

Resistencia a la oxidación de aleaciones Ni-Cr-Al plaqueadas por láser sobre aceros al carbono e inoxidables austeníticos^(*)

J. de Damborenea^(*), A. Conde^(*) y M.T. Larraz^(*)

Resumen Se realiza un estudio sobre la obtención de recubrimientos de superficie mediante un láser continuo de CO₂ de 5 kW de potencia de salida. Mediante la técnica de inyección de partículas, se realizaron plaqueados en superficie de Ni-Cr-Al sobre un acero suave y otro inoxidable de tipo 316. Tras el procesado, se estudió la microestructura de las probetas obtenidas. Posteriormente, se procedió a su ensayo en atmósfera oxidante a 950 °C, observándose la evolución de la microestructura, la formación de las capas de óxido y la cinética del proceso. Como conclusión general, destaca, independientemente de la base sobre la que se obtienen los recubrimientos, la gran resistencia del material a la oxidación, seguramente debida a la formación de capas de alúmina que actúan como barreras frente al ataque del oxidante.

Palabras clave: **Plaqueado por láser. Superalloys. Oxidación.**

Oxidation resistance of laser cladding with Ni-Cr-Al alloys on carbon and austenitic stainless steels

Abstract Laser surface cladding has been carried out by means of a 5 kW CO₂ continuous wave laser on both a mild and a stainless steel. A powder injection technique has been used to deliver a Ni-Cr-Al alloy onto the steel molten pool. After processing, samples were analyzed by optical and scanning electron microscopy in order to know the microstructure and composition of present phases. High temperature corrosion resistance tests were done in an oxidant environment at temperatures of 950 °C. Phase transformations and corrosion behaviour are discussed. A general conclusion is the suitability of these alloys to bear oxidation due to the formation of protective oxide layers on their surface.

Keywords: **Laser cladding. Superalloys. Oxidation.**

1. INTRODUCCIÓN

El continuo encarecimiento de las materias primas y la escasez de los llamados minerales estratégicos, junto con la necesidad de utilizar materiales con capacidad de soportar condiciones extremas de trabajo, ha promovido la investigación hacia técnicas de obtención de nuevos materiales. Por ello, no es de extrañar la irrupción, a partir del decenio de los 70, de numerosas técnicas de modificación de superfi-

cias cuyo desarrollo está alcanzando su plenitud en el de los 90. Así, empiezan a utilizarse, entre otras, técnicas como la implantación iónica, los procesos de deposición en fase vapor (tanto físicos como químicos), la modificación por haz de electrones o la proyección térmica en sus distintas modalidades (1). La ventaja fundamental de estas técnicas radica en la versatilidad del proceso, que permite muy distintos tipos de recubrimientos (de composición, de estructura, etc.) incluso fuera del equilibrio, manteniéndose, dentro de un margen, las propiedades del sustrato sobre el que se realiza la operación.

Paralelamente a estas técnicas, la utilización de láseres de potencia en la industria ha ido aumentando de manera continua en los últimos años. Junto a

^(*) Trabajo recibido el día 11 de junio de 1994.

^(*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC). Avda. de Gregorio del Amo, 8. 28040-Madrid (España).

las aplicaciones más convencionales, como el corte o la soldadura, se encuentran una serie de tratamientos que permiten la fusión de la superficie del material y su rápida solidificación. La bibliografía es extensa en cuanto a la obtención de gran variedad de recubrimientos, destacando la aleación de aceros aleados y no aleados con cromo, molibdeno y níquel. Además, debido a la versatilidad del procedimiento, pueden realizarse incorporaciones de elementos endurecedores de tipo carburos sobre aceros para aumentar su resistencia al desgaste o inducir la formación de intermetálicos haciendo pasar gases, como, por ejemplo, el nitrógeno sobre titanio (2-4).

En el presente trabajo se estudia la obtención de plaqueados superficiales de Ni-Cr-Al sobre acero inoxidable desde el punto de vista de sus características metalográficas y de resistencia a la corrosión a alta temperatura. Paralelamente, se han preparado probetas sobre acero al carbono en distintas condiciones que las anteriores de procesado con el fin de evaluar la influencia de la dilución del hierro en la capa plaqueada.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Habitualmente, se emplean dos métodos para la obtención de plaqueados de superficie mediante láser: la fusión de materiales predepositados y la inyección de partículas. El primero de ellos consiste en la fusión de un recubrimiento previamente depositado (por métodos eléctricos, mecánicos o químicos) mediante un haz láser de elevada potencia. De esta manera, se logra una nueva aleación con un grado de difusión variable con el material de base dependiendo de los parámetros del procesado con láser. Sin embargo, no es fácilmente controlable el proceso (pérdida de elementos, fallos en el recubrimiento, falta de homogeneidad, etc.) por lo que se recurre a la segunda de las técnicas mencionadas.

El plaqueo por inyección de partículas es la técnica de recubrimiento con láser que más interés ha despertado en los últimos años, por la posibilidad que ofrece de mayor control de la composición y del espesor del recubrimiento. En el presente trabajo se ha empleado dicha técnica, que consiste en proyectar los polvos de la aleación debidamente mezclados sobre un haz láser de potencia adecuada. Al interceptar éstos al haz, se produce su fusión y el consiguiente depósito sobre la superficie del metal de base, con lo que se obtiene una capa homogénea de la aleación inyectada con una cierta dilución, variable según los parámetros del procesado. El montaje experimental, que se muestra esquemáticamente en la figura 1, se halla perfectamente recogido en la bibliografía (5).

Los polvos empleados han sido mezclas de níquel, cromo y aluminio con un tamaño medio de

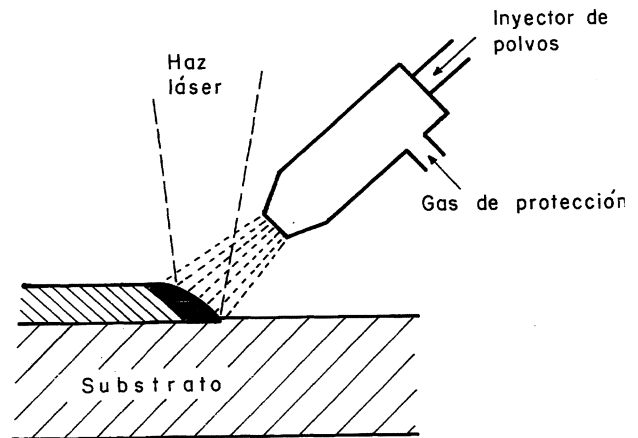


FIG. 1.— Esquema del montaje experimental para el plaqueo con láser mediante la técnica de inyección de partículas.

FIG. 1.— Experimental arrange for laser cladding using the particles injection technique.

partícula comprendido entre 45 y 75 μm . Previamente a su deposición, se mezclaron mediante agitación mecánica y se procedió a su secado en estufa a 120 $^{\circ}\text{C}$ durante 50 h. Las mezclas ensayadas correspondían a dos aleaciones distintas cuya composición inicial fue la que muestra la tabla I.

En las probetas preparadas con la Aleación I, el material base fue un acero inoxidable 316L, con una composición de 16 % Ni-12,5 % Cr-2,5 % Mo y un contenido de carbono < 0,05 %. Las probetas preparadas con la Aleación II se hicieron sobre un acero suave de composición 0,11 % C-0,15 % Si-0,74 % Mn-0,023 % P-0,04 % S.

Las condiciones experimentales para la obtención de plaqueo con la Aleación I se han fijado en una potencia de 5.000 W sobre la pieza, una velocidad de desplazamiento haz/material de 500 mm/min y un caudal de alimentación de polvo de 75 g/min. En las probetas realizadas sobre acero al carbono (Aleación II), y teniendo en cuenta que el objetivo era provocar una mayor dilución de hierro que en el caso anterior, el procesado con láser se realizó con una potencia de salida de 7.000 W, una velocidad de 200 mm/min y el mismo caudal de aportación. Con estos parámetros, se aseguraba un mayor tiempo de interacción haz/material y, por tanto, de dilución de la base con la aleación inyectada.

TABLA I.— Composición inicial de las aleaciones

TABLE I.— Initial composition of alloys

Elemento, % en masa	Ni	Cr	Al
Aleación I	71	18	11
Aleación II	67	26	7

Los trabajos de plaqueado superficial se llevaron a cabo mediante un láser de flujo transversal de Spectra-Physics continuo de CO₂ de 10,6 μm de longitud de onda, operando en forma multimodo. En ambos casos, el diámetro de salida del haz de la cavidad óptica se focalizó hasta conseguir un área comprendida entre 64 y 100 mm² sobre la pieza.

El proceso se realizó bajo protección gaseosa de argón, con un caudal de 15 litros/min.

Los materiales obtenidos se analizaron mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM), con microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDAX).

Se realizaron dos ensayos para estudiar el comportamiento frente a la oxidación de los distintos plaqueados. Por un lado, se estudiaron las modificaciones microestructurales del conjunto recubrimiento-material de base a lo largo del ensayo. Para ello, se procedió al corte transversal del cordón y de la base con un espesor de 2 mm. Cuando la temperatura del horno se estabilizaba en 950 °C, se introducían las probetas, dejando una pequeña entrada y salida de aire que aseguraba una constante renovación de la atmósfera sin que se produjeran variaciones de la temperatura. Las probetas se retiraron a intervalos de 24 h hasta el final de la experimentación, que fue de 100 h. En la figura 2 se presenta uno de estos cortes transversales que corresponde a las probetas obtenidas sobre acero al carbono.

En segundo lugar, cuando lo que se pretendía era estudiar la cinética del proceso, se cortaba longitudinalmente el cordón, mediante una sierra de diamante, separándolo de su base. En la figura 3a) se presenta la zona elegida para el estudio. Una vez separado el cordón, se procedía a comprobar que no se había tomado parte del material de base, tal y como se muestra en la figura 3b).

Posteriormente, se procedía a colgar el cordón de una balanza mediante un hilo de platino y se

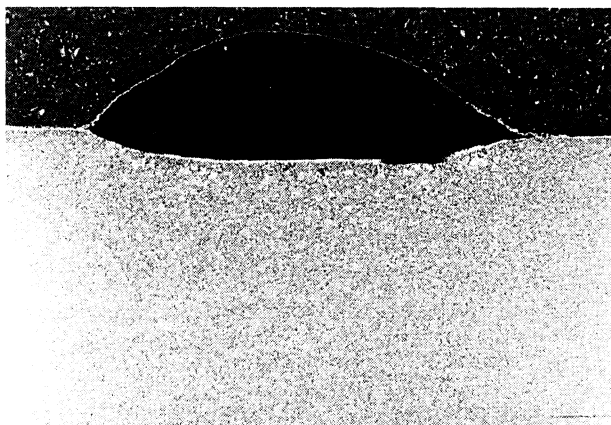


FIG. 2.— Aspecto típico de un cordón plaqueado por láser sobre un acero al carbono. × 200.

Fig. 2.— Typical aspect of a laser cladded track on a carbon steel. × 200.

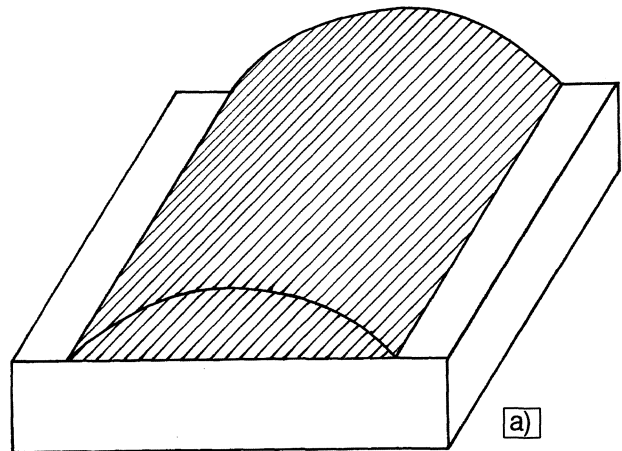


FIG. 3. a)— Esquema del cordón empleado para estudiar la cinética de oxidación del material.

Fig. 3. a)— Scheme of the track used to study the material oxidation kinetics.

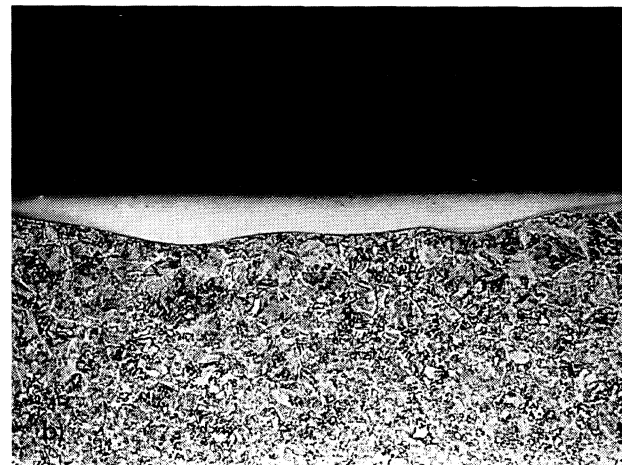


FIG. 3. b)— Detalle de la interfase tras separar el cordón.

Fig. 3. b)— Detail of the interfase after detaching the track.

introducía en un horno previamente calentando hasta la temperatura de ensayo. La balanza estaba conectada a un ordenador, lo que permitía conocer la variación de masa a lo largo del ensayo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Obtención de los plaqueados.

Características y microestructuras

El aspecto de las probetas, antes de su ensayo a temperatura elevada, es bueno en general, tal y como puede apreciarse en la figura 4 para las aleaciones plaqueadas sobre a) acero inoxidable y b) sobre acero al carbono. La temperatura máxima alcanzada en la superficie de la probeta tras la realización de los cordones solapados fue de 390 °C.

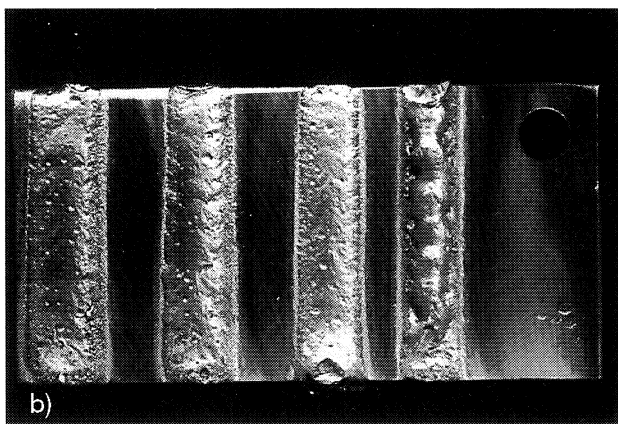
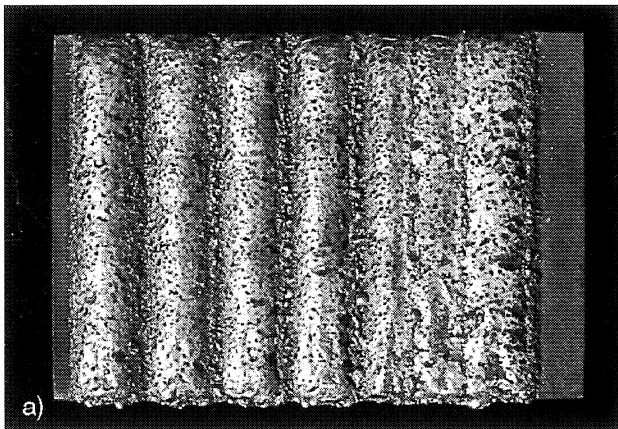


FIG. 4.— Macrografía de los cordones obtenidos sobre a) acero inoxidable y b) acero al carbono

FIG. 4.— Macrography of the tracks cladded on a) a stainless steel and b) a carbon steel

La interfase entre el recubrimiento y el material de base es, por regla general y en los dos casos, buena. En la figura 5, se muestra un corte metalográfico representativo de las probetas obtenidas sobre a) acero inoxidable y b) acero al carbono. Dicha interfase se presenta como un continuo exento de imperfecciones o heterogeneidades, lo que indica la existencia de un buen enlace metalúrgico entre el material de aportación y el de base. Como dato más interesante, cabría resaltar que los materiales obtenidos constan de una matriz con un crecimiento dendrítico, en cuyos bordes aparece una segunda fase de estructura bien definida. Este comportamiento es similar en las probetas obtenidas con la Aleación II, según se observa en la figura 6.

El análisis de la matriz, que se presenta en la tabla II, permite pensar que ésta corresponde, en ambos casos, a una solución sólida de níquel con cromo, hierro y aluminio; es decir, la fase γ del sistema Ni-Cr-Al. Los análisis cuantitativos realizados mediante SEM muestran que la segunda fase está compuesta mayoritariamente por un intermetálico Ni-Al, con un contenido del 25 % at. Al y el resto

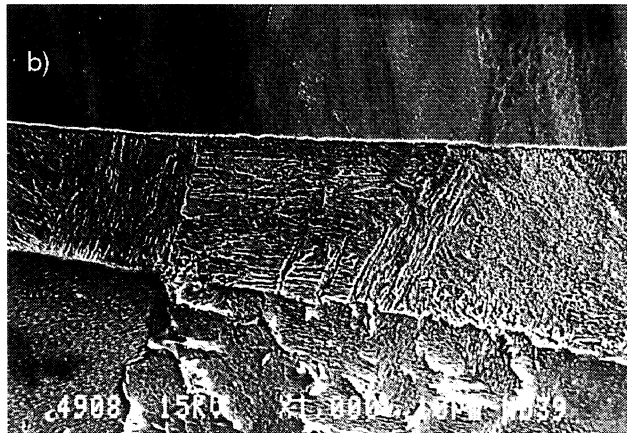
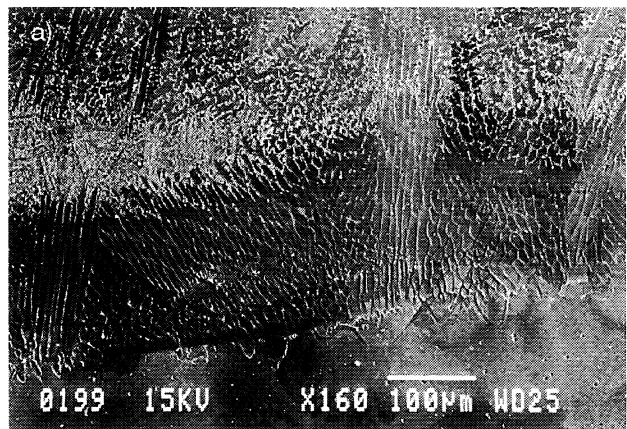


FIG. 5.— Micrografía del corte metalográfico de las probetas obtenidas sobre a) acero inoxidable y b) acero al carbono

FIG. 5.— Micrography of a metallographic section of test pieces obtained on a) a stainless steel and b) a carbon steel

níquel principalmente junto con pequeñas cantidades de cromo y hierro. Esto hace pensar que corresponde al intermetálico Ni_3Al ; es decir, a la fase γ' del mismo sistema.

En relación con el aumento de hierro en las probetas plaqueadas sobre acero al carbono, habría que recordar que la composición del cordón está controlada, fundamentalmente, por la dilución de los elementos constituyentes de la aleación y del material base mientras dura el baño de fusión. En este

TABLA II.— Composición de los recubrimientos obtenidos tras el tratamiento con láser

TABLE II.— Coatings composition after laser cladding

Elemento, % en masa	Ni	Cr	Al	Fe
Aleación I	68,5	18	7,5	6,0
Aleación II	54	15	6	25

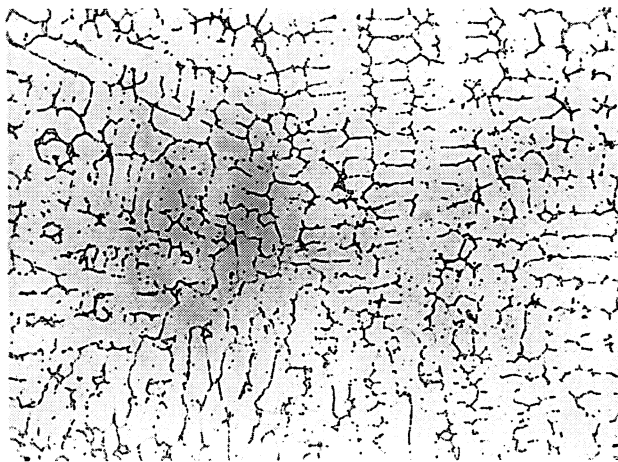


FIG. 6.— Aspecto dendrítico de la matriz de la aleación sobre acero al carbono. $\times 200$.

FIG. 6.— *Dendritic aspect shown by the matrix of the alloy dendritic matrix of the alloy clad on the carbon steel. $\times 200$.*

sentido, la dilución viene dada en función de tiempo de interacción entre el haz y el material, que pasa de ser 0,26 ms para las probetas plaqueadas sobre acero inoxidable a 0,83 ms para las obtenidas sobre acero al carbono. Estos resultados están de acuerdo con los recogidos en la bibliografía, según los cuales son la potencia y el tiempo de interacción los parámetros que definen la dilución, más que la propia tendencia de níquel, cromo, hierro o aluminio a difundir (6).

La distribución media de los elementos constituyentes del plaqueado fue uniforme en todo el recubrimiento láser para los dos tipos de plaqueado, tal y como se observa en la figura 7 para la Aleación I. Una descripción más detallada, tanto de las estructuras como de los parámetros óptimos de obtención de plaqueados con láser y la relación entre los mismos

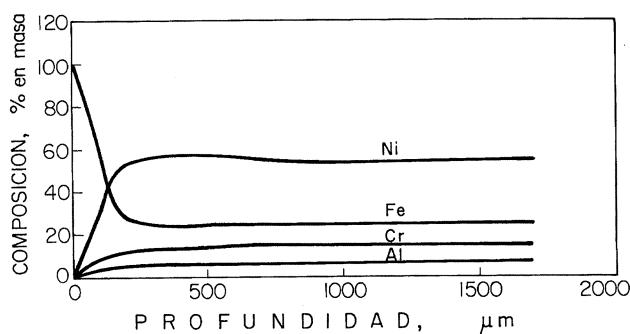


FIG. 7.— Distribución media de los elementos constituyentes del plaqueado para la Aleación I. Profundidad medida desde la interfase de fusión hasta la superficie externa del cordón.

FIG. 7.— *Mean distribution of the cladding constituents in Alloy I. Depth measured from the melted interface up to the track external surface.*

y las características del recubrimiento (espesor, microestructuras, etc.), se han descrito con anterioridad (7 y 8).

3.2. Ensayos de oxidación

Tras los ensayos de oxidación, las probetas presentaban un aspecto distinto en función de que la base fuera acero al carbono o acero inoxidable. La figura 8a) muestra el aspecto final de las probetas plaqueadas sobre acero inoxidable. Como puede verse, la base se encuentra totalmente recubierta de una capa muy voluminosa y poco adherente de óxido, mientras que el cordón aparece sin ataque apreciable. Más llamativo resulta el comportamiento de los cordones plaqueados sobre acero al carbono. En la figura 8b) se puede apreciar la pérdida del material de base tras el ensayo, mientras que el cordón permanece, prácticamente, inalterado (confróntese con la imagen presentada en la figura 2 correspondiente al mismo material antes de su ensayo).

El comportamiento de ambas aleaciones es sensiblemente igual en lo que respecta a la evolución en la estructura interna del material, por lo que los comentarios que siguen son válidos para ambos materiales. Tras el tratamiento térmico, destaca la aparición de una nueva fase. Tal y como se puede ver en la figura 9, se produce el crecimiento de la misma a partir del intermetálico original. Los análisis mediante SEM parecen indicar que se trata de cromo (fase α). Esto parece deberse a que durante el plaqueado con láser se produce una sustitución de átomos de cromo y hierro por níquel para formar el intermetálico. El exceso de estos átomos se segrega durante la oxidación dando lugar a la aparición de la nueva fase, tal y como se presenta en la micrografía antes mencionada. Este comportamiento había sido apreciado con anterioridad en probetas de composición similar plaqueadas sobre Incoloy 800H (9).

En la parte más externa del cordón, se observa la desaparición de la estructura dendrítica que da paso a una zona de estructura no revelada. El espesor de la franja sin estructura metalográfica definida aumenta con el tiempo de exposición, hasta alcanzar un valor cercano a 75 μm . A partir de ese valor, su espesor permanece prácticamente constante a lo largo de la experimentación. Por tanto, y a la vista de la evolución de la estructura del material, parecería como si las fases inicialmente presentes en dicha zona hubieran cedido sus elementos constituyentes para formar las capas de óxido correspondientes. Por esa razón, no es difícil explicar la aparición de una capa uniforme compuesta por unos cristales poligonales cuyo análisis por SEM los revela como de alúmina (Fig. 10). Esta alúmina va a desempeñar un papel muy importante en las características protectoras del recubrimiento.

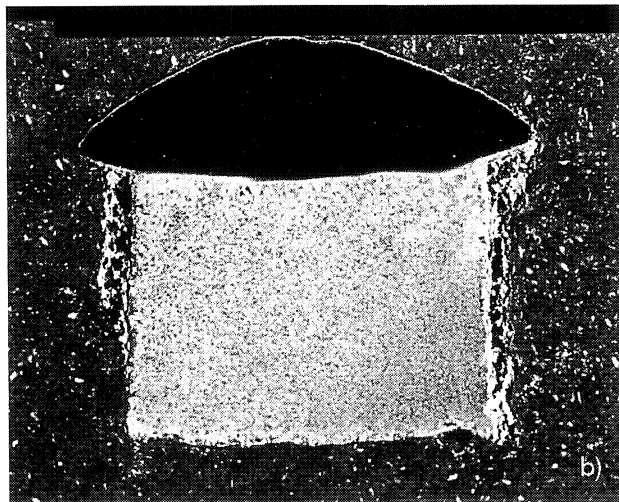


FIG. 8.— Aspecto de las probetas plaqueadas sobre a) acero inoxidable y b) acero al carbono (en los dos casos, tras los ensayos de oxidación). Obsérvese que, en ambos casos, el cordón permanece intacto mientras la base se encuentra atacada.

FIG. 8.— Aspecto of the clad test pieces on a) a stainless steel and b) a carbon steel after the oxidation test). It can be seen that, in both cases, the track remains intact, while the base has been attacked.

Las principales diferencias encontradas entre las capas plaqueadas sobre acero inoxidable y acero al carbono son dos. La principal de ellas es que, en las

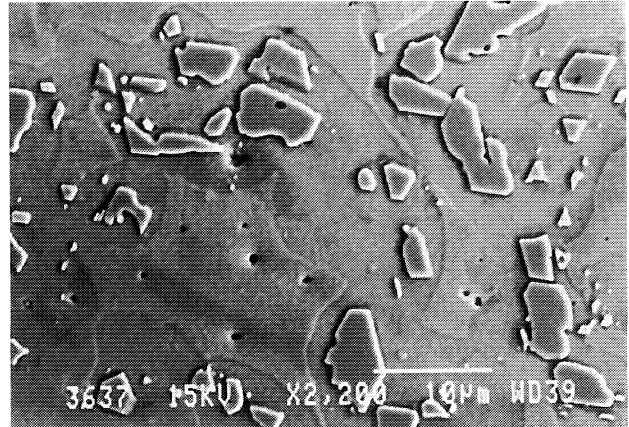


FIG. 9.— Micrografía de la fase α del cromo crecida a partir del intermetálico original.

FIG. 9.— Micrograph of the chromium α phase grown from the original intermetallic compound.

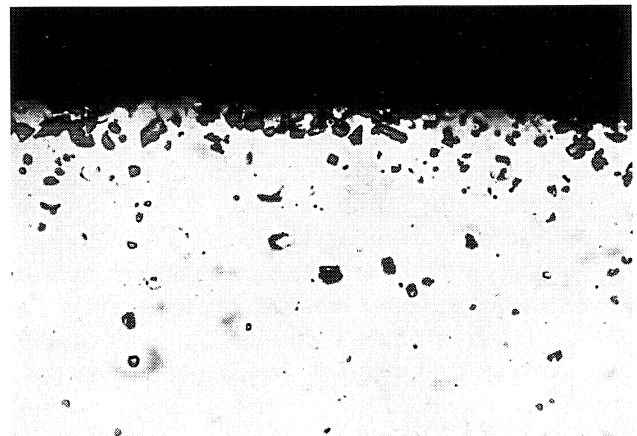


FIG. 10.— Capa uniforme de cristales poligonales de alúmina en la superficie interna del cordón. $\times 500$.

FIG. 10.— Uniform layer of alumina polygonal crystal in the rack internal surface. $\times 500$.

primeras, la capa de alúmina encontrada por debajo de la superficie externa del cordón, también se distribuye de manera uniforme por la interfase metal-recubrimiento, tal y como puede verse en la figura 11. Eso no sucede de forma tan clara en las probetas preparadas sobre acero al carbono. Este hecho está analizándose en estos momentos y quizá podría deberse a que en el caso de las probetas plaqueadas sobre acero al carbono, la interfase es rica en hierro y pobre en elementos de aleación en comparación con las probetas plaqueadas sobre inoxidable.

La segunda diferencia radica en el contenido de hierro en los productos de corrosión. En efecto, en las capas de óxido generadas sobre la superficie expuesta del cordón de las probetas plaqueadas sobre acero al carbono, aparecen formaciones de óxido de hierro similares a las que muestra la figura 12. Debido al escaso carácter protector y a su gran volumen, estas capas tienden a agrietarse y desprenderse

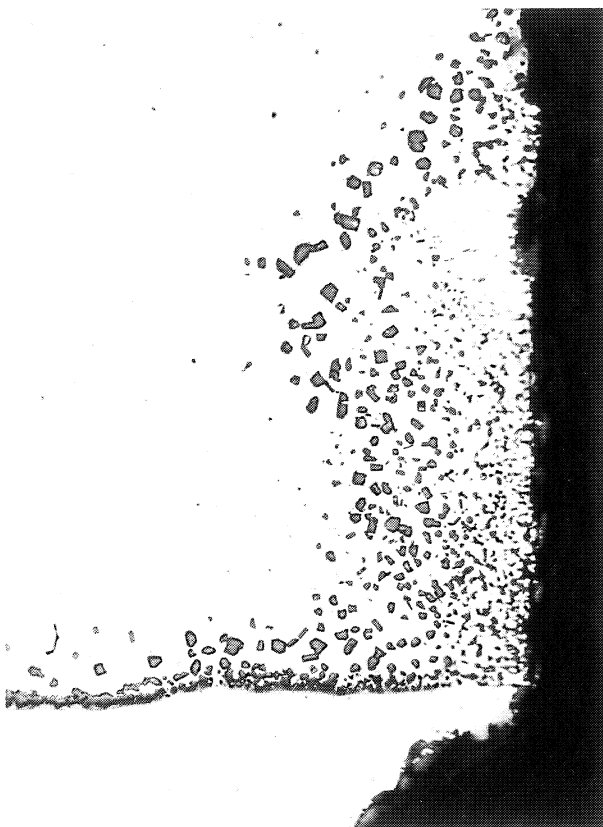


FIG. 11.— Distribución de la capa de alúmina en la parte externa y en la interfase metal-recubrimiento en las probetas plaqueadas sobre acero inoxidable. $\times 500$.

FIG. 11.— Distribution of the alumina layer on the external surface and in the interphase metal-coating of test pieces clad on stainless steels. $\times 500$.

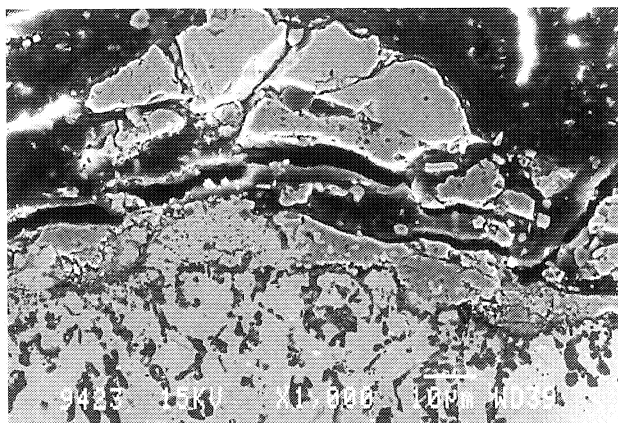


FIG. 12.— Formaciones de óxido de hierro aparecidas en la superficie expuesta del cordón en las probetas plaqueadas sobre acero al carbono.

FIG. 12.— Ferrous oxide formations on the track exposed surface of clad test pieces on carbon steel.

de la superficie del material, tal y como se presenta en la citada figura. Los difractogramas de rayos X realizados indicaron la presencia de Fe_2O_3 y de

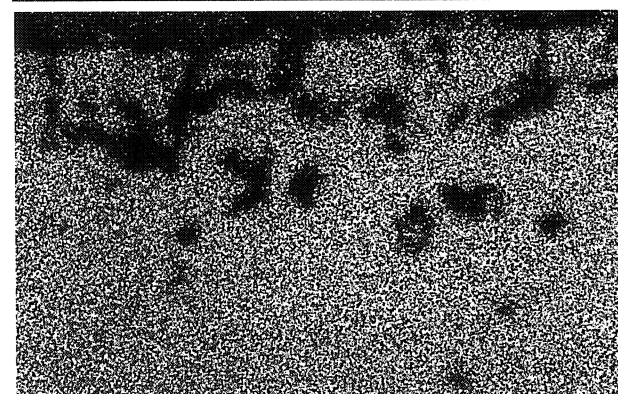
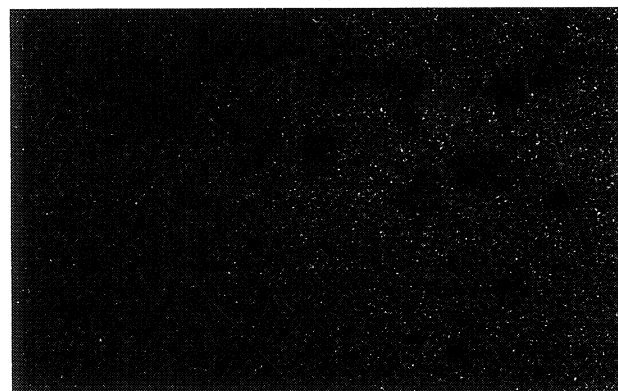
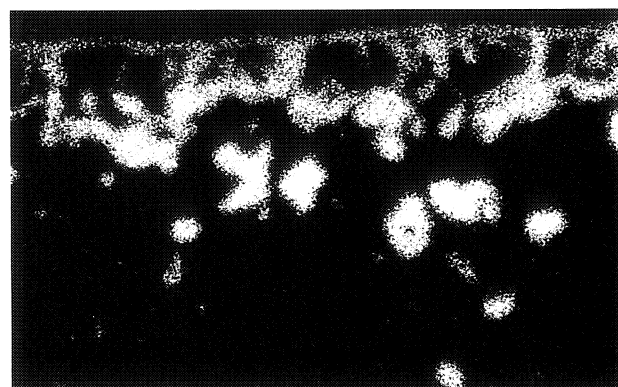
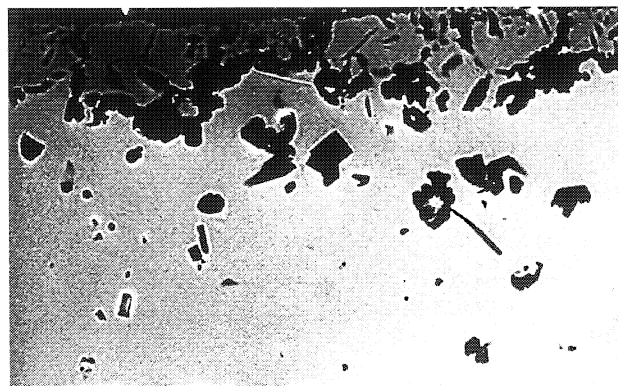


FIG. 13.— Mapa de los distintos elementos presentes en la superficie oxidada: Aluminio en la parte más interna del metal, cromo en la capa de óxido y una pequeña cantidad de níquel en el óxido.

FIG. 13.— Map of the different elements present in the oxidized surface: Aluminium in the metal most internal region, chromium in the oxide layer and a small quantity of nickel in the oxide.

Fe₃O₄. Tras esa capa, la secuencia de óxidos formados es igual en las probetas de las Aleaciones I y II, constatándose la presencia de cromo y finalmente las correspondientes capas de alúmina. En la figura 13 se presenta un mapa de los distintos elementos encontrados. Como puede verse, la presencia de níquel en la capa de óxido es pequeña. El aluminio se sitúa preferentemente en la parte interna del metal, mientras que el cromo se distribuye por la capa de óxido. Ello estaría de acuerdo con los mecanismos propuestos en la bibliografía (10), según los cuales, la formación de películas de Cr₂O₃ reduciría el flujo de oxígeno hacia el interior del metal, lo que aceleraría la formación de una capa estable de Al₂O₃ cuyo carácter es mucho más protector.

Desde el punto de vista cinético, el comportamiento de ambas aleaciones es similar para las 100 h de ensayo. La velocidad de oxidación de la Aleación II es mayor. Al final de la experimentación, la ganancia en masa fue 1,44 mg/cm² para la citada aleación frente a 0,9 mg/cm² para la Aleación I. Esta diferencia se debería, seguramente, al mayor contenido de hierro de la segunda aleación, lo que disminuye el carácter protector de los óxidos formados. Estos resultados serían congruentes con los encontrados metalográficamente.

En la figura 14 se presenta la variación de la masa de los cordones correspondientes para la Aleación I y para el acero inoxidable 304 frente al tiempo. Lamentablemente, los datos correspondientes a la variación temporal de la masa de las probetas plaqueadas con la Aleación II se perdieron, por lo que no se han podido incluir. Sin embargo, la comparación de la estructura final de ambas aleaciones deja entrever una gran similitud en su comportamiento. Como puede verse en dicha figura, la diferencia entre ambos materiales es apreciable, situándose el comportamiento de las aleaciones plaqueadas con láser al mismo nivel de otras superaleaciones convencionales (11).

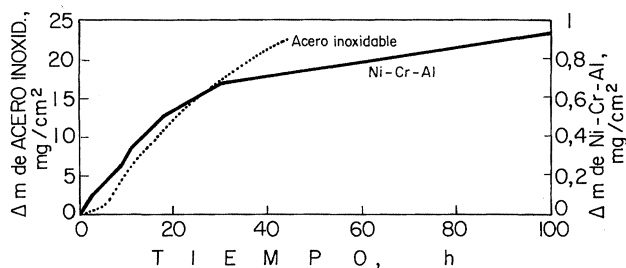


FIG. 14.— Ganancia en masa del acero inoxidable y de las aleaciones Ni-Cr-Al después del tratamiento a 950 °C.

FIG. 14.— Weight gain in the stainless steel and in the Ni-Cr-Al alloys after the heat treatment at 950 °C.

4. CONCLUSIONES

El láser se revela como una herramienta útil para obtener recubrimientos de interés dentro del campo de la resistencia a las altas temperaturas. La resistencia a la oxidación de las aleaciones plaqueadas con láser se debe a la capacidad de este tipo de aleaciones para formar capas protectoras, fundamentalmente de Al₂O₃, sobre la superficie. Estas capas son, además, muy adherentes, con lo que se evita su descascarillamiento y la consiguiente pérdida de material.

El comportamiento de las dos aleaciones estudiadas, una con 6 % y otra con 25 % en masa Fe, es similar desde el punto de vista cinético, si bien en estas últimas se producen formaciones de óxidos de hierro de carácter menos protector.

Agradecimiento

Los autores agradecen a la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) la financiación del proyecto MAT88-0144, que ha servido de base para la realización del presente estudio.

REFERENCIAS

- (1) SANKARAN, V. *Advances in Materials Technology: Surface Engineering Monitor*. UNIDO, 24-25. Feb., 1992.
- (2) MCCAFFERTY, E. y MOORE, P. *J. Electrochem. Soc.*, 133 (6), 1986: 1.090-1.096.
- (3) AKGUN, O. e INAL, T. *J. Mater. Sci.*, 29, 1994: 1.159-1.168.
- (4) GRÜNENWALD, B., BISCHOFF, E. y SHEN, J. *Mater. Sci. Technol.*, (7/8), 1992: 637-643.
- (5) WEERASHINGE, V.M., STEEN, W.M. y WEST, D.R.F. *Surf. Eng.*, 3 (2), 1987: 147-153.
- (6) TOSTO, S., PIERDOMINICI, F. y BIANCO, M. *J. Mater. Sci.*, 29, 1994: 504-509.
- (7) DE DAMBORENEA, J. y VÁZQUEZ, A.J. *J. Mater. Sci.*, 27, 1992: 1.271-1.274
- (8) DE DAMBORENEA, J. y VÁZQUEZ, A.J. *J. Mater. Sci.*, 28, 1993: 4.775-4.780.
- (9) DE DAMBORENEA, J. y VÁZQUEZ, A.J. y LOPEZ, V. *Surf. Coat. Technol.*, Aceptado para su publicación.
- (10) DEVAN, J.H., DESPORT, J.A. y BISHOP, H.E. *Morphology of Oxides Scales on Ni₃Al Exposed to High Temperature Air. Microscopy of Oxidation*. Ed. M.J. Bennet y G.W. Lorimer. The Institute of Materials. Londres, 1.991.
- (11) HUSSAIN, N., SHAHID, K.A., KHAN, I.H. y RAHMAN, S. *Oxid. Met.*, 41 (3/4), 1994: 251-269.