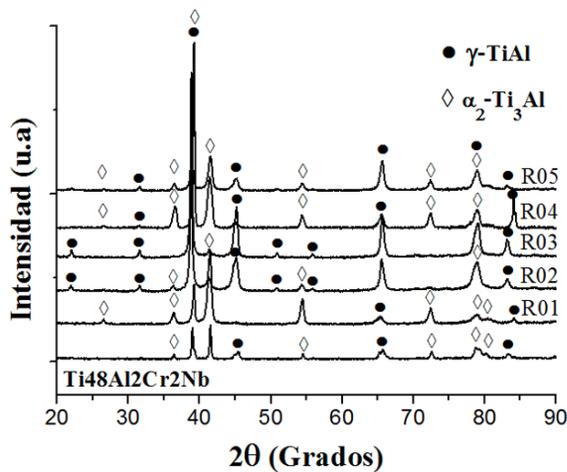


Figura 4. Patrones de difracción de rayos X del Polvo Ti48Al2Cr2Nb y de los recubrimientos R01, R02, R03, R04 y R05.

3.2 Comportamiento tribológico del sustrato y los recubrimientos

3.2.1 Coeficiente de fricción

La figura 5 muestra los cambios en el coeficiente de fricción del sustrato y los recubrimientos, en función de la distancia de deslizamiento, donde se observa claramente el estado estacionario, haciendo posible obtener el coeficiente de fricción; durante este estado se presenta un mayor rango de valores a temperatura ambiente que a elevada temperatura. Para el sustrato se tiene un coeficiente de fricción que va de 0.40 a 0.50 a temperatura ambiente y luego disminuye hasta 0.45 a elevada temperatura, lo cual coincide con la información reportada por otros autores [4, 6, 7 y 21], con respecto a los recubrimientos, se encuentran coeficiente de rozamiento, a temperatura ambiente, entre 0.70 y 1.00, lo cual se puede comparar con valores reportados [19-25] y se observa una disminución a

elevada temperatura. Puede verse en el trabajo efectuado por Cheng *et al* [23] para una aleación Ti46Al2Cr2Nb que el coeficiente de fricción disminuye cuando este tipo de aleaciones se ensayan a desgaste hasta una temperatura de 600°C y luego a partir de allí se aprecia un aumento, lo cual relacionan directamente con la composición de la superficie desgastada, que cambia los mecanismos de desgaste observados. El sustrato presenta menor coeficiente de fricción que los recubrimientos, a temperatura ambiente, luego a elevada temperatura se observa una disminución del coeficiente de fricción de los recubrimientos, pero no es suficiente para mejorar el comportamiento antifricción de la superficie recubierta.

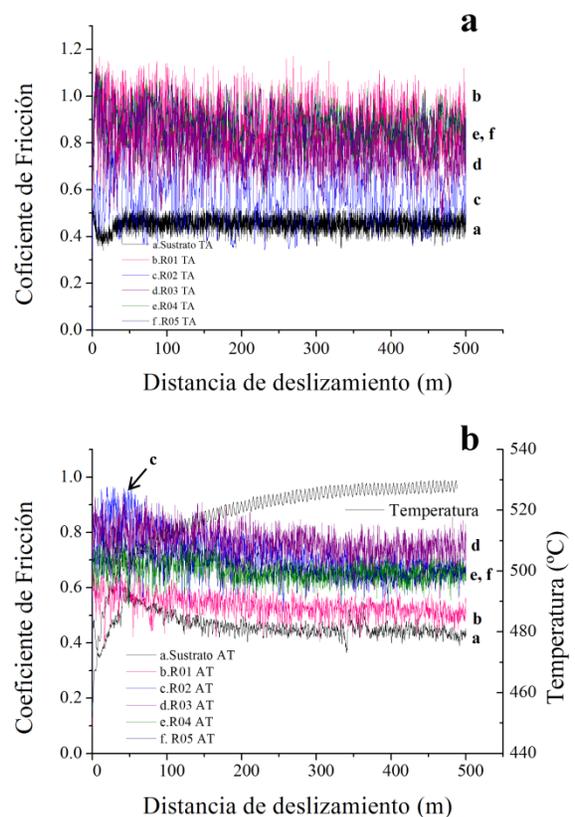


Figura 5. Coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento del sustrato y los recubrimientos: a) Temperatura Ambiente (TA) y b) Alta temperatura (AT).

3.2.2 Mecanismos de desgaste observados mediante análisis de huellas obtenidas:

La observación a través de MEB de las huellas de desgaste muestra la superficie de la pista de desgaste caracterizada por valles y surcos paralelos, que

siguen la dirección del deslizamiento dejada por la bola, lo cual se espera debido a que la dureza de la bola es superior a la del recubrimiento y sustrato.

A temperatura ambiente, se tiene para el sustrato que la morfología observada sugiere un mecanismo de desgaste abrasivo severo con marcada deformación plástica (figura 6a), desprendimientos por adhesión y surcos profundos, la bola penetra el recubrimiento produciendo microcortes y arado, debido a la baja dureza del sustrato, lo cual ha sido reportado por varios autores para el Ti6Al4V [4-7]. Por otro lado se observa, para los recubrimientos a temperatura ambiente, abrasión pura sin modificación superficial profunda (figura 6b), se observa también menos surcos, correspondiendo

esto a la mejora que proporciona el recubrimiento, debido a que la dureza del recubrimiento es superior a la del sustrato (600 HV del intermetálico frente a 320 HV del sustrato) y por tener menor área de contacto, se espera menor tasa de desgaste.

A temperatura ambiente se observa el perfil 3D de las huellas, mostrando que la huella del sustrato es más profunda que la del recubrimiento R01, lo cual se cumple para todos los recubrimientos, por lo que es de esperar una menor tasa de desgaste por parte de los mismos (fig. 6c y 6d), puede observarse también la deformación plástica del sustrato. Debe resaltarse que todos los recubrimientos presentan similar comportamiento a temperatura ambiente, por lo que se decide presentar solo el R01 en la figura 6.

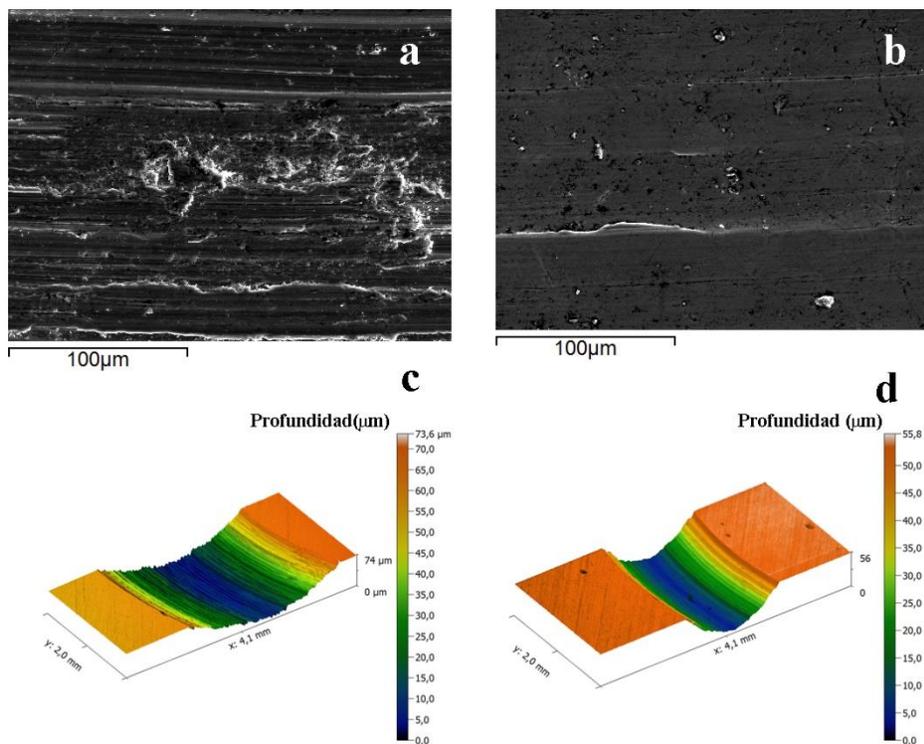


Figura 6. Huellas de desgaste a temperatura ambiente. a) Huella del sustrato observada a través de MEB. b) Huella del R01 observada a través de MEB. c) Perfil 3D de huella del sustrato. d) Perfil 3D de huella de R01.

A elevada temperatura, se tiene para el sustrato desgaste abrasivo severo con deformación plástica y adhesión de partículas de óxidos formadas durante el ensayo (Fig. 7a). Para el recubrimiento R04 (similar comportamiento para R01) se tiene que el desgaste predominantemente es abrasivo con mayor arado que el observado a temperatura ambiente y poca deformación plástica (fig. 7b); Se tiene para el recubrimiento R03 (al igual que para R2) poca

abrasión, poca deformación plástica y adhesión de partículas de óxidos (Fig. 7c). Y para el recubrimiento R05 gran deformación plástica, abrasión y también adhesión (Fig. 7d), estos mecanismos así como la microestructura inicial influyen en la tasa de desgaste. En las figuras 7a, 7c y 7d puede verificarse la presencia de óxidos por medio de los espectros obtenidos por EDS a través de MEB. A elevadas temperaturas, se observa

similar profundidad de huella en el sustrato y recubrimientos, distinguiéndose a su vez la

deformación plástica en R05 y sustrato, observada en las figuras 8d y 8a respectivamente.

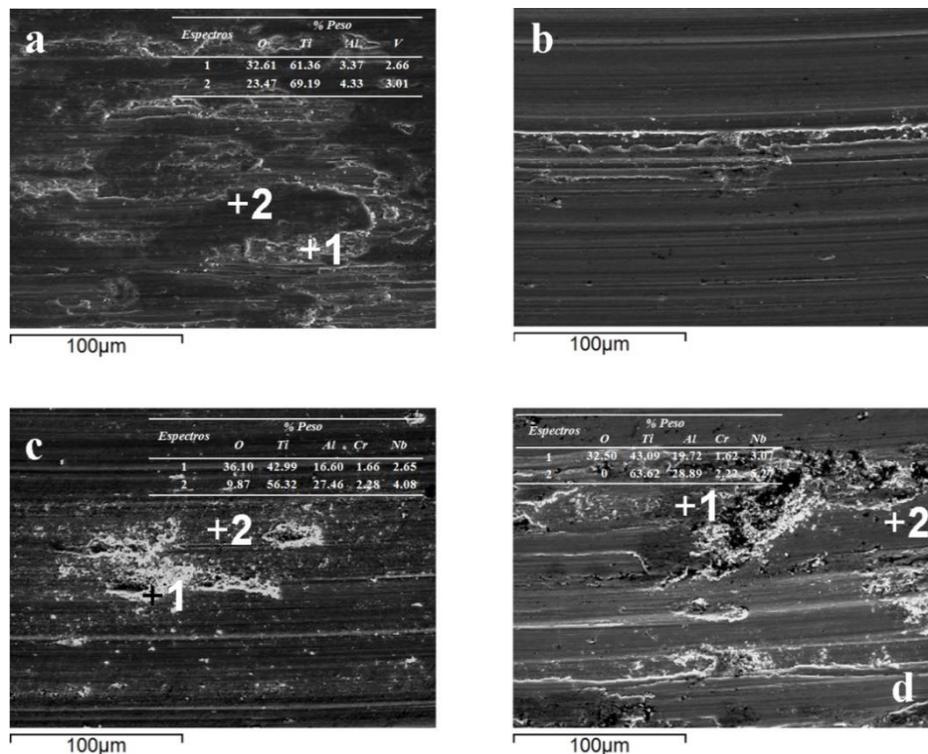


Figura 7. Huellas de desgaste a alta temperatura observadas en MEB. a) Huella del sustrato b) Huella del recubrimiento R04. c) Huella del recubrimiento R03. d) Huella del recubrimiento R05.

3.2.3 Tasa de desgaste a temperatura ambiente y alta temperatura:

A temperatura ambiente se observa una mayor tasa de desgaste para el sustrato al compararlo con los recubrimientos, presentando el recubrimiento R02 la menor tasa de desgaste. Lo que significa que el sustrato presenta un mayor volumen removido debido a la abrasión y en este caso puede atribuirse principalmente a que presenta menor dureza que los recubrimientos. El sustrato disminuye su tasa de desgaste a elevadas temperatura, debido a la formación de una capa de óxido compacta y delgada, con buena tenacidad, verificada por Liu *et al.* [7], que en este caso se deforma plásticamente y contribuye a mejorar el comportamiento a desgaste.

Para los recubrimientos a elevadas temperaturas se observa que la tasa de desgaste es superior a la del sustrato, tal como se observa en la figura 9, lo cual no se esperaba, pero se atribuye a que la temperatura alcanzada durante el ensayo puede promover la

presencia de óxidos en una capa no compacta que se desintegra y las partículas desprendidas actúan como un tercer cuerpo, que contribuyen a agravar el desgaste abrasivo, lo cual hace que no se mejore la resistencia al desgaste. Diversos autores han estudiado el comportamiento al desgaste de aleaciones base TiAl con adición de aleantes tales como el Nb, Si, TiC o TiB₂, así como su comportamiento a distintas temperaturas, entre 600 y 800 °C, concluyendo que ésta varía según la temperatura [19-24]; por lo que al haber realizado los ensayos a temperatura algo inferiores puede que la oxidación de la capa desgastada no contribuya al aumento de la resistencia al desgaste, lo que unido a los posibles defectos internos de los recubrimientos proporcione una tasa de desgaste superior a la del sustrato. Otros autores han evaluado el comportamiento al realizar el ensayo de desgaste con diferentes contramateriales [25], comprobando que la presencia de grietas en los recubrimientos disminuye la resistencia al desgaste en el Ti48Al2Cr2Nb [21].

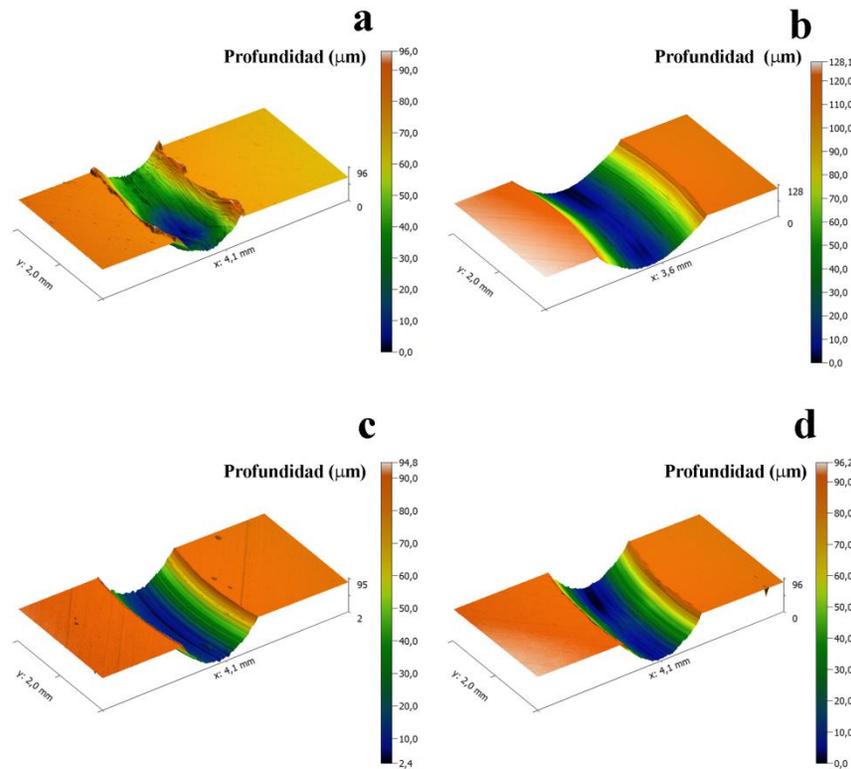


Figura 8. Perfiles 3D de huellas de desgaste a elevada temperatura. a) Perfil 3D de huella del sustrato b) Perfil 3D de huella del recubrimiento R04. c) Perfil 3D de huella del recubrimiento R03. d) Perfil 3D de huella del recubrimiento R05.

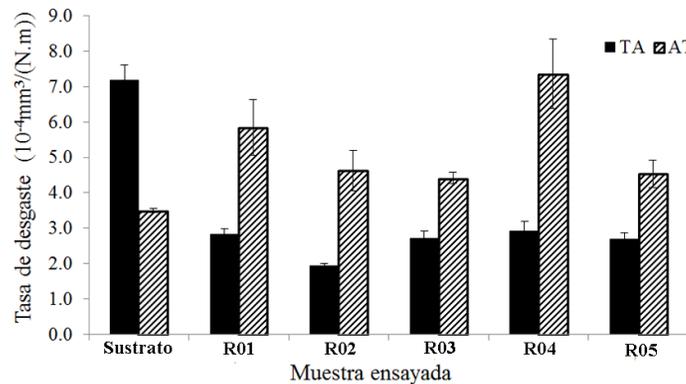


Figura 9. Tasa de desgaste de sustrato y recubrimientos a temperatura ambiente (TA) y a alta temperatura (AT).

4. CONCLUSIONES

Se ha obtenido recubrimientos de Ti48Al2Cr2Nb sobre láminas de Ti6Al4V a través del proceso láser cladding, aunque ha sido necesario el calentamiento del sustrato antes y durante el proceso, minimizando así la aparición de grietas. No obstante, se obtienen características geométricas y de adherencia aceptables.

La microestructura obtenida está compuesta por lamelas de fase γ -TiAl y α_2 -Ti₃Al, que varían desde fina a gruesa, confirmándose a través de análisis por DRX. Dicha microestructura depende de las velocidades de solidificación y enfriamiento influenciadas por los parámetros del proceso.

A temperatura ambiente, tal como se esperaba, se observa que la resistencia al desgaste se mejora con el recubrimiento, obteniéndose una menor tasa de

desgaste, alrededor de 3 veces, y un tipo de desgaste abrasivo con menores efectos sobre la superficie.

A elevada temperatura, el sustrato presenta desgaste abrasivo y predomina la deformación plástica de la capa de óxido estable y compacta de TiO₂ formada durante el ensayo, lo cual contribuye a observar una disminución en su tasa de desgaste. Los recubrimientos presentan desgaste abrasivo con presencia de microcortes y arado de la superficie durante el ensayo, la capa de óxido formada por Al₂O₃, no es estable y su desprendimiento actúa como tercer cuerpo aumentando la abrasión y disminuyendo por ello la resistencia al desgaste.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero del Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España a través del proyecto de investigación MAT2011-28492-C03 y a la Generalitat Valenciana a través del apoyo ACOMP/2014/151. Se agradece además al Dr. José Luis Jordá del Instituto de Tecnología Química de la UPV, por los análisis de difracción de rayos X realizados.

6. REFERENCIAS

- [1]. Zhang Kun, The Microstructure and properties of hiped powder Ti alloys, Tesis Ph.D. Birmingham (Reino Unido): Universidad de Birmingham, 2009.
- [2]. Leyens C. and Peters M. Titanium and Titanium Alloys, fundamentals and applications, Weinheim (Alemania), WILEY-VCH, 2003, Cap 1 y Cap 14.
- [3]. Zhecheva A., Sha W., Malinov S., Long A., Surf. Coat Tech. 2005; 200: 2192– 2207.
- [4]. Huang C., Zhang Y., Vilar R., Shen J., Materials and Design. 2012; 41: 338-343.
- [5]. Jiang P., He X.L., Li X.X., Yu L.G., Wang H.M., Surf. Coat. Tech. 2000; 130: 24- 28.
- [6]. Ren B., Miao Q., Liang W., Yao Z., Zhang P., Surf. Coat. Tech. 2013; 228: S206- S209.
- [7]. Liu X.B., Meng X. J., Liu H.Q., Shi G.L., Wu S.H., Sun C.F., Wang M.D., Qi L.H., Materials and Design. 2014; 55: 404-409.
- [8]. Utu D., Marginean G., Pogan, Brandl W., Serban V. Surf. Coat. Tech. 2007; 201: 6387- 6391.
- [9]. Meng Q., Geng L., Ni D., Materials letters. 2005; 59: 2774 - 2777.
- [10]. Vreeling J., Ocelik V., De Hosson J. Acta Materialia. 2002; 50: 4913–4924.
- [11]. Sun R., Yang D., Guo L., Dong S., Surf. Coat. Tech. 2001; 135: 307-312.
- [12]. Tian Y., Chen C., Li S., Huo Q., Applied Surface Science. 2005; 242: 177-184.
- [13]. De Oliveira U, Ocelik V, De Hosson J., Surf. Coat. Tech. 2005; 197, 127-136.
- [14]. Huang Y, Wang Y, Fan H, Shen J, Intermetallics. 2012; 31: 202-207.
- [15]. Lagos M., Agote I, Intermetallics. 2013; 36: 51-56.
- [16]. Cárcel B. Serrano A., Zambrano J., Amigó V. Cárcel A., Physics Procedia. 2014; 56: 284 – 293.
- [17]. Dey S., Hazotte A., Bouzy E. Intermetallics. 2009; 17:1052-1064.
- [18]. Abboud J., West D., Journal of materials science. 1992; 27: 4201-4207.
- [19]. Xiaoping L., Peilin G., Kai Y., Zhenxia W., Zhiyong H., Rare Metal Materials and Engineering. 2011; 40(11): 1891-1896.
- [20]. Li Y., Xie F., Wu X., Li X., Applied Surface Science. 2013; 287: 30-36.
- [21]. Li J., Chen C., Squartini T., He Q., Applied Surface Science. 2010; 257: 1550-1555.
- [22]. Cheng J., Yu Y., Fu L., Li F., Qiao Z., Li J., Yang J., Liu W. Tribology International. 2013; 62: 91-99.
- [23]. Cheng J., Yang J., Zhang X., Zhong H, Ma J., Li F., Fu L., Bi Q., Li J., Liu W., Intermetallics. 2012; 31: 120-126.
- [24]. Gialanella S., Straffelini G., Metallurgical and Materials Transactions A. 1998; 30A: 1999-2019.
- [25]. Li C., Xia J., Dong H., Wear. 2006; 261: 693-701.