



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

TESIS:

Soldadura fuerte del compuesto TiC/Ni a la superaleación
Inconel 600

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN METALURGIA Y CIENCIA DE LOS
MATERIALES**

PRESENTA

Ing. Mariano Braulio Sánchez

ASESOR:

Dr. Carlos A. León Patiño

Morelia, Michoacán Agosto de 2012



Dedicatorias

Dedico mi tesis con todo mi amor y cariño.

A ti Dios que me has dado la oportunidad de vivir y tener una familia maravillosa.

Con mucho cariño a mis padres que me han apoyado incondicionalmente en cada paso que doy, han estado conmigo en todo momento y creen en mi. A mis hermanos con quienes he disfrutado momentos inolvidables, por estar conmigo ya apoyarme siempre, los quiero. A mis sobrinos por esa enorme sonrisa con que me reciben siempre y llenan de hermosos momentos mi vida. A mi abuelita quien con su cariño y ternura me recibe siempre cuando llego a casa.

A ti María del Socorro que has sido parte importante de mi vida, me has apoyado, has creído en mí, me has ayudado a levantarme de los momentos difíciles y has brindado conmigo cada logro, por eso y más Gracias Amor.

Agradecimientos

Agradezco a mi asesor Dr. Carlos A. León por haber confiado en mí, por su apoyo y paciencia así como sus conocimientos compartidos, tiempo y dedicación para la realización de este trabajo.

Agradezco al Dr. Arnoldo Bedolla por otorgarnos la facilidad y uso de su equipo de laboratorio, ya que sin este no hubiera sido posible la realización de gran parte del proyecto.

Gracias también a mis compañeros, que me apoyaron y me permitieron entrar en su vida durante estos años de convivencia dentro y fuera del aula.

Un agradecimiento muy especial merece la comprensión, paciencia y el ánimo recibidos de mi familia y claro de ti Maria.

A todos y cada uno de ustedes Muchas gracias.

INDICE

INDICE	i
INDICE DE FIGURAS	¡Error! Marcador no definido.
INDICE DE TABLAS	¡Error! Marcador no definido.
RESUMEN	1
OBJETIVOS	3
Objetivo	3
Objetivos específicos	3
Capítulo 1	4
INTRODUCCIÓN	4
Capítulo 2	7
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	7
2 Compósitos de matriz metálica	7
2.1 Tecnología de polvos.....	7
2.2 Infiltración de metal líquido	8
2.2.1 Infiltración sin presión externa	9
2.3 Mojabilidad.....	11
2.4 Compósitos TiC/Ni para alta temperatura	13
2.5 Unión por soldadura fuerte de materiales disímiles	17
2.5.1 Temperatura de trabajo del material de aporte	20
2.5.2 Material de aporte y flujo capilar	23
2.5.3 Estrés térmico	25
2.6 Características de la aleación de aporte BNi3 y metal base Inconel-600	26
2.6.1 Aleaciones de aporte base Níquel (Clase NI).....	27
2.6.2 Metal base superaleación Inconel 600.....	29
2.7 Estado del arte en la soldadura fuerte de Inconel 600 y materiales compósitos	32
Capítulo 3	38
METODOLOGÍA	38
3. Unión y caracterización de la soldadura fuerte TiC/Ni - BNi3 - Inconel 600.....	38
3.1 Síntesis del compósito TiC/Ni.....	38
3.2 Caracterización microestructural del compósito TiC/Ni.....	41
3.3 Soldadura fuerte del compósito TiC/Ni a superaleación Inconel 600.....	42
3.3.1 Acondicionamiento superficial de contrapartes para el proceso de unión	43
3.3.2 Configuración del ensamble de unión	44
3.3.3 Unión de los arreglos TiC-Ni//BNi-3//IN-600	45
3.3.4 Caracterización microestructural de uniones.....	47
3.3.5 Evaluación de resistencia mecánica al corte de las uniones	48
Capítulo 4	50
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
4.1 Síntesis y caracterización del compósito de matriz metálica TiC/Ni	50
4.1.1 Infiltración del compósito TiC/Ni	50
4.1.2 Aspectos termodinámicos de la infiltración de Ni en TiC a 1515°C	54
4.1.3 Propiedades del compósito infiltrado TiC/Ni.....	61
4.2 Caracterización de la aleación BNi-3	62

4.3 Resultados de la soldadura fuerte TiC-Ni//BNi-3//IN-600.....	64
4.3.1 Ensamble TiC-Ni//BNi-3//IN-600 unido a 1050°C.....	65
4.3.1.1 Efecto del tiempo en uniones TiC-Ni//BNi-3//IN-600 unido a 1050°C.....	72
4.3.2 Ensamble TiC-Ni//BNi-3//IN-600 unido a 1100°C.....	79
4.3.3 Ensamble TiC-Ni//BNi-3//IN-600 unido a 1150°C.....	86
4.4 Resistencia mecánica al corte de la soldadura fuerte TiC-Ni//BNi-3//IN-600.....	90
Capítulo 5	98
CONCLUSIONES	98
REFERENCIAS	100

RESUMEN

Los materiales compósitos de matriz metálica (MCMM) están considerados entre los materiales más promisorios para aplicaciones avanzadas. La posibilidad de unir por soldadura fuerte (unión *brazing*) el compósito TiC/Ni a una superaleación base níquel, constituye un reto importante en el estudio e integración de los MCMM's en aplicaciones estructurales y comportamiento a alta temperatura. El presente trabajo estudia el efecto del tiempo y la temperatura de trabajo en la microestructura y resistencia de la unión compósito TiC/Ni (60 vol.% TiC) a superaleación Inconel-600 (74Ni, 16Cr, 10Fe), empleando como material de aporte laminilla de aleación AWS BNi3 (92.3Ni, 3.2B, 4.5Si, 0.06 C) de 70 μm de espesor. La investigación concurre en la línea de investigación cultivada en el Laboratorio de Materiales Compuestos del IIM-UMSNH relativa a la síntesis y caracterización de materiales compósitos de matriz metálica con aplicaciones funcionales y estructurales a alta temperatura; en este caso, soldadura fuerte de un compósito TiC/Ni a Inconel-600.

Mediante un proceso de infiltración líquida de níquel a 1515°C en preformados porosos de carburo de titanio es posible obtener el compósito TiC (60 vol.%)/Ni con una distribución homogénea del refuerzo en la matriz. El compósito con densidad 5.74 g/cm^3 y porosidad residual de 1.4%, muestra un coeficiente de dilatación térmica de $7.78 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, dureza de 49 HRC, y módulo elástico de 384 GPa. Ensamblados tipo sándwich con arreglo compósito-BNi3-Inconel 600, fueron unidos en atmósfera inerte de argón a tiempos de 45, 60 y 75 min, y temperaturas de trabajo de 1050, 1100 y 1150°C.

Análisis por microscopía electrónica de barrido y microanálisis EDS muestran uniones continuas y libres de porosidad en todo el rango de temperatura, formando un ensamble disímil, pero coherente. El incremento de la temperatura de trabajo induce un mayor aporte

térmico que reduce la viscosidad e incrementa la fluidez de la aleación de aporte, lo que mejora la humectabilidad e intensifica el efecto capilar entre las partes a unir. Se observó la formación de precipitados de cromo en la contraparte de Inconel-600, así como difusión de Cr, Ni y Fe de la superaleación hacia el material de aporte, mejorando el grado de adhesión. Ensayos de resistencia mecánica al corte a temperatura ambiente practicados en los ensambles unidos muestran resultados notables. Las uniones presentaron una interfaz fuerte con fractura al corte principalmente en la parte del compuesto, con una resistencia máxima de 561 MPa a las condiciones de unión de 1100° y 60 min.

OBJETIVOS

Objetivo

Estudiar el efecto del tiempo y la temperatura de trabajo en la microestructura característica y resistencia al corte de ensambles de unión disímil por soldadura fuerte del compuesto TiC/Ni (60 vol. % TiC) a superaleación Inconel-600 empleando laminilla de aleación AWS-BNi3 como material de aporte.

Objetivos específicos

- Sintetizar un compuesto particulado TiC/Ni con alto contenido cerámico (60 %vol. TiC), libre de porosidad y densidad moderada, por una ruta de infiltración líquida sin aplicación de presión externa.
- Estudiar el efecto de la temperatura y el tiempo de permanencia en las características microestructurales de la interface de unión por soldadura fuerte del compuesto TiC/Ni a la superaleación Inconel-600 empleando una intercapa de aleación AWS-BNi-3 como material de aporte.
- Evaluar la resistencia mecánica al corte de los arreglos de unión y su relación con las características microestructurales de la interfaz de unión formada.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

La necesidad de fabricar nuevos materiales con características y propiedades superiores a las que presentan los metales y aleaciones convencionales ha dado como resultado el desarrollo de los materiales compósitos de matriz metálica (MCM), materiales capaces de ofrecer características físicas y mecánicas mejoradas respecto de los metales y cerámicos en estado monolítico. Propiedades mecánicas de los metales tales como resistencia a la tensión, módulo de elasticidad y dureza, son mejoradas; no obstante, propiedades como la ductilidad y tenacidad a la fractura son sacrificadas al introducir una fase cerámica como material de refuerzo. Aun así, ventajas de los cerámicos tales como estabilidad química y mecánica en entornos corrosivos y oxidantes a elevada temperatura, considerable resistencia al desgaste y bajo coeficiente de dilatación lineal, son bien aprovechadas. Tal combinación de propiedades metal-cerámico promueve un acelerado desarrollo tecnológico que de otro modo sería imposible lograr con los metales y cerámicos de manera individual.

Las propiedades físicas y mecánicas de los compósitos metal-cerámico son ajustadas a través de una conveniente relación metal-refuerzo. Cerámicos óxidos (Al_2O_3), carburos (TiC , SiC) y nitruros (Si_3N_4 , AlN), son preferidos para reforzar matrices de aluminio, magnesio, titanio, cobre, y níquel, entre otros [1-5]. Puesto que los compósitos resultantes presentan en varios de los casos buena resistencia a la termofluencia, además de poseer elevadas propiedades específicas; es decir, elevada relación de módulo elástico y resistencia a la tensión respecto de su densidad, el mayor enfoque que se le da a los compósitos de matriz metálica es en el diseño estructural y sistemas mecánicos en industrias como la automotriz y aeroespacial. Sin

embargo, para ampliar sus capacidades prácticas, y producir componentes estructurales importantes y complejos, es necesario lograr su unión a contrapartes metálicas y/o compósitos.

La unión de materiales compósitos en los diversos campos de aplicación representa un reto científico y tecnológico; trabajar con arreglos metal/cerámico es una tarea difícil debido, principalmente, al desajuste de coeficiente de expansión térmico que presentan entre sí. Un número importante de procesos de unión han sido investigados; en su mayoría, sus características limitan seriamente la capacidad de unión. Una de las técnicas de unión de materiales disímiles que destaca por su capacidad y control de parámetros experimentales es la soldadura fuerte (*brazing*), la cual es capaz de unir arreglos cerámico-cerámico, cerámico-metal, metal-metal, y compósitos-metal.

El grupo de trabajo del Laboratorio de Materiales Compuestos del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH ha realizado investigación en la síntesis de materiales compósitos de matriz metálica para aplicaciones a alta temperatura del tipo AlN/Cu, Al₂O₃/Cu, TiC/Cu y TiC/Ni, y su unión en ensambles disímiles [4-8]. Los compósitos TiC/Ni son atractivos y novedosos materiales de menor densidad que la matriz de níquel, con promisorias propiedades de resistencia al desgaste, capacidad de deformación a alta temperatura, y buena resistencia a la corrosión, lo que los convierte en candidatos potenciales para componentes térmicamente estables requeridos en la industria aeronáutica, automotriz y química. Para ampliar aplicaciones del compuesto TiC/Ni propuesto en la producción de componentes estructurales, es necesario unirlos a otros metales y entre ellos mismos. De ahí el interés y aporte de esta investigación que explora la unión del compuesto TiC/Ni fabricado (60 vol. % TiC), a la superaleación base níquel Inconel-600 (74Ni, 16Cr, 10Fe), como objetivo principal de la propuesta de trabajo.

Una superaleación de níquel es aquella que contiene grandes cantidades de elementos de aleación con el fin de producir una combinación de alta resistencia a elevada temperatura, a la corrosión, a las vibraciones y a la termofluencia. El presente estudio evalúa la unión por soldadura fuerte de las contrapartes compuesto-inconel utilizando como material de aporte laminilla de superaleación base níquel AWS/BNi-3 (92.3Ni, 3.2B, 4.5Si, 0.06C). La propuesta

parte de la hipótesis de que, siendo los componentes compuesto TiC/Ni e Inconel-600 materiales base níquel, el empleo de la superaleación BNi-3 como intercapa de unión permitirá la adhesión y soldadura de las contrapartes. La naturaleza química de los constituyentes del ensamble proveerá las condiciones interfaciales de humectabilidad, lo que a su vez inducirá la fluidez del material de aporte en la intercara por acción capilar, promoviendo así la adhesión de las partes en la integración de un componente disímil de aplicaciones ingenieriles. Para tal efecto, las uniones serán caracterizadas microestructuralmente, y evaluadas mecánicamente por ensayos de resistencia al corte.

Hoy en día no existe información asociada al compuesto TiC/Ni y su posible unión a superaleaciones base níquel. El Capítulo 2 del trabajo de Tesis resume conceptos del método de infiltración como alternativa de fabricación de compósitos de matriz metálica; aborda principios de los fenómenos interfaciales de mojabilidad y flujo capilar de importancia para la infiltración y la unión por soldadura fuerte; se presentan características y factores microestructurales de superaleaciones base níquel; además del estado del arte que guarda la soldadura fuerte en la unión de compósitos de matriz metálica. El Capítulo 3 detalla la metodología seguida en la síntesis del compuesto y técnica de unión; la atención se centra en la microestructura formada a tres diferentes temperaturas de trabajo y tiempos de unión. Finalmente, el Capítulo 4 de resultados muestra la viabilidad de unir por soldadura fuerte el compuesto TiC/Ni a Inconel-600. La adhesión mostrada por los pares representa un estudio significativo en aplicaciones de ingeniería avanzada.

Capítulo 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2 Compósitos de matriz metálica

Los materiales compósitos de matriz metálica (MCMM) suelen ser productos de mezcla de dos o más componentes muy distintos. Uno de estos puede ser ligero y fuerte, pero demasiado frágil para usarse sólo; el otro componente puede ser tenaz y dúctil, pero deficiente en resistencia mecánica. Cuando se combinan adecuadamente ambos componentes se forma un compósito dotado de excelentes cualidades.

Existen dos rutas de procesamiento de materiales compósitos de matriz metálica. Los procesos en estado sólido se reducen a técnicas por tecnología de polvos. Las rutas en estado líquido comprenden los procesos de dispersión, el rociado y depositación, los procesos in situ, y la infiltración de metal líquido. Esta última se practica con o sin presión externa y constituye la técnica en estado líquido de mayor uso en la obtención de piezas semiterminadas de compósito metal-cerámico.

2.1 Tecnología de polvos

La metalurgia de polvos (PM) es una tecnología de procesamiento a partir de polvos del metal, aunque es también utilizada en la consolidación de mezclas metal-cerámico [9,11]. En la secuencia de la metalurgia de polvos convencional, los polvos se compactan en la forma deseada y después se consolidan en caliente para causar la unión de las partículas y

transformarlas en una masa rígida, controlando el nivel y tipo de porosidad deseado. La matricería o herramienta de compresión, consiste típicamente de dados y punzones rígidos para la producción media y alta de piezas en verde. El tratamiento térmico o sinterización de compósitos metal-cerámico, se realiza a una temperatura debajo del punto de fusión del metal, temperatura a la cual el refuerzo cerámico permanece inerte. Algunas de las principales ventajas de la metalurgia de polvos como una tecnología comercial importante son [12]:

- Las partes fabricadas se producen a una forma final o cercana a su forma final, eliminando o reduciendo la necesidad de un procesamiento secundario. Los procesos son automatizados para una producción económica.
- El proceso de metalurgia de polvos involucra muy poco desperdicio de material; aproximadamente 97% de los polvos iniciales se convierten en producto.
- La forma particulada de los precursores permite hacer partes con un nivel de porosidad especificado, tal es el caso de filtros.
- Ciertas combinaciones de aleaciones metálicas y cermets son posibles únicamente por rutas pulvimetalúrgicas.
- La metalurgia de polvos se compara de manera favorable a la mayoría de los procesos de colada en términos de control dimensional. Se pueden mantener tolerancias de ± 0.13 mm.

No obstante, en la fabricación de compósitos por tecnología de polvos existen algunos factores que limitan la fracción volumétrica de cerámico que puede introducirse en la matriz metálica, tal como una distribución no homogénea de fases; contactos cerámico-cerámico; y porosidad a elevada fracción volumétrica de relleno. Alternativamente, técnicas de infiltración líquida permiten obtener compósitos con altos contenidos cerámicos.

2.2 Infiltración de metal líquido

La infiltración como un método de procesamiento ha sido utilizada durante muchos años. En el campo de la metalurgia de polvos, dos patentes por K. Friedrich en 1913, y H. Leiser en

1922, describen el proceso en el que una fase metálica se infiltra en un metal poroso compacto [13]. Durante la infiltración se controla la microestructura y las fases de los productos finales de manera eficaz. Los métodos de sinterización en fase líquida e infiltración líquida son procesos de fabricación de bajo costo en la obtención de materiales de alta densidad y buenas propiedades de resistencia [14,15]. Durante este proceso, la energía libre de superficie de un sistema de partículas se reduce a una temperatura elevada en presencia de una fase líquida. La reducción de la energía libre se manifiesta en densificación y cambios en el tamaño y forma del grano. La diferencia entre la sinterización en fase líquida y la infiltración líquida es que la infiltración es una variante de dos pasos de sinterización en fase líquida. La infiltración comienza con una preforma rígida compactada, generalmente formada por sinterización en estado sólido. El líquido se introduce en un esqueleto sólido que generalmente constituye la fase de refuerzo llamado preformado, el cual se pone en contacto con metal fundido que fluye a través de los intersticios para llenar los poros y así producir un compuesto. La infiltración requiere que la estructura de poros sea abierta y esté interconectada; para ello, el esqueleto del sólido debe tener al menos un 10% de porosidad [14]. La microestructura resultante carece de poros y es similar a otros materiales sinterizados en fase líquida.

2.2.1 Infiltración sin presión externa

En general, la infiltración de un cuerpo poroso por un líquido se lleva a cabo por la aplicación de vacío o una fuerza para promover la penetración del líquido dentro de los poros. Sin embargo, bajo condiciones especiales, puede obtenerse la infiltración satisfactoriamente sin la ayuda de fuerzas externas. Esto normalmente se conoce como *infiltración espontánea*. El término infiltración espontánea puede ser confundido con la idea de que la infiltración ocurre instantáneamente. En realidad, la infiltración espontánea no se refiere a la cinética del proceso, sino a que las condiciones termodinámicas del proceso son tales que la infiltración es auto promovida.

La infiltración de un cuerpo poroso por un líquido es convenientemente modelada presumiendo al cuerpo poroso como una multitud de capilares cilíndricos a través de los

cuales sube el líquido, como se muestra en la figura 2.1 [15]. En dicha figura R es el radio del capilar y θ es el ángulo de contacto entre las partículas sólidas y líquidas. Por medio de esta técnica se obtienen compuestos con formas intrínsecas y altos contenidos de material de refuerzo; su procesamiento se lleva a cabo en equipos simples, constituyendo un proceso potencialmente económico. La mayor dificultad que se presenta es la no mojabilidad de la fase cerámica por los metales líquidos; por lo tanto, es de gran importancia mejorar la mojabilidad para lograr una buena unión entre la matriz y el refuerzo. Algunos sistemas de buena mojabilidad para efectuar la infiltración sin presión externa son aquellos de aleaciones de aluminio con TiC, SiC y Al_2O_3 . Cuando esto sucede, las fuerzas de adhesión son mayores que las fuerzas de cohesión, entonces se desarrolla una presión capilar que provoca que el metal líquido ascienda y se introduzca espontáneamente por las cadenas de poros interconectados del preformado poroso [16-18].

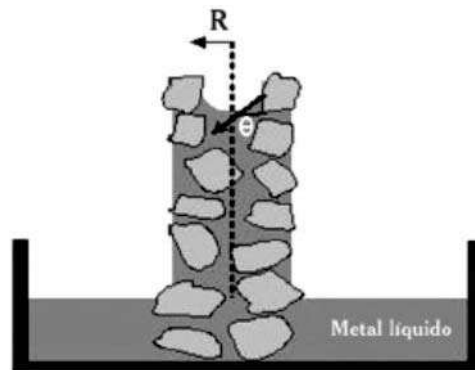


Figura 2.1 Representación esquemática de la ascensión de un líquido por un canal capilar formado entre partículas en un cuerpo poroso [15].

El mecanismo de infiltración puede ser controlado por métodos físicos y mecánicos. Así, factores que limitan la infiltración capilar son:

- El aumento de la viscosidad de la fase líquida.
- La reacción del líquido con la fase sólida que cierra las aberturas de poros del cuerpo sólido.

- El uso de una fase líquida que provoca solidificación isotérmica, cerrando los poros abiertos del cuerpo sólido por difusión selectiva de los elementos en el metal de aporte.

De la misma manera, factores que promueven la infiltración de metal líquido en una preforma cerámica en la obtención de compósitos de matriz metálica son:

- Uso de elementos de aleación que disminuyan el ángulo de humectación entre la fase líquida metálica y el cuerpo cerámico.
- Reacción química del metal líquido y la fase gaseosa causando disminución del ángulo de humectación entre el sólido y el líquido.
- Uso de elementos que provoquen reacción química, creando una diferencia de presiones locales en la fase sólida porosa y con ello aumento de la fuerza capilar.

2.3 Mojabilidad

La mojabilidad de los metales fundidos en substratos sólidos se ha convertido en un aspecto fundamental en la fabricación de compósitos metal-cerámico. La mojabilidad es la medida del ángulo de contacto entre el metal fundido y el cerámico y se indica por el ángulo de contacto θ entre las fases. Las moléculas de un líquido se atraen mutuamente por las fuerzas electroquímicas que operan a corta distancia, conocidas con el nombre de atracción molecular, y que dan lugar a los fenómenos de cohesión y adhesión. Se dice que un líquido moja a un sólido cuando el ángulo de contacto (llamado también ángulo de mojado) entre la gota del líquido y el sólido es menor a 90° . Así, la mojabilidad representa la capacidad de un líquido a esparcirse y formar interfaces sobre la superficie de un sólido por desplazamiento de los gases contenidos. Esta propiedad es función de la viscosidad y de la tensión superficial.

El mojado es medido experimentalmente del arreglo de una gota líquida en reposo y en equilibrio mecánico sobre una superficie sólida plana en una atmósfera adecuada [16]. La figura 2.2 muestra las fuerzas interfaciales, representadas como vectores γ_{SG} , γ_{SL} y γ_{LG} , que actúan en las interfases sólido/gas, sólido/líquido y líquido/gas, que convergen en el punto triple del arreglo sólido/líquido y se relacionan con la ecuación de Thomas Young:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (2.1)$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (2.2)$$

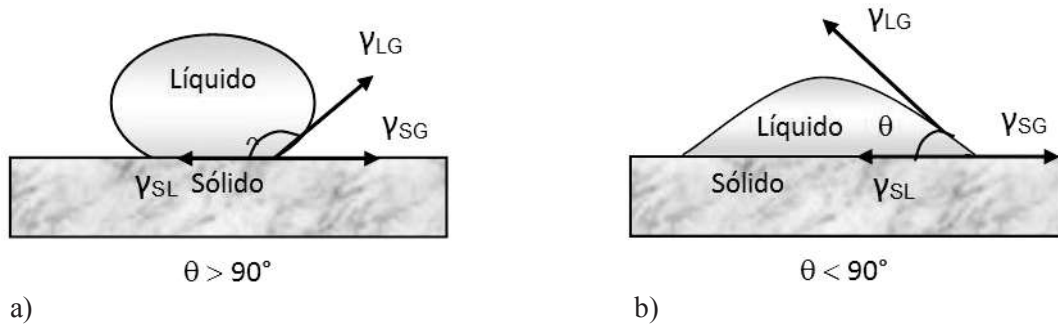


Figura 2.2 Equilibrio de fuerzas interfaciales en un sistema de mojado sólido-líquido. a) El metal no moja al cerámico; b) El metal moja al cerámico [16].

Si el ángulo $\theta < 90^\circ$, la adhesión de las moléculas líquidas a la superficie sólida es mayor comparada con la cohesión entre las moléculas del líquido, entonces se dice que el sistema está en condiciones de mojado debido a la disminución de la energía interfacial ($\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$). El mojado completo ocurre cuando $\theta \approx 0$, y la gota líquida se extiende sobre la superficie del sólido. Cuando el sistema favorece la formación de un área interfacial sólido-gas, el líquido adquiere una forma esférica, condiciones para la cual el ángulo de contacto $\theta > 90^\circ$. En tal caso el líquido no moja al sólido, presentándose un aumento en la energía libre del sistema ($\gamma_{SL} > \gamma_{SG}$) [15-18].

En algunos sistemas la energía interfacial entre el metal y el cerámico está influenciada por reacciones químicas. La producción de fases puede mejorar el mojado promoviendo una disminución en la energía interfacial. En este caso el ángulo de mojado se describe con la siguiente relación [16]:

$$\cos \theta = \cos \theta + \frac{\gamma_{SL} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} - \frac{\Delta G}{\gamma_{LG}} \quad (2.3)$$

Donde γ_{SL} y γ_{SL} son la tensión superficial entre el metal y el cerámico antes y después que se lleve a cabo la reacción, θ° es el ángulo de contacto antes que afecte la reacción, y ΔG es la energía libre de la reacción.

Estudios de infiltración de preformados porosos de TiC con aluminio y sus aleaciones, y recientemente con níquel, han sido realizados por el grupo de trabajo del Laboratorio de Materiales Compuestos del IIM, encontrando buena mojabilidad con ambos metales en la obtención de diversos compósitos por infiltración espontánea [4-8,18].

2.4 Compósitos TiC/Ni para alta temperatura

Los materiales base del compósito TiC/Ni son materiales altamente refractarios. El níquel (Ni) tiene una estructura cubica centrada en las caras (FCC) con parámetro de red 0.35167 nm a 20°C; su densidad es 8.902 g/cm³ y sus temperaturas de fusión y ebullición son 1453°C y 2730°C, respectivamente. Tiene un coeficiente de dilatación térmica lineal de 13.3 μm/m·K de 0 a 100°C, calor específico de 0.471 kJ/kg·K a 100°C, y conductividad térmica de 82.9 W/m·K a 100°C. Su resistencia a la tracción es 317 MPa y elongación de 30% en 50 mm [19]. Por su parte, el carburo de titanio (TiC) es un cerámico atractivo por su alto punto de fusión de 3260°C, baja densidad de 4.93 g/cm³, dureza extrema de 3200 HV, excelente resistencia al desgaste, alta conductividad térmica de 16.7 W/m·K, elevada resistencia al choque térmico, alta estabilidad química, y capacidad de deformación a alta temperatura de manera similar a los metales FCC [4,5,8,20,23]. Las características estructurales y las propiedades del TiC reflejan un cambio obvio en los enlaces atómicos a diferencia del metal puro. Los átomos de carbón dentro del TiC se consideran como átomos aislados que se incrustan dentro de la red cristalina del titanio. De acuerdo con la regla de Pauling [21], el porcentaje de contribución del enlace iónico se puede calcular por la siguiente ecuación:

$$\left[1 - \exp\left(-\frac{1}{4(x_A - x_B)^2}\right) \right] \times 100\% \quad (2.4)$$

Siendo x_A y x_B las electronegatividades de los átomos A y B del compuesto. Para el caso del Ti y C, las electronegatividades son 1.54 y 2.55 respectivamente, resultando en un porcentaje de enlace iónico Ti-C menor del 30%. Por lo tanto el enlace predominante es covalente [22,23].

La adición de partículas de carburo de titanio en una matriz de níquel puede mejorar notablemente las propiedades de la aleación, y en consecuencia, mejorar su comportamiento durante el uso en campo. Los materiales compósitos de matriz metálica base níquel reforzados con TiC, se consideran como posibles sustitutos de los compósitos WC-Co que se han venido desarrollando desde 1960, debido a su excepcional rendimiento mecánico y físico, incluso a alta temperatura para aplicaciones en refractarios, abrasivos y/o estructurales.

Las evidencias de la literatura no indican el uso de infiltración de níquel líquido en cuerpos porosos de carburo de titanio para la fabricación de compósitos TiC/Ni. Son pocos los trabajos que existen en este sistema compósito, y básicamente se basan en la fabricación in situ de los materiales por reacciones de precipitación y propagación, y en sistemas en estado sólido por variantes de metalurgia de polvos. Con el fin de obtener un mejor desempeño de las propiedades del material compósito, los estudios se centran en el mejoramiento de una distribución homogénea del TiC en la matriz del metal o aleación. Zhang y col. [24] fabricaron de manera exitosa materiales cermets del tipo TiC-xNi por una técnica de auto propagación a alta temperatura (*SHS Self High Temperature Synthesis*) combinada con prensado isostático en caliente. La técnica permitió fabricar los compósitos TiC/20 Ni y TiC/30Ni, donde la matriz de níquel envuelve por completo las partículas esferoidales de TiC formadas in situ. Sin embargo, la técnica limita el volumen de material que se puede llegar a producir. Actualmente, la mayor parte de los trabajos sobre compósitos in situ mediante el método SHS se centran en un alto contenido de material cerámico, que va desde 50% a 90% en peso.

Con la finalidad de incrementar la tenacidad del cerámico TiC y mejorar su sinterabilidad, Soon Gi Shiny [25] adicionó de 30 a 70% volumen cerámico a compósitos TiC/Ni partiendo

de polvos recubiertos con níquel por una técnica de revestimiento químico. Los compactos fueron sinterizados a 1350°C, logrando una densificación de 98-99% y una microestructura uniforme con distribución más homogénea del TiC en la matriz, comparado con mezclas convencionales de polvos TiC y Ni. Los cermets mostraron fractura dúctil para contenido de 30% vol. TiC, y rotura frágil para contenidos de 30% vol. TiC. El coeficiente de expansión térmica aumentó al disminuir el contenido de níquel, siguiendo un comportamiento casi lineal sobre la base de las fracciones de TiC y Ni.

La síntesis por auto propagación a alta temperatura (SHS) en medio líquido se ha utilizado ampliamente porque permite una incorporación adecuada del refuerzo formado. Ya-Feng Yang y col. [26] fabricaron un compuesto de matriz de acero reforzado localmente con partículas de TiC vía reacción de auto propagación a alta temperatura del sistema Ni-Ti-C durante la colada del acero. Una mezcla equivalente al 20% peso del total de la masa, correspondiente a una mezcla de polvos de Ni (99.5 %, 45 μm), Ti (99.5%, 25 μm) y C (99.5%), fueron añadidos al acero líquido. El incremento del tamaño de partícula de C desde 1 a 150 μm , indujo un aumento sustancial de la cantidad de poros en el compuesto, deteriorando las propiedades mecánicas; aquellos compósitos con adición de C de 1 μm presentaron mínima porosidad. Adicionalmente, el tiempo de ignición aumentó con el tamaño de partícula de C, lo que resulta en fases intermetálicas TiNi_3 y Ti_2Ni cuando se adiciona C de 38 μm y 150 μm , respectivamente. La temperatura de trabajo fue de 1498°C, encontrando una buena interfaz de unión entre el refuerzo y la matriz metálica para compósitos sintetizados con C de 1 μm , lo que resultó en un incremento de la dureza y resistencia al desgaste de estos compósitos, respecto de aquellos fabricados con polvo de ignición de C de mayor tamaño.

Aun cuando no se trata de una matriz de níquel puro, Sen y col. [27] sintetizaron un compuesto TiC/ Ni_3Al por precipitación in situ de fracciones volumétricas de 0.01, 0.05 y 0.1 de TiC en la fase líquida del intermetálico Ni_3Al . Se reporta una buena distribución del refuerzo a bajo contenido cerámico, mientras que el incremento de TiC indujo a la aglomeración del refuerzo. La temperatura crítica de nucleación para los precipitados de TiC resultó ser de 1475°C, mostrando el material un incremento del 40-50% en el esfuerzo de fluencia (YS), un 50% en

la resistencia ultima (UTS) y un 15-25% en el módulo, conforme se incrementó la fracción de TiC de 0 a 0.10, manteniendo constante un 2.5% de elongación a una temperatura de 500°C.

Mediante un proceso de reacción de propagación en una colada de fundición de níquel por inducción, Zong de Liu y col. [28] fabricaron un compuesto TiC-Ni con 20% de refuerzo al incorporar partículas reactivas de Ti y C a níquel líquido a 1700°C. La única segunda fase formada fueron los precipitados de TiC, el cual se encontró homogéneamente distribuido en la matriz metálica con dos morfologías distintas: por un lado una fase primaria con morfología cúbica de TiC, y otra en forma de fase eutéctica con morfología fibrosa. Los resultados muestran que es factible la síntesis del compuesto de matriz de níquel reforzado in situ por el TiC, teniendo una dureza de 41.5 HRC, módulo elástico de 385 MPa, resistencia a la cedencia de 385 MPa, alta resistencia a la tracción de 591MPa, y resistencia a la flexión de 1362 MPa. Como se aprecia en la micrografía de la figura 3.2, la interfaz formada es muy limpia entre los constituyentes, con una distribución aceptable del TiC en la matriz.

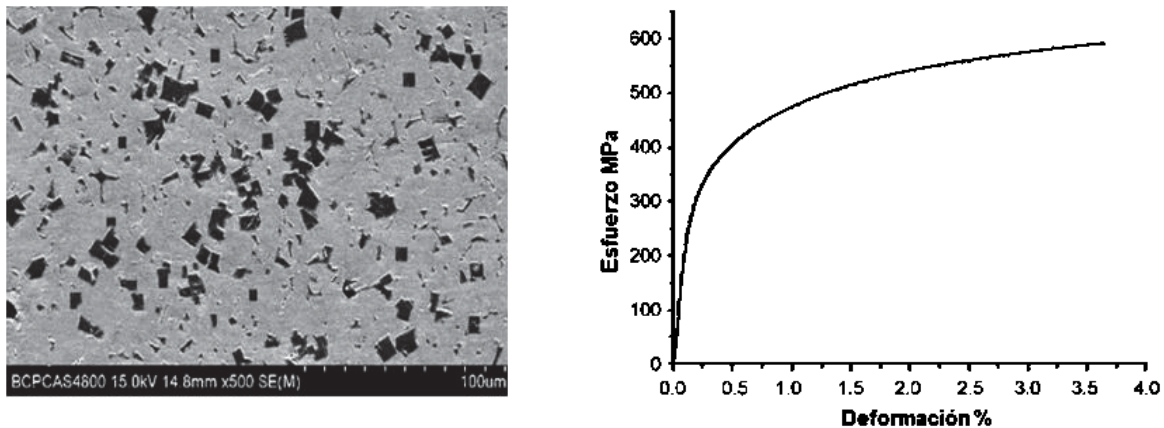


Figura 2.3 a) Microestructura típica de un compuesto 20% vol. Ni/TiC sintetizado por reacción de formación in situ del TiC en una colada por inducción de níquel a 1700°C. b) Curva característica esfuerzo-deformación del compuesto ensayado [28].

El compuesto TiC/Ni abre grandes expectativas que su síntesis ha sido estudiada por rutas poco convencionales. Yuxin Li y col. [29] reportan la fabricación del compuesto en un arreglo capa por capa mediante una técnica de aplicación de láser directo (DLF) al inyectar 20, 40 y

60% vol. de partículas de TiC al compuesto. Primeramente se realizó la mezcla de polvos en seco por 24 horas, siendo después fijados los parámetros DLF para una potencia láser de 1800-2200 W, tamaño del haz de 3.5x3.5mm, velocidad de desplazamiento de 200 mm/min, tasa de alimentación de polvo 1.8-2.4 g/min, y velocidad de flujo de gas 200 l/h. En su trabajo realizaron estudios de desgaste por perno en disco (*pin-on-disk*) con una carga de 30 N y una velocidad de 60 rpm. Los patrones de difracción de rayos-X mostraron únicamente las fases TiC y Ni en todo el rango volumétrico; la micro-dureza y resistencia al desgaste de los compósitos incrementó gradualmente con el incremento de la fracción volumétrica de TiC, logrando una dureza máxima de 1897.6 HV_{0.3} para un contenido de 60% vol. TiC. Los estudios de desgaste reportan una mayor pérdida de peso cuando el contenido de TiC fue de 20% vol. debido a su baja microdureza (Fig. 2.4).

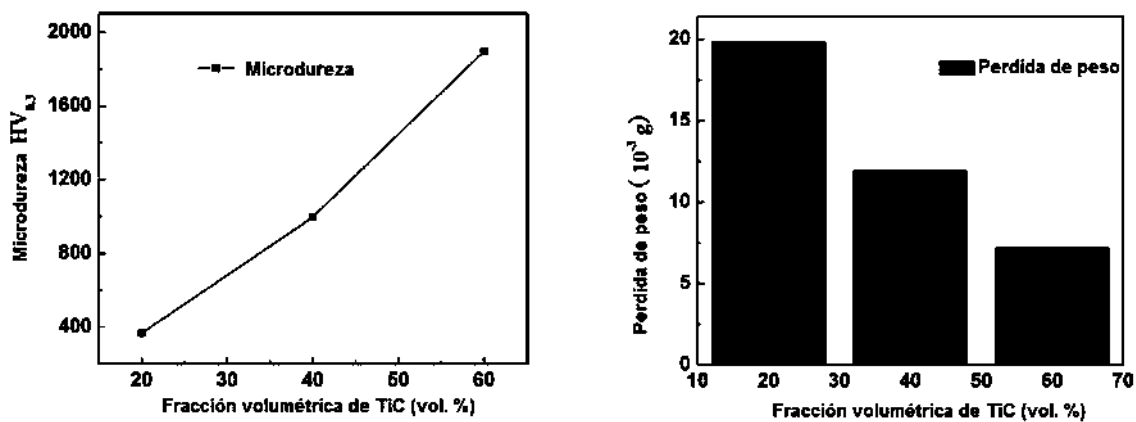


Figura 2.4 Curva de microdureza (a) y ensayo de desgaste (b), que muestran el incremento de dureza con el contenido de TiC, y una mayor pérdida de material por desgaste abrasivo en seco a bajos contenidos cerámicos en el compuesto 20% vol. TiC/Ni [29].

2.5 Unión por soldadura fuerte de materiales disímiles

Unir materiales en cualquier campo de aplicación es un requerimiento lógico para aprovechar al máximo sus características, pues a menudo la complejidad en el diseño de piezas incrementa la eficiencia. Para minimizar problemas de fabricación y permitir el armado de formas geoméricamente complejas, las piezas pueden fabricarse por secciones para luego ser

unidas. Por tanto, se requiere de técnicas de unión capaces de unir piezas grandes y pequeñas de manera relativamente simple.

Entre las técnicas de unión de materiales más comúnmente utilizadas, se encuentran la unión mecánica por remaches, tornillos, etc.; y las uniones indirectas por medio de adhesivos, soldadura heterogénea o de aleación (soldaduras fuerte y suave), y soldadura homogénea o autógena (por presión, por fusión y la combinación de ambas) [30,31]. Los procesos de unión también son necesarios para conectar o ensamblar piezas de materiales compósitos; es inevitable utilizar algún tipo de soldadura. Por su constitución matriz-refuerzo y unión disímil a contrapartes de metal, cerámico y compósito, el desarrollo de técnicas de unión adecuadas es uno de los principales retos para la industria de los materiales compósitos [5-8].

La soldadura fuerte (*brazing*) constituye una sub-categoría de la soldadura, en donde un material de aporte diferente a los materiales base a ser unidos, se usa para promover la unión sin causar fusión de estos. La unión primaria ocurre como resultado de la inter-difusión de algunos componentes elementales del material de aporte fundido y algunos constituyentes de los materiales base sólidos, y ocasionalmente, de alguna capa de reacción química [32]. Una característica notable de esta técnica es su capacidad de unir materiales disimilares y componentes de masa y tamaño distintos. De manera conceptual, la soldadura fuerte se define en la literatura como *el proceso de unión que es llevado a cabo a una temperatura arriba de 450°C, pero abajo del punto de fusión de los materiales a unir* [32,33]. En el desarrollo de la unión se distinguen tres etapas diferentes (Fig. 2.5):

1) *Fusión del material de aporte.* Define las composiciones de la intercapa (que por lo general inicia de un eutéctico) y del sólido en equilibrio local; es decir, las composiciones líquidas y sólidas del líquido y sólido adyacentes, mediante la dilución y ampliación de la intercapa líquida. Esta etapa es muy rápida, y no depende del largo alcance en la fase sólida.

2) *Solidificación isotérmica.* En esta etapa el soluto (depresor del punto de fusión) difunde desde la intercapa en los sustratos (materiales a unir) bajo concentraciones de equilibrio local y temperaturas constantes de unión, dando como resultado re-solidificación de la articulación a la temperatura de unión. Esta etapa se rige por la difusión de largo alcance en la fase sólida.

El tiempo requerido para que la solidificación isotérmica se complete depende del sistema empleado (sustrato e intercapa).

3) *Estado sólido de homogenización.* En esta etapa se produce la difusión del sobrante del componente depresor del punto de fusión (MPD) en la línea de unión y disminuye su capacidad soluble. Esto produce una concentración uniforme de soluto, homogenización del soluto restante, y eliminación de las segundas fases formadas en la línea de unión con el enfriamiento. Por lo tanto, la microestructura y las propiedades mecánicas de las uniones pueden aproximarse a aquellas de los materiales base.

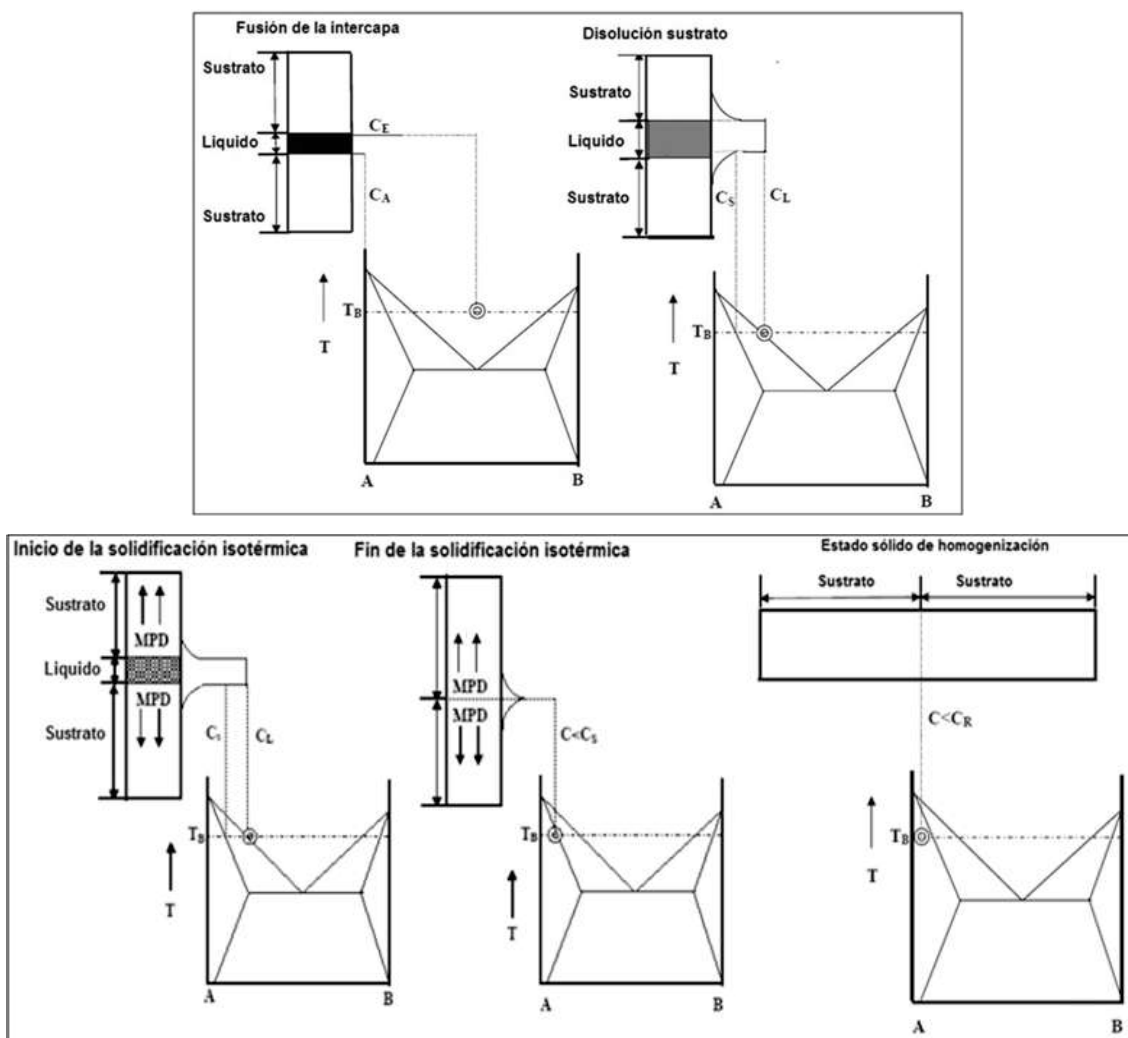


Figura 2.5 Estados de unión en soldadura fuerte: fusión de la intercapa, solidificación isotérmica y homogeneización. (A= sustrato; C_A = composición del sustrato; C_E =composición inicial del líquido (eutéctico); T_B = temperatura de unión; C_S =composición de sólidos; C_L = composición del líquidos; MPD= depresor del punto de fusión [34,35].

La unión por soldadura fuerte es el método preferido para unir una infinidad de materiales, incluyendo las superaleaciones base níquel, debido a las propiedades ofrecidas respecto a otros métodos convencionales de unión. La carga ejercida en una unión por soldadura fuerte, en comparación con aquellas por difusión, es mínima. Su tolerancia a capas de óxido estables en la superficie de contacto impide la fisuración en caliente de la junta de unión y el esfuerzo residual que conduce al agrietamiento post-soldadura, además de la eliminación de fases secundarias frágiles a lo largo de la articulación.

La resistencia de los metales base tiene un efecto profundo en la fuerza de la unión soldada, por lo que esta propiedad debe tenerse en cuenta en el diseño de los arreglos de unión. Un material base de alta resistencia, como las superaleaciones base níquel, produce soldaduras de mayor resistencia que los fabricados con metales comunes suaves. Cuando metales duros se sueldan, la fuerza de unión se vuelve menos predecible. Esto es porque hay reacciones metalúrgicas más complejas involucradas entre metales base duros y los metales de aporte. Estas reacciones pueden causar cambios en la dureza de los materiales base y puede crear tensiones residuales. También de vital importancia son los coeficientes de expansión térmica (CTE) de los materiales que componen la unión, ya que durante el enfriamiento, después de que el metal de aporte se ha solidificado, la diferencia entre los CTE puede generar tensiones residuales que pueden producir distorsión en la unión [36]. En aplicaciones a alta temperatura, es posible la ocurrencia de una rápida degradación de los componentes por los niveles de ciclos termomecánicos. El efecto del ciclo de soldadura en el metal base y la resistencia de la unión final debe ser considerada.

2.5.1 Temperatura de trabajo del material de aporte

En la mayoría de los casos, los metales de aporte para soldadura fuerte no tienen un punto de fusión único, sino que funden en un rango de temperatura específico. La temperatura a la cual una aleación de aporte es útil para formar una unión, siempre es mayor que la temperatura a la cual comienza a fundir. Con el incremento gradual de la temperatura, a través de todo el rango

de aleación, la relación de fase líquida a fase sólida incrementa; por tanto, la fluidez de la aleación incrementa. Este concepto se ilustra en la figura 2.6.

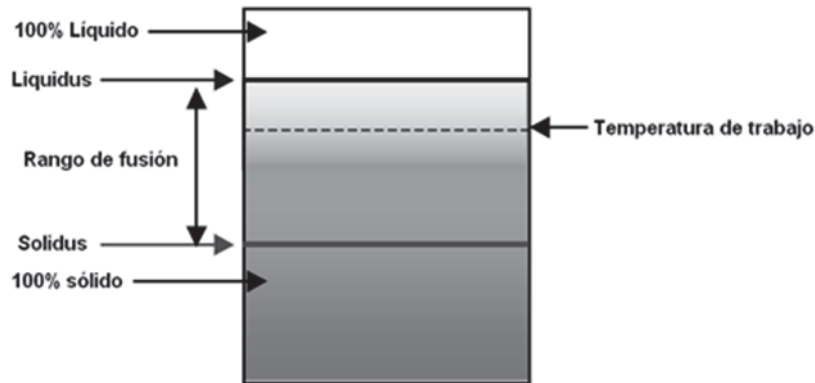


Figura 2.6 Efecto de la temperatura de trabajo en la formación de fases líquida y sólida [33].

A temperatura por encima del sólido, y muy a menudo por debajo de la temperatura de líquido, el material de aporte puede poseer un nivel de fluidez suficiente para fluir dentro de la abertura capilar y formar la unión. La temperatura a la que ésta ocurre es conocida como *temperatura de trabajo del material de aporte*.

Por conveniencia, los materiales de aporte se clasifican en cuatro grupos en términos de la temperatura de trabajo (Fig. 2.7), los cuales se describen a continuación [33]:

Grupo A. Temperatura de trabajo en el rango de 450 a 600 °C. Aleaciones propuestas específicamente para soldadura fuerte del aluminio y sus aleaciones.

Grupo B. Temperatura de trabajo en el rango de 600 a 850 °C. Aleaciones propuestas para uso en aire en materiales de ingeniería (cobre, latones, bronce, aceros, etc.). En la mayoría de los casos se requerirá un fundente.

Grupo C. Temperaturas de trabajo en el rango de 850 a 950 °C. Aleaciones cobre-zinc usadas en procedimientos de unión en asociación con flujo de gas.

Grupo D. Temperaturas de trabajo por encima de 900 °C. Aleaciones de alta temperatura para atmósferas reductora, inerte o sistemas a vacío. Un número limitado de casos de este grupo se traslapan con los grupos B y C.

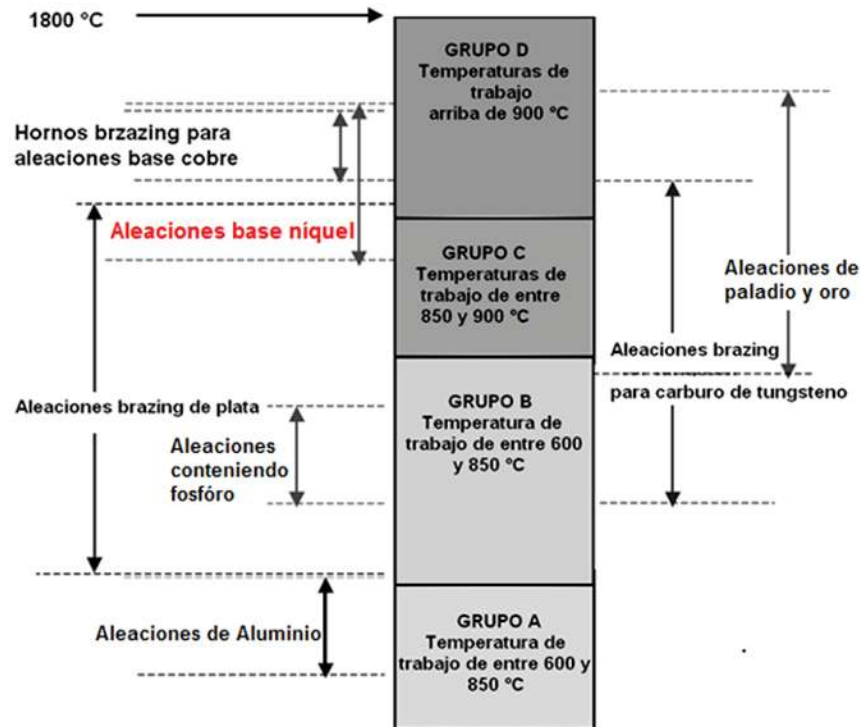


Figura 2.7 Grupos de familias más amplios de materiales de aporte de uso común [33].

Las máximas temperaturas de soldadura fuerte aplicadas son de aproximadamente 1600°C. Esta temperatura es característica de sistemas de aleación rodio-platino-paladio y rodio-platino; tales aleaciones se emplean en aplicaciones especializadas de procedimientos dentales y joyería.

2.5.2 Material de aporte y flujo capilar

Un gran número de metales puros y aleaciones son aplicados como materiales de aporte [4]. La selección de la *aleación de aporte* es de vital importancia para la calidad de la unión y su resistencia alcanzada. Algunas de las características que deben poseer los materiales de aporte son:

- Fluidez apropiada a la temperatura de unión para asegurar el flujo por capilaridad que proporcione una distribución completa en las superficies de unión.
- Estabilidad para evitar la liberación prematura de elementos de bajo punto de fusión.
- Capacidad para humedecer las superficies de los metales a soldar (buen mojado).
- Baja evaporación de los elementos de aleación a la temperatura de unión.
- Dependiendo de los requerimientos de servicio, la capacidad de producir o evitar interacciones con los materiales base.

Cuando la soldadura fuerte se practica a la atmósfera en presencia de aire, el acabado limpio de las superficies es provisto normalmente por el uso de un fundente. La abertura entre las contrapartes debe estar libre de obstáculos para permitir el flujo del material de aporte. La figura 2.8 muestra que para aberturas de unión del orden de 0.05 mm, la presión capilar de llenado es aproximadamente 200 milibar. Esto es, 20% de la presión atmosférica. Como resultado, y asumiendo que hay un gradiente de temperatura apropiado a través de la unión, cuando una abertura tan estrecha se presenta, la fuerza de atracción capilar es tan alta que la abertura succiona el metal de aporte fundido llenándola en el proceso. Cuando el espesor de la abertura aumenta, como se ilustra en la figura 2.8, la presión de llenado capilar disminuye. La conclusión de este hecho es que, para un flujo efectivo y buen llenado de la abertura a la temperatura de trabajo, la abertura entre las contrapartes de unión disímil debe estar en el rango de 0.05 a 0.20 mm.

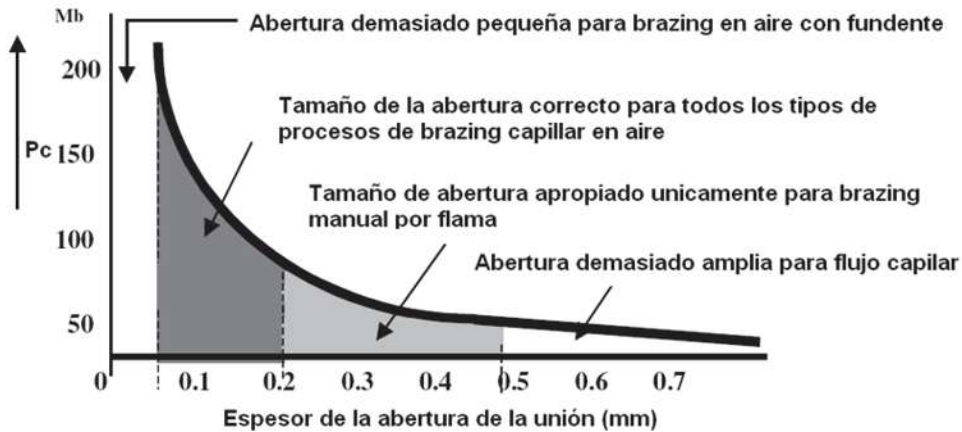


Figura 2.8 Atracción capilar, P_c (milibar), como una función del espesor de la abertura capilar [33].

Es fundamental para los procesos de mediano y gran flujo que el material de aporte se introduzca por capilaridad en la unión; un material de aporte que posee un apropiado nivel de fluidez siempre fluye en cualquier dirección, sea arreglo vertical u horizontal. Los principios fundamentales de la técnica de atracción capilar son relativamente complejos. La acción capilar da como resultado el fenómeno por el cual la tensión superficial provoca que el metal de aporte fundido pueda ser esparcido a la zona que cubre las superficies paralelas que van a ser soldadas. El fenómeno capilar es resultado de la tensión superficial entre los metales base y el metal de aporte. En la práctica las características de flujo del metal de aporte son influenciadas por consideraciones dinámicas que implican la viscosidad, presión de vapor, la gravedad y las reacciones metalúrgicas entre el metal de relleno y el metal base [33,36].

Un factor fundamental relacionado al flujo de la aleación de aporte es que debe ser capaz de mojar al metal a unir. Cuando la aleación de aporte disuelve una pequeña cantidad del metal base sobre el que está apoyado, se considera que ha llegado a mojarlo. Esto significa que, durante el tiempo que el material de aporte está fundido y en contacto con el material base, continuará disolviéndolo en pequeñas cantidades. Como resultado, la composición del metal de aporte en la unión sufre cambios continuos hasta que solidifica (Fig. 2.9). La acción de flujo del material de aporte a menudo, pero no siempre, causa derrame en las superficies, lo que asegura máxima entereza de la unión.

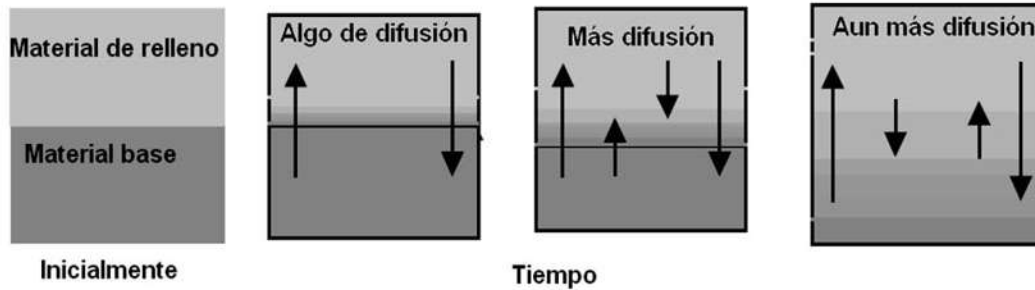


Figura 2.9 Representación del cambio progresivo de composición en la interfase de unión cuando un material de aporte moja al material base [33].

La cantidad de inter-aleado que ocurre entre el material de aporte fundido y el material base durante el proceso de mojado, y que forma una nueva aleación (material base + material de aporte), está íntimamente relacionado a tres factores: 1) el tiempo en el cual la aleación dura fundida y en contacto con el material base; 2) la temperatura del material de aporte fundido; 3) la similitud de la composición del material base y el material de aporte. El efecto global es que el inter-aleado que ocurre puede tener una mayor influencia sobre la fluidez del material de aporte y su capacidad para fluir por capilaridad.

En algunos casos, la cantidad de material base disuelto por el metal de aporte, promueve un incremento en el punto de fusión del material de aporte. Esto puede llevar a situaciones donde, el punto de fusión de la nueva aleación formada incrementa gradualmente hasta lograr una temperatura igual a la temperatura de la operación de soldadura. En situaciones como estas, cuando el punto de fusión de la nueva aleación aumenta y su rango plástico aumenta, se reduce gradualmente la fluidez del metal fundido. Como resultado, las características del metal de aporte fundido llegan a ser bastante dañadas.

2.5.3 Estrés térmico

Un fallo en la soldadura puede ser resultado de la tensión inducida térmicamente. En ocasiones a veces puede ocurrir cuando hay grandes diferencias entre los tamaños de los

componentes que forman el ensamblaje, aunque este problema también puede presentarse incluso cuando los componentes se hacen de los mismos materiales. Sin embargo la fuente principal de los problemas de tensión inducidos térmicamente, se refiere a aquellos casos en donde materiales con diferente coeficiente de expansión lineal son unidos entre sí. Como regla general, no hay dos metales que se expandan en la misma proporción cuando se calientan a una temperatura común. Esto no representa un problema durante la etapa de calentamiento, si no más bien cuando éste es interrumpido y el conjunto formado empieza a enfriarse, pues las contrapartes intentan tomar las dimensiones originales que tenían a temperatura ambiente, lo cual no es posible debido a la presencia de la aleación de aporte entre ellos (Fig. 2.10) [36].

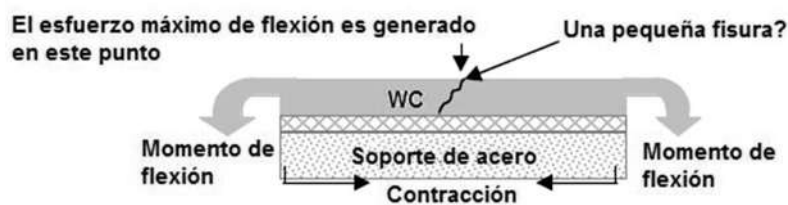


Figura 2.10 Efecto de la contracción térmica diferencial [36].

Dependiendo de las propiedades físicas de los materiales que se están uniendo, y de aquellas del material de aporte utilizado, las tensiones pueden ser tan grandes como para producir el fallo de la unión debido a la fractura de la capa de aleación de soldadura; el agrietamiento de uno de los dos materiales que componen el conjunto; o la distorsión severa del componente.

2.6 Características de la aleación de aporte BNi3 y metal base Inconel-600

En esta sección se describen las principales características de los materiales empleados en el proceso de soldadura fuerte motivo de esta investigación: aleación de aporte BNi3 y metal base Inconel-600, unidos en ensamblaje al compuesto TiC/Ni.

2.6.1 Aleaciones de aporte base Níquel (Clase NI)

Las aleaciones de aporte base níquel producen soldaduras con alta fuerza de unión y resistencia a la oxidación para servicio a elevada temperatura. Los procesos de soldadura fuerte con estas aleaciones de aporte son particularmente útiles en la unión de superaleaciones níquel-cromo, tales como INCONEL y algunas aleaciones NIMONIC y UDIMET, aplicadas en la industria aeronáutica y nuclear.

La adición de un mínimo de 1.4% peso de boro en níquel es necesaria para producir una lamina amorfa. Esta es una deficiencia importante en la serie de aleaciones con boro. El boro, a pesar de que juega un papel importante en la mejora de la mojabilidad y el flujo del metal de aporte, no es bien tolerado en algunos casos de aplicación. En general, el boro y el silicio inducen un efecto similar para abatir la temperatura de líquidus en sistemas binarios. Su efecto reductor es de aproximadamente $23^{\circ}\text{C}/\text{at}\cdot\%$ para la aleación Ni-Si, y $22.3^{\circ}\text{C}/\text{at}\cdot\%$ para aleaciones Ni-B. La figura 2.11 muestra el diagrama ternario Ni-B-Si, sistema con dos eutécticos aproximadamente a 993 y 991°C , indicados como E1 y E2 respectivamente [37].

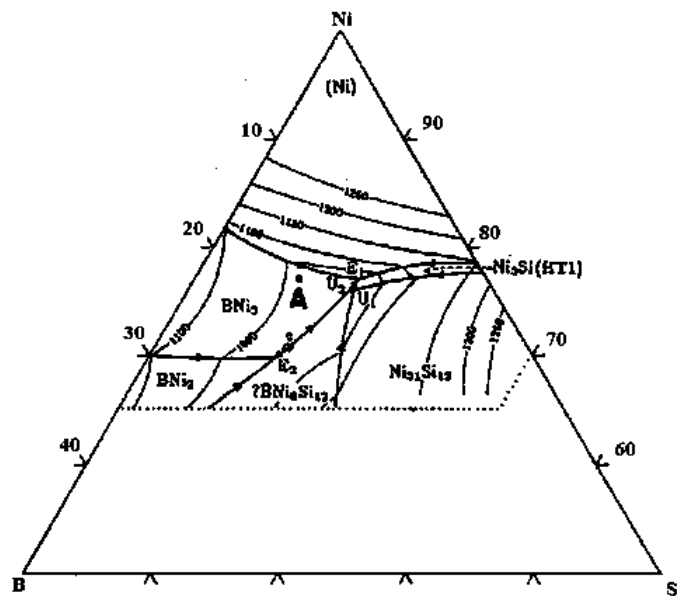


Figura 2.11 Diagrama ternario de la aleación B-Ni-Si [37].

La selección de las concentraciones de boro y silicio en el metal de aporte, se basa principalmente en alcanzar un cierto equilibrio entre sus temperaturas de fusión y la mojabilidad, así como cualquier efecto adverso que el boro puede causar en las propiedades mecánicas de la soldadura. Estas aleaciones presentan fases duras (boruros, silisuros, carburos) que juegan un papel importante en la conducta al desgaste y resistencia a la corrosión. De las fases sólidas, dos compuestos ternarios han sido detectados en el sistema ternario [38]. Una fase ternaria no estequiométrica con una composición $Ni_{4.6}Si_2B$ (τ_1), y otro compuesto de composición Ni_6Si_2B (τ_2).

Aleaciones de aporte típicas base níquel contienen 70 a 95% níquel. Aun cuando los elementos B y Si son fuertes depresores de la temperatura de fusión, ninguno de ellos aleados por sí solos a Ni producen una aleación de aporte satisfactoria. Sin embargo, aleados juntos en níquel con 1.5-3.5% B y 2.75-4.0% Si, forman excelentes aleaciones de aporte para soldadura fuerte. La adición de silicio mejora también la resistencia a la corrosión. Algunas de esas aleaciones se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Composición, temperaturas de fusión y densidad de aleaciones de aporte base níquel [37].

MBF Aleación	AWS & AMS Clasificación	Composición nominal, %peso									T_f (°C)		ρ (g/cm ³)
		Cr	Fe	Si	C*	B	F	Co	Ni	S	L		
15		13	4.2	4.5	0.03	2.5		1.0*	Bal	965	1103	7.82	
20	AWS BNi2/ AMS 4777	7.0	3.0	4.5	0.06	3.2			Bal	969	1024	7.88	
30	AWS BNi3/ AMS 4778			4.5	0.06	3.2			Bal	984	1054	8.07	
50	AWS BNi-5a	19		7.3	0.06	1.5			Bal	1052	1126	7.70	
51	AWS BNi-5B	15		7.3	0.06	1.4			Bal	1030	1070	7.73	
55		5.3		7.3	0.08	1.4			Bal	950	1040	7.72	
60	AWS BNi-6				0.10			11	Bal	883	921	8.14	
80		15			0.06	4			Bal	1048	1091	7.94	

Todas las aleaciones amorfas tienen una única combinación de propiedades mecánicas causadas por su estructura de corto alcance. Láminas de aleación ternaria muestran un típico comportamiento de los materiales frágiles; por otro lado, pueden ser dobladas sobre sí mismas varias veces, mostrando un alto grado de ductilidad. La explicación de esta dualidad inusual en propiedades mecánicas es dada por Davis y Ramanan [39], quienes argumentan que como resultado de la ausencia de endurecimiento de trabajo, los vidrios metálicos se comportan como los materiales plásticos. Como tal, en ensayos de tracción la falla ocurre con la fluencia y la ductilidad macroscópica es equivalente a la deformación elástica a la falla. En el sentido técnico esta se clasifica como comportamiento “frágil”. En otras palabras, muestras de aleaciones de aporte tienen un límite elástico muy alto y muy baja ductilidad cuando están sometidos a ensayos de tracción.

2.6.2 Metal base superaleación Inconel 600

El origen y desarrollo de las superaleaciones puede ser considerado como un sinónimo con el nacimiento y progreso de las turbinas de gas. Aunque los principios de las turbinas de gas se habían conocido durante muchos años, la aplicación industrial se retrasó por más de dos décadas debido a la falta de materiales adecuados [40]. La gama de aplicaciones para las que se utilizan superaleaciones se ha expandido a muchas otras áreas, entre ellas en la industria aeronáutica, industria química, y motores de cohetes, debido a su capacidad para retener la mayor parte de su resistencia incluso después de largos tiempos de exposición por encima de 650°C. Su versatilidad deriva del hecho de que combinan alta resistencia con buena ductilidad a baja temperatura, y estabilidad superficial excelente.

Entre las aleaciones base níquel [40-42], el Inconel 600, desarrollado en 1931, con un contenido de Ni 72%, 16% Cr y 8% Fe, es un material estándar de ingeniería para aplicaciones que requieren resistencia a la corrosión y al calor. La aleación presenta la combinación deseable de alta resistencia y buena maquinabilidad, y se usa ampliamente en la industria química en calentadores y condensadores para el procesamiento de ácidos grasos, y en el campo aeronáutico en motores y componentes del fuselaje que deben soportar alta

temperatura, como son cables de seguridad, revestimientos de escape y sellos de turbina (Fig. 2.12).



Figura 2.12 Corte transversal y componentes de una turbina moderna (Rolls-Royce Trent 1000) [43].

La microestructura típica de una superaleación base níquel es mostrada en la figura 2.13 y consiste de lo siguiente:

- Matriz gamma (γ). La fase gamma es una solución sólida austenítica base níquel con estructura FCC y una distribución aleatoria de diferentes especies de átomos. Comprende un alto porcentaje en solución de elementos como Co, Cr, Mo y W.
- Gamma prima (γ'). Los solutos esenciales, Al y/o Ti, se añaden en cantidades y proporciones mutuas con una concentración total típica menor a 10% peso, con el fin de precipitar las fracciones de alto volumen de la estructura cubica primitiva $[\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})]$ coherente con la matriz γ .
- Carburos. El carbono (0.05-0.2% peso) combinado con los elementos refractarios y radiactivos Ti y Cr, forma carburos que, después del tratamiento térmico y servicio, generan bajos carburos tales como M_{23}C_6 y M_6C en los límites de grano.

- Limite de grano γ' . La exposición a tratamientos térmicos y servicio genera una película de γ' a lo largo de los límites de grano, lo que ayuda a mejorar las propiedades de fluencia de ruptura.
- Boruros. Los elementos C y B son adheridos como soluciones sólidas para el fortalecimiento de los límites de grano (y por lo tanto se utilizan con aleaciones policristalinas). Cuando la solubilidad sólida de boro es excedida, la posibilidad de formar boruros se ve incrementada.

La resistencia a alta temperatura de las superaleaciones base níquel surge de una combinación de diferentes mecanismos de fortalecimiento, incluyendo las contribuciones de los elementos de solución sólida, y los límites de grano. Sin embargo quien provee la mejor resistencia es la coherencia del compuesto intermetálico γ' precipitado en una matriz γ [44].

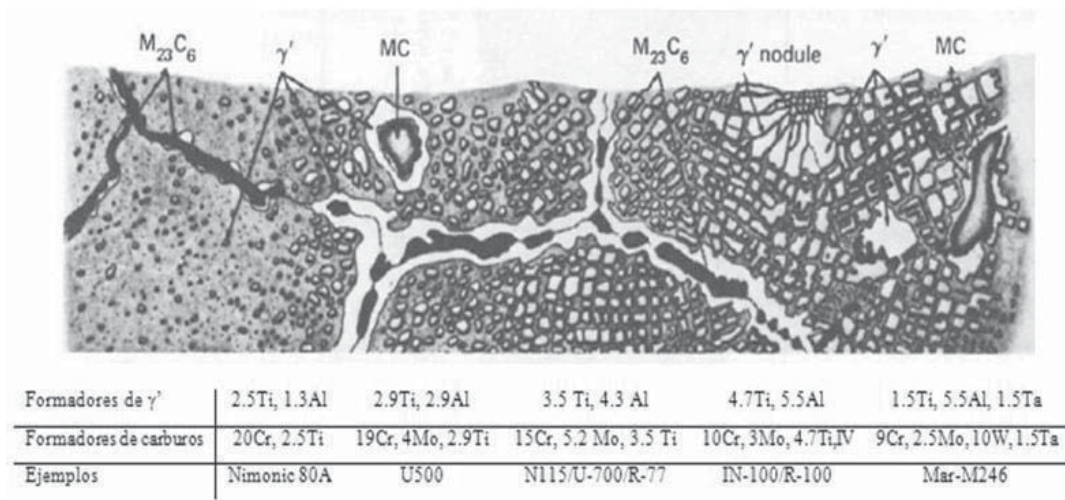


Figura 2.13 Representación esquemática de la microestructura típica de una superaleación base Ni [44].

La aleación Inconel 600 es una estable, solución sólida austenítica. Las únicas fases presentes en la microestructura son nitruros de titanio, carburos de titanio (o soluciones de dos componentes comúnmente llamados cianonitruros) y carburos de cromo. Esos nitruros y cianonitruros son estables a todas las temperaturas por debajo del punto de fusión y no se ven afectados por el tratamiento térmico. A temperaturas entre 540°C y 980°C, carburos de cromo

precipitan fuera de la solución sólida. La precipitación ocurre tanto en los límites de grano, como en la matriz. A temperaturas por encima de 760°C, los carburos predominantes son Cr₇C₃. Debajo de 760°C los carburos Cr₂₃C₆ también están presentes. A 980°C las partículas de carburos finamente dispersas en la microestructura de la aleación, que exhiben crecimiento de grano, empiezan a unirse. La solución de carburos empieza a 1040°C. Tratamientos de 1 a 2 horas disuelven los carburos completamente y se origina un crecimiento de grano mayor. Este tratamiento de solubilizado es benéfico en la obtención fluencia máxima y resistencia a la rotura [41,42]. Algunas constantes físicas de la aleación Inconel 600 son dadas en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Propiedades del Inconel 600 [42]

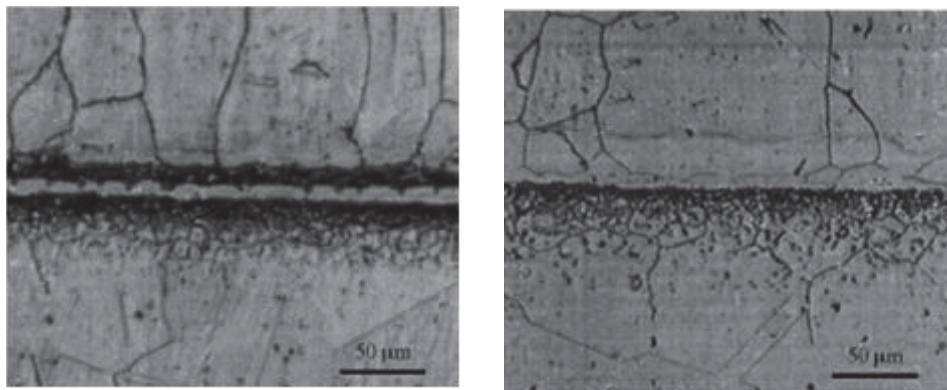
Propiedad	Valor
Densidad	8.47 g/cm ³
Punto de fusión	1413°C
Coefficiente de expansión	13.3 μm/m °C
Modulo de rigidez	75.6 GPa
Modulo elástico	206 GPa
Dureza vickers	135 HV
Resistencia a la flexión	221 MPa

2.7 Estado del arte en la soldadura fuerte de Inconel 600 y materiales compósitos

El método de unión brazing se ha utilizado ampliamente en la unión de materiales disímiles; de esta manera, se aplica a sistemas cerámico-cerámico, cerámico-metal, metal-metal, y recientemente compósitos-metal y compósitos-cerámicos. La técnica tiene aplicaciones en la industria aeroespacial, energética, de transporte y electrónica [33,36,45-47]. Las superaleaciones base níquel, por poseer excelentes características estructurales estables a alta temperatura, y ser resistentes a la corrosión y oxidación, son ampliamente utilizada en la industria como componentes de motores de reacción, aeronaves y cohetes, así como en partes

de reactores nucleares. La unión de superaleaciones por soldadura fuerte emplea aleaciones con uno o mas elementos como B, Si, Nb, los cuales disminuyen el punto de fusión de la aleación y promueven un mejor mojado de las superficies [37,40].

Xiaowei Wu y col. [48,49] reportan el efecto del tiempo y temperatura de trabajo en las juntas de unión de superaleaciones base níquel Inconel 718 a una Inconel X-750, empleando como intercapa una aleación amorfa Ni-7Cr-3Fe-3.2B-4.5Si (% peso), en el rango de 1100-1150°C de 0 a 300 seg. Encontraron condiciones de mojado con el material base, sin embargo a tiempos de permanencia cortos, existe la formación de fases eutécticas e intermetalicos duros y frágiles en la línea de unión. Con el fin de mantener una matriz dúctil en la aleación y evitar la precipitación masiva de intermetalicos, se incrementó la temperatura de soldadura y el tiempo de permanencia, lo que permitió eliminar los compuestos intermetalicos formados, mejorando las propiedades mecánicas de la junta de unión. Las imágenes de la figura 2.14 muestran la evolución de la microestructura respecto al tiempo y temperatura de unión.



a) b)

Figura 2.14 Microestructuras de uniones realizadas con la aleación de aporte AMS 4777.

a) 1100°C, 0 s; b)1200, 300 s [48].

La difusión de B y Si tiene mayor efecto sobre la microestructura de la junta soldada. Cuando la estructura eutéctica desapareció, la difusión de Cr y/o Fe en la zona de la junta soldada mejoró la resistencia al corte de la muestra. La microestructura de la junta de unión es un

indicador de la resistencia al corte de la muestra, comportamiento que se muestra en el gráfico de la figura 2.15. La cantidad de estructuras eutécticas en la línea central de unión reduce significativamente la resistencia de las uniones.

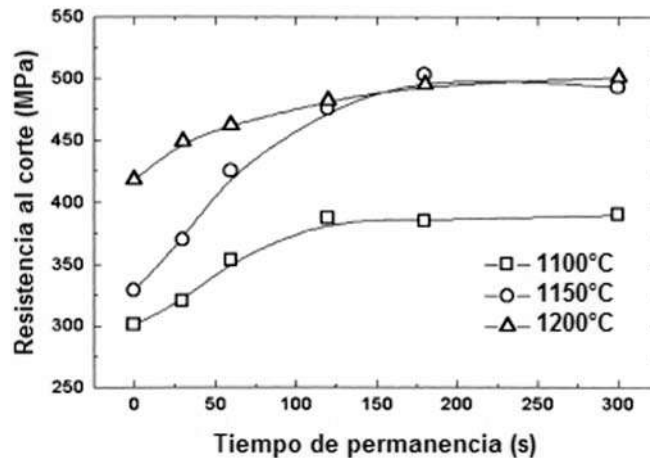


Figura 2.15 Resistencia al corte a diferentes tiempos y temperaturas de unión de 1100, 1150 y 1200°C [48].

Otra investigación en la unión de superaleaciones por soldadura fuerte es la realizada por Yeh y Chuang [50], quienes estudiaron el efecto de la presión externa en arreglos de superaleaciones Inconel 718 utilizando dos tipos de aleación de aporte, Ni-P y Ni-Cr-P. Utilizando un método de soldadura fuerte convencional, se encontró mejor resistencia al corte y a la oxidación con la aleación Ni-Cr-P. Cuando la soldadura se llevó a cabo con presión, la fuerza de unión aumentó para ambas aleaciones de aporte. La resistencia al corte de Ni-P sin presión aplicada fue de 95.5 MPa, y 227.3 MPa al aplicar una presión externa de 7.0 MPa. En un proceso de soldadura la resistencia de unión es menor cuando existen fases intermetálicas en la línea central de unión que cuando ésta se encuentra libre de compuestos. El uso de la presión externa disminuyó en gran parte las fases intermetálicas a través de la expulsión de la fase líquida enriquecida con componentes depresores del punto de fusión para cada aleación, como lo es fósforo (Fig. 2.16). Se encontró que la microdureza promedio con la aleación Ni-P

en la interfaz de unión decreció con la aplicación de carga externa como resultado de la disminución en volumen de las fases intermetálicas (Fig. 2.17)

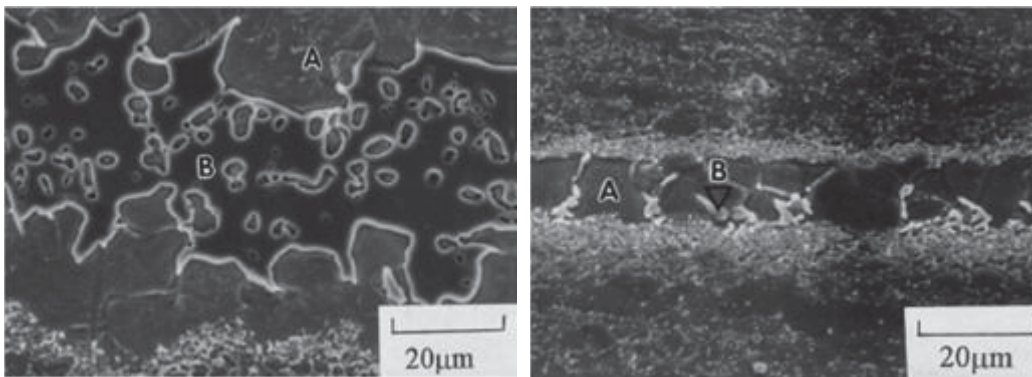


Figura 2.16 Interfases de unión empleando la aleación Ni-Cr-P a 980°C por 10 min. a) 0 MPa, b) 7.0 MPa de presión externa [50].

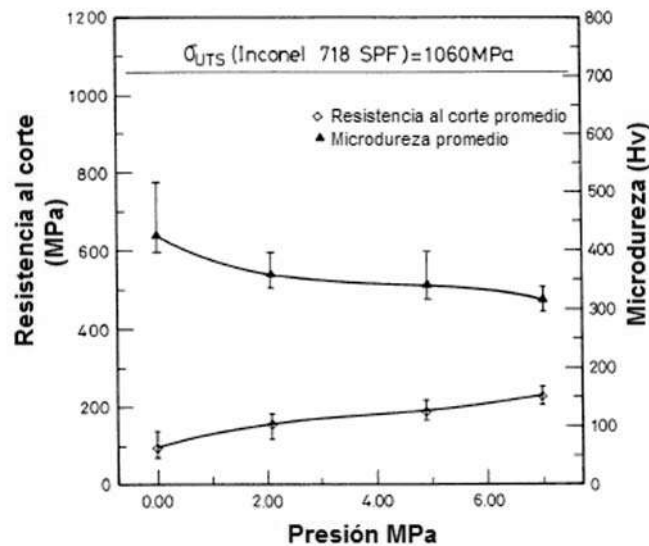


Figura 2.17 Resistencia al corte y microdureza Inconel 718/Ni-Cr-P a lo largo de la interfaz de unión bajo varias presiones [50].

Mosallae y col. [51] estudiaron la microestructura de unión de una superaleación Inconel 738 de bajo carbono utilizando la aleación de aporte BNi-3. Los resultados muestran que en tiempos cortos y máxima temperatura de trabajo, se forman albercas líquidas en la interfaz. Se observa que la fractura se propaga principalmente a través de la interfaz de unión. La

formación de compuestos intermetálicos ricos en B actúa como centros de estrés y crean un camino de baja resistencia para la propagación de grietas. Por el contrario, una solidificación isotérmica libre de fases no deseadas en la zona de unión mejora las propiedades mecánicas. El valor máximo de 610 MPa fue obtenido a 360 min y temperatura de trabajo de 1150°C.

Las propiedades de los cermets atraen la atención para aplicaciones estructurales y funcionales, lo cual implica su unión a componentes disímiles como el acero y superaleaciones. Zhang y col. [46] llevaron a cabo la unión brazing de un cermet de TiC-Ni a acero. Dentro de los productos de reacción interfacial encontraron la presencia de (Cu,Ni) y Ag+Cu en solución sólida, y (Cu,Ni)+(Fe,Ni) a lo largo de todo el espesor de unión cermet a acero. Se reporta una resistencia máxima al corte de 95.7 MPa y fractura por clivaje en la zona de la solución sólida Ag+Cu.

Feng y col [52] reportan el uso del cermet Ni/TiC unido a un acero inoxidable utilizando una aleación ternaria Ag-Cu-Zn. Se encontró un efecto favorable del zinc en el grado de humectación, observando difusión de la plata hacia la matriz del cermet a temperatura de 850°C. El uso de la aleación ternaria tiene buena capacidad de humectación y promueve buena adherencia mecánica de los elementos presentes, sin embargo éstas son fueron evaluadas. Otro estudio de unión disímil se dio en uniones cerámico-metal. La eficiencia térmica de motores de reacción, reactores de fusión nuclear, entre otros, se centra principalmente en la capacidad de trabajo de sus componentes a altas temperaturas y la facilidad de reparación post-servicio. McDermid y col. [53] propusieron el sistema de unión brazing SiC/BNi-5/Inconel 600 a temperatura de 1200°C y tiempos de exposición de 5 a 20 minutos, encontrando que debido al alto punto de fusión del material de aporte (1170°C), no es factible de unión el sistema. Se observó reacción entre el SiC y la aleación de aporte, favoreciéndose la descomposición por la elevada temperatura de trabajo. La diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de cada material provocó estrés térmico y la formación de compuestos intermetálicos en la interfaz cerámico-aleación de aporte.

Chang, y col. [54], desarrollaron la unión de alúmina a Inconel 600 y alumina-UMCo-50 (aleación base cobalto), con propósito de aplicaciones a alta temperatura. El material de aporte

consistió de la aleación Sn-10Ag-4Ti; la temperatura de trabajo fue de 900°C con un tiempo de 10 minutos. Se mostró buena mojabilidad hacia los materiales base, evaluando la resistencia de la unión formada; se encontró una resistencia de 69 MPa y 57 MPa para la Alúmina-Inconel y Alúmina-UMCo-50, respectivamente (Fig. 2.19). El estrés térmico observado en otros casos [36,55] puede ser disminuido con un material de aporte de bajo punto de fusión. El níquel asociado a la aleación Inconel 600, y el cobalto de la aleación UMCo-50, difundieron hacia la aleación de aporte, lo que pudo ser benéfico para el reforzamiento de la matriz débil de aleación base Sn.

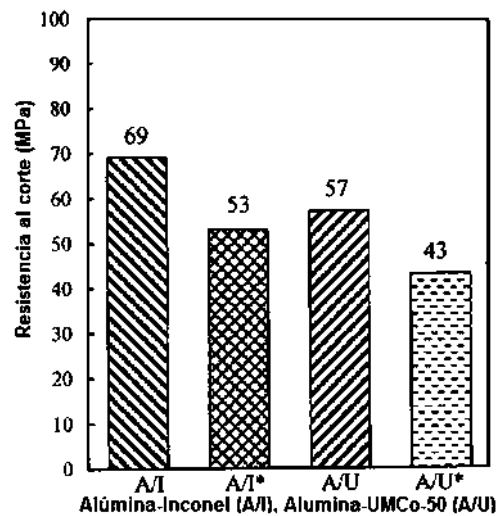


Figura 2.18 Comparación de la resistencia al corte de uniones Alúmina-Inconel y Alúmina UMCo-50 (*Ag26Cu8Ti como material de aporte) [54].

METODOLOGÍA

3. Unión y caracterización de la soldadura fuerte TiC/Ni - BNi3 - Inconel 600

El presente capítulo presenta la descripción de los materiales, procedimientos, técnicas y equipos empleados durante el procesamiento y caracterización del compuesto TiC/Ni, así como su unión a la superaleación base níquel Inconel 600. La sección experimental se divide en dos apartados. La primera incluye la síntesis del compuesto TiC/Ni con alto contenido de refuerzo (60% vol.) a través de una ruta de infiltración sin presión externa. La segunda describe el procedimiento de unión por soldadura fuerte del compuesto a Inconel 600 empleando como intercapa de unión la superaleación AWS/BNi3, así como el método de evaluación de la resistencia mecánica al corte de las uniones.

3.1 Síntesis del compuesto TiC/Ni

El compuesto de matriz de níquel reforzado discontinuamente con partículas de carburo de titanio se preparó por infiltración capilar de níquel grado electrolítico en preformados porosos de carburo de titanio. Las preformas de TiC (*H.C. Starck*, $D_{50}=11.3 \mu\text{m}$) fueron preparadas por compactación axial en frío y sinterización en atmósfera de argón. Se efectuaron cálculos previos para determinar la masa de polvos y geometría de la muestra que de origen a preformados porosos con 60% vol. en contenido de sólidos. De esta manera, se utilizaron 20 gramos de polvo de TiC que fueron vaciados en la cavidad rectangular de un dado de acero grado herramienta sin adición de ligantes. Los polvos fueron compactados a 14 MPa de

presión en una prensa hidráulica *Carver*, dando origen a preformados en verde con sección transversal de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ y 6.5 cm de longitud (Fig. 3.1).

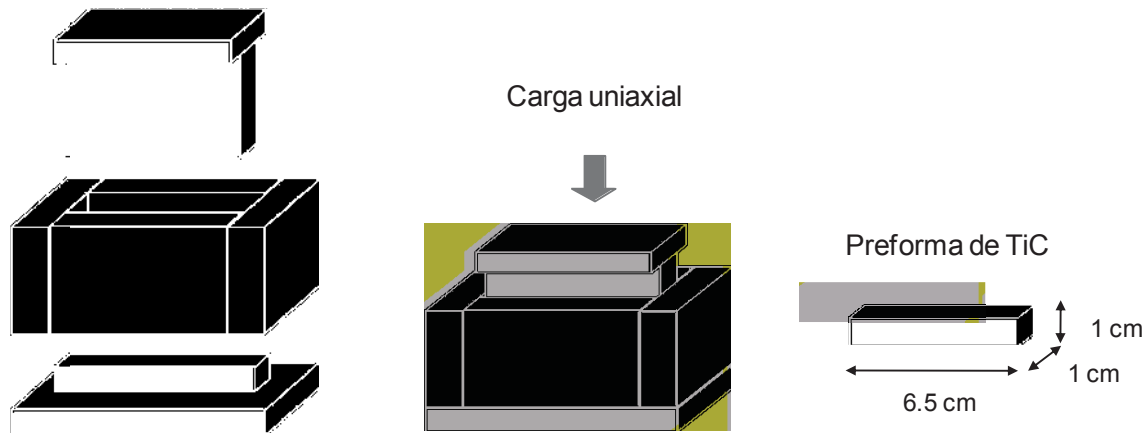


Figura 3.1 Matricería para compactación de preformas en verde.

Con el propósito de proveer de mayor manejabilidad a los preformados y fortalecer los canales porosos para que no se fracture la pieza durante la infiltración del líquido metálico, las preformas en verde fueron parcialmente sinterizadas a 1250°C durante 1 hora en un horno tubular *CARBOLITE* con cámara de tubo de mullita bajo flujo continuo de argón (*Infra*, 99.9%) para disminuir la posible oxidación del carburo. Las preformas son enfriadas por convención natural en el horno y posteriormente retiradas del mismo a una temperatura inferior de 100°C . Este procedimiento garantiza preformas porosas de TiC con 40% de porosidad abierta.

El compuesto TiC/Ni (60% vol. TiC) se obtuvo por infiltración capilar del metal en las preformas sinterizadas a temperatura de 1515°C durante 25 min. Granalla de níquel grado electrolítico (99.99%) es colocada en un crisol de grafito junto con la preforma de TiC en posición vertical. El crisol se introduce en la cámara de mullita de un horno tubular vertical *CARBOLITE* bajo atmósfera dinámica de argón, y la temperatura es incrementada conforme al ciclo de calentamiento mostrado en la figura 3.2. El control de calentamiento se practica

conforme a lo mostrado para no tener un sobrecalentamiento del líquido metálico más allá de la temperatura programada, además de lograr que la preforma que es precalentada alcance la temperatura de equilibrio. Una vez fundido el níquel y alcanzada la máxima temperatura, el frente líquido asciende por acción capilar para ocupar la porosidad del cuerpo cerámico, reemplazando así las interfaces sólido-gas por interfaces sólido-líquido. Lograda la infiltración completa, se permite enfriar y solidificar la matriz metálica, obteniendo un compósito de matriz interconectada de Ni reforzado discontinuamente con partículas de TiC.

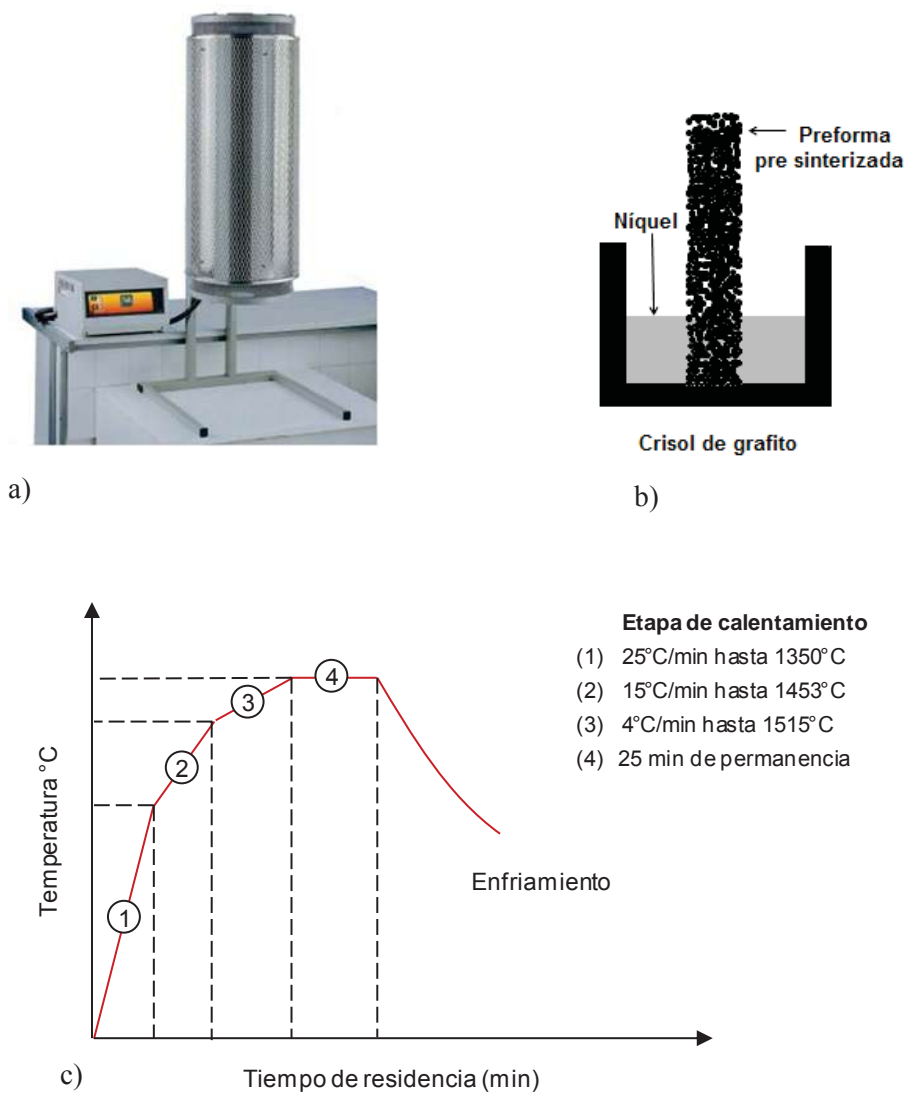


Figura 3.2 Horno tubular empleado para infiltración y representación esquemática de crisol de grafito con metal líquido y preforma de TiC con el ciclo de infiltración empleado

3.2 Caracterización microestructural del compuesto TiC/Ni

La caracterización física y microestructural se realizó en diferentes segmentos del compuesto infiltrado, realizando cortes transversales a lo largo de las preformas.

La densidad del compuesto se calculó por medio del principio de Arquímedes de acuerdo a la norma ASTM C373-88 [58]. El método implica como primer paso determinar el peso de la muestra en seco (D); la muestra se mantiene entonces durante 2 horas en agua destilada en ebullición y posteriormente se deja inmersa en el líquido a temperatura ambiente un mínimo de 12 horas. Finalmente se pesa la muestra suspendida en agua (S) y saturada con agua (W). La porosidad aparente o porosidad abierta (P), la densidad volumétrica (ρ_v) y la densidad relativa (ρ_r) se calculan de la siguiente manera:

$$P(\%) = \frac{W-D}{v} = \frac{W-D}{W-S} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\rho_v = \frac{D}{v} = \frac{D}{W-S} \quad (3.2)$$

$$\rho_r(\%) = \frac{\rho_v}{\rho_{th}} \times 100 \quad (3.3)$$

DONDE:

ρ_{th} = Densidad teórica

v = Volumen exterior

En la determinación de dureza, se empleó la escala Rockwell C; el valor mostrado es un promedio de varias mediciones en diferentes probetas infiltradas, para ello las probetas fueron pulidas tipo espejo, con el objeto de tener superficies planas. Se realizaron 5 mediciones por cara de la muestra, obteniendo un valor promedio de 49 HRC.

La medición del módulo elástico se realizó por ensayos no-destructivos de acuerdo a la norma ASTM E1876-97, para lo cual se empleó un equipo GrindoSonic MK5 (J. W. LEMMENS N. V.). El principio del instrumento se basa en la excitación por impulsos de la muestra.

3.3 Soldadura fuerte del compuesto TiC/Ni a superaleación Inconel 600

La figura 3.3 presenta un diagrama de bloques del procedimiento experimental seguido en la unión de los materiales compósitos TiC/Ni a la superaleación Inconel 600 mediante la técnica de soldadura fuerte empleando como material de aporte la aleación comercial AWS/BNi3.

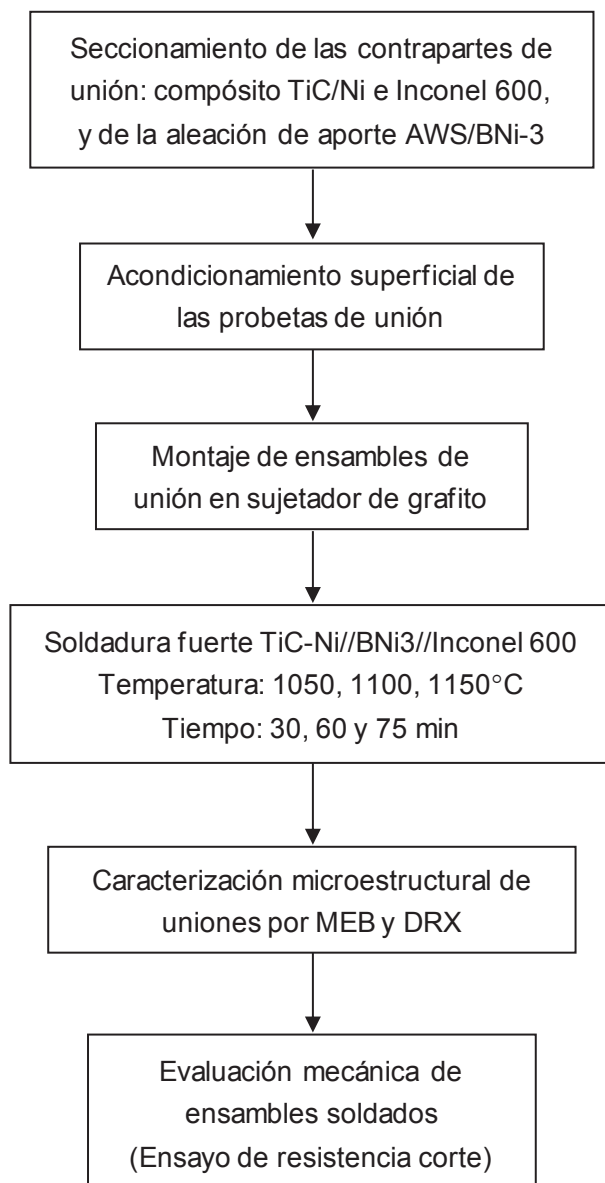


Figura 3.3 Procedimiento experimental de unión y caracterización por soldadura fuerte del compuesto TiC/Ni (60% vol. TiC) a la superaleación Inconel 600.

3.3.1 Acondicionamiento superficial de contrapartes para el proceso de unión

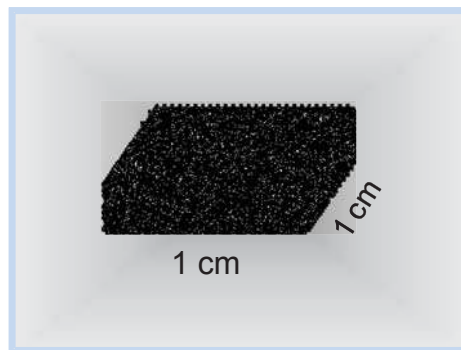
Barras del material compuesto infiltrado TiC/Ni (60% vol. TiC) con dimensiones iniciales 10X10X65 mm, fueron seccionadas perpendicularmente al eje de infiltración en porciones de 3 mm de espesor, obteniendo probetas de 10X10X3 mm. Los cortes fueron realizados en una cortadora de precisión de disco de diamante *Buehler Isomet*, asegurando que las caras expuestas presentan superficies planas y paralelas.

Para formar arreglos de unión tipo sándwich, la contraparte de unión, superaleación Inconel 600 (74% Ni, 16% Cr, 10% Fe) en presentación de placa de 4 mm de espesor (*MegaMex USA*), fue seccionada con cortadora de disco de diamante en probetas de unión con dimensiones 10X10X4 mm. Durante la soldadura fuerte, la acción capilar acontece exclusivamente cuando las superficies de las partes a unir están limpias de contaminantes tales como grasa u óxidos, por lo cual, ambas muestras fueron sometidas a un proceso de limpieza ultrasónica en un baño de acetona para remover el residuo del lubricante de corte. Las probetas fueron entonces terminadas superficialmente en la cara de unión mediante desbastado manual con papel abrasivo de carburo de silicio grado 600 con objeto de reproducir la textura de las superficies a soldar en todos los experimentos, para finalmente ser sometidas nuevamente a limpieza en acetona y agua destilada.

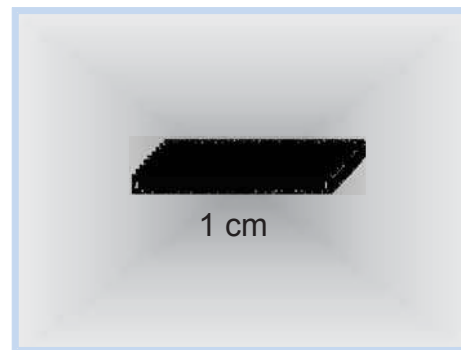
El material empleado como intercapa de unión consiste en una aleación comercial base níquel BNi-3 (AWS/BNi3; AMS 4778) de composición química 92.3% Ni, 3.2% B, 4.5% Si, 0.06% C y 70 μm de espesor, suministrada por la compañía *Metglas Inc. USA*. La aleación de aporte, de uso común en la soldadura fuerte de aceros y superaleaciones para aplicaciones a alta temperatura, fue seccionada en laminillas de 10X10 mm para cumplir con el mismo tamaño de sección transversal que las probetas del material compuesto y del inconel 600.

3.3.2 Configuración del ensamble de unión

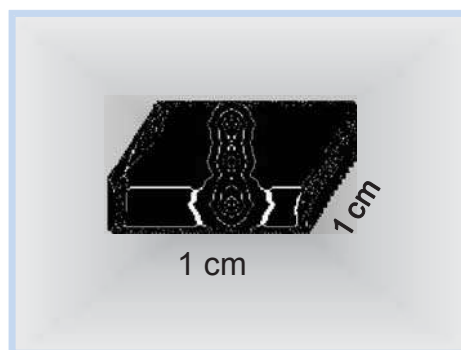
Una unión libre de porosidad es aquella en la que el 100% de la superficie a unir es mojada por el material de aporte y llenada por completo con él. Los ensambles de unión más típicos para la soldadura fuerte son los solapados, ya sean planos o tubulares. En el presente diseño de unión, los ensambles consisten en un arreglo tipo sándwich conformado por laminillas de aleación BNi-3 colocadas entre las probetas del compuesto TiC/Ni e Inconel 600. La figura 3.4 muestra un esquema del arreglo final de unión. La forma final del ensamble a unir es rectangular, con dimensiones de área de contacto de 10 mm^2 , y una altura aproximada de 7 a 8 mm.



Compósito TiC/Ni
Espesor 3 mm



Aleación BNi-3 (92.3% Ni, 3.2% B, 4.5%Si, 0.06%C)
Espesor $70 \mu\text{m}$



Inconel 600 (74% Ni, 16% Cr, 10% Fe)
Espesor 4 mm



Arreglo experimental de unión
TiC-Ni//BNi-3//IN-600

Figura 3.4 Configuración del arreglo de unión tipo sándwich.

3.3.3 Unión de los arreglos TiC-Ni//BNi-3//IN-600

Los arreglos de unión tipo sándwich fueron montados de manera individual en un dado sujetador de grafito para ser sometidos al ciclo de temperatura y tiempo de trabajo. La figura 3.5 ilustra cómo se realizó el montaje de las muestras. El modo más sencillo de mantener dos piezas unidas, siempre que el peso y la forma lo permitan, es por gravedad. Si la configuración es demasiado compleja para la auto-sujeción, el elemento de sujeción será diseñado para tener el área de contacto fija entre los mismos. Tal es el caso de la presente investigación; el tornillo dispuesto en el dado cumple la función de aplicar presión solo para mantener el arreglo en posición estable; la presión aplicada es mínima y garantiza el contacto entre las superficies de unión, más no constituye un parámetro de unión por aplicación de presión externa.

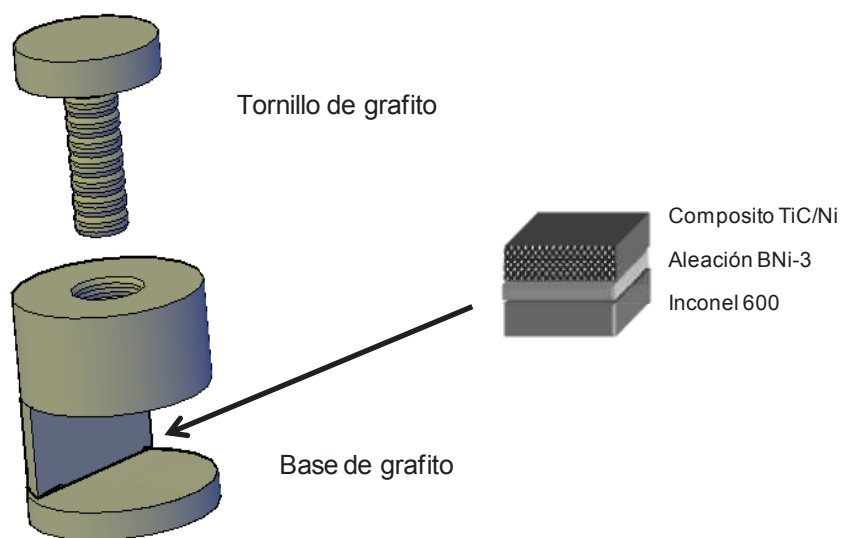


Figura 3.5 Esquema de arreglo Compósito-Aporte-Inconel montado en dado de grafito.

Las probetas de unión montadas en el dado sujetador de grafito, se introducen en un horno tubular horizontal *Lindberg/Blue* con atmósfera controlada de argón grado comercial (99.9% mín, *Infra S.A.*) en cámara de mullita. Previamente, el horno fue calibrado con un termopar externo tipo-K hasta 1200°C, de tal manera que durante los experimentos de unión la temperatura de trabajo en la cámara se controla de manera precisa y reproducible.

Los experimentos se efectuaron a las temperaturas de trabajo de 1050, 1100 y 1150°C, y tiempos de residencia de 45, 60 y 75 minutos. Como se explica en la sección de resultados, estos parámetros fueron establecidos en base al rango de temperatura de trabajo de la aleación de aporte, y a experiencias del grupo de trabajo. El ciclo de calentamiento se ilustra en la figura 3.6. El tiempo de permanencia, denominado también tiempo de unión, se relaciona con el tiempo que la muestra permanece a la temperatura de trabajo. En todos los casos, el calentamiento hasta la temperatura de trabajo se efectuó en dos etapas a diferente velocidad de calentamiento. Primero, se elevó la temperatura del horno hasta 1000°C a una velocidad de 22 °C/min; a partir de dicho valor, la velocidad de calentamiento se redujo a 4 °C/min para evitar sobrecalentamiento en el punto de temperatura máxima. El enfriamiento de la muestra unida se efectuó dentro de la cámara por convección natural hasta temperatura ambiente, manteniendo en todo el ciclo un flujo continuo de argón para evitar oxidación de las especies metálicas. Para ello, la cámara de trabajo fue inicialmente evacuada realizando dos lavados con argón seguido por purgado. Finalmente, la cámara se llenó con gas argón a una presión ligeramente mayor a la atmosférica ($\approx 1.1 \text{ atm} - 110 \text{ KPa}$), asegurando así el sellado de la atmósfera protectora.

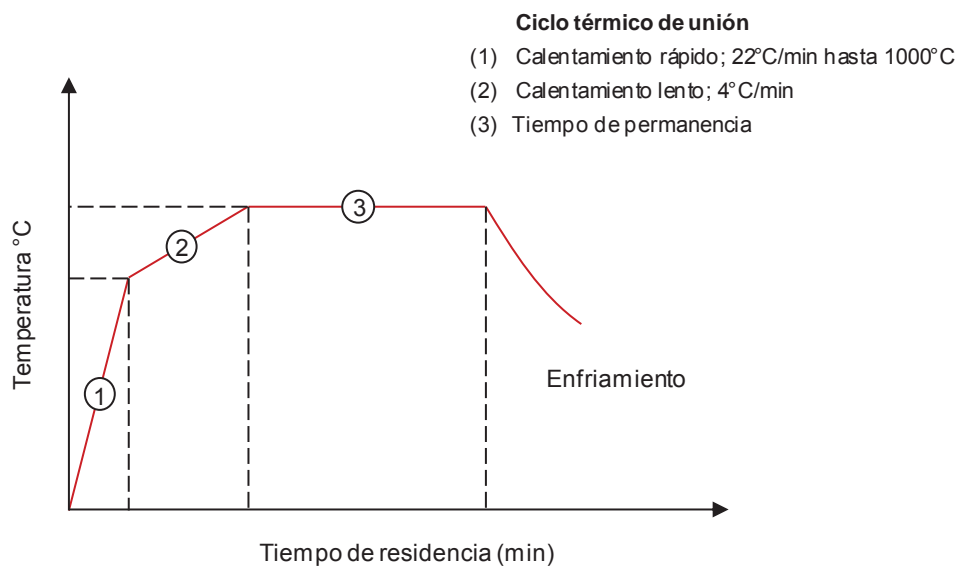


Figura 3.6 Ciclo térmico para unión por soldadura fuerte; tiempo vs temperatura de trabajo.

3.3.4 Caracterización microestructural de uniones

Una vez obtenidas las uniones, cuando éste fue el resultado del proceso de soldadura, los arreglos fueron montados en resina epóxica para su preparación metalográfica. Las muestras montadas consisten de cortes transversales que exponen la interfase de unión, cortes que fueron realizados con cortadora de disco de diamante. Las muestras fueron sometidas a un proceso de desbaste en papel abrasivo de carburo de silicio a partir de lija grado 360 para terminar con lija grado 1500. Finalmente, las muestras fueron acabadas a espejo en paño empleando suspensiones de diamante de 9, 6, 3 y 1 micras, en una pulidora automática *Buehler Ecomet 3*. Una vez pulidas, las muestras fueron desmontadas de la resina epóxica y se sometieron a un proceso de limpieza ultrasónica en un baño de acetona durante 15 minutos para examinación microscópica.

Los ensambles unidos fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido. Dado su carácter conductor, no fue necesario aplicar recubrimiento alguno para la observación de las superficies; la naturaleza conductora permite el flujo de electrones emanados del haz del filamento, lo que evita que se carguen electrónicamente favoreciendo su estudio. Se obtuvieron imágenes en el modo de electrones secundarios y electrones retrodispersados empleando un microscopio *JEOL JSM-6400*. Se efectuaron microanálisis químicos por espectroscopia de energía dispersa (EDS) a lo largo de la línea de unión. De manera complementaria, se realizaron mapeos de composición de elementos (*X-ray mapping*) y barridos en porciones lineales de las muestras (*line scan*) con objeto de caracterizar la distribución elemental en la interface y precipitados formados.

Finalmente las fases cristalinas presentes en la interfase se determinaron mediante la técnica de difracción de rayos-X usando radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) con una aceleración de voltaje de 40 KeV y una intensidad de corriente de 20 mA, empleando un difractómetro *SIEMENS D5000*.

3.3.5 Evaluación de resistencia mecánica al corte de las uniones

La resistencia mecánica de los ensambles unidos a las diferentes condiciones experimentales se determinó por ensayos de resistencia al corte. Para tal objetivo, el grupo de trabajo del Laboratorio de Materiales Compuestos diseñó y armó un dispositivo mecánico adaptado a una máquina de ensayos universales Zwick modelo Z100 de 100 kN de capacidad. Todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente a una velocidad de avance de 0.5 mm/min. El arreglo diseñado toma en consideración diferentes recomendaciones de autores que emplean técnicas similares como una técnica eficaz de medir el grado de adhesión de ensambles unidos por soldadura fuerte [5]. La figura 3.7 muestra un esquema con el funcionamiento básico de un dispositivo de corte.

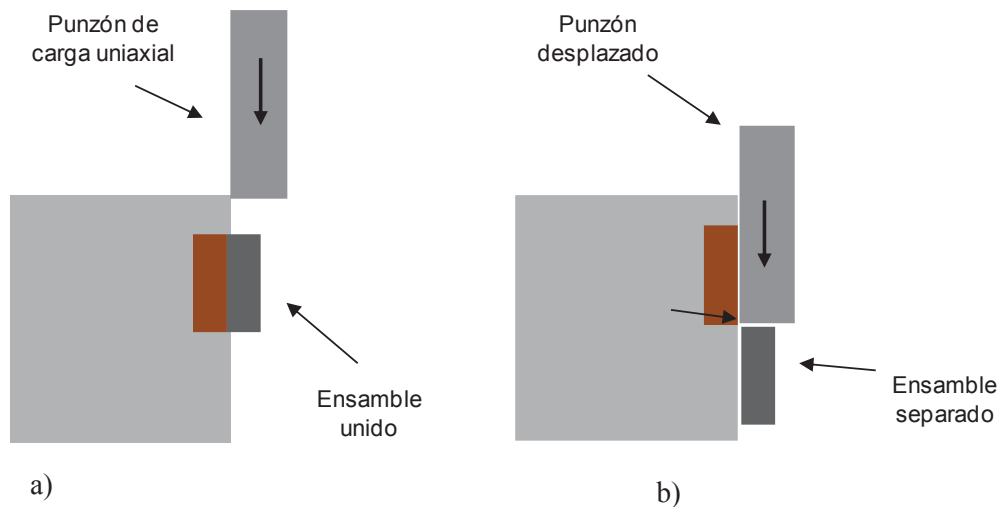


Figura 3.7 Esquema del funcionamiento de dispositivo para ensayo de resistencia al corte. a) Ensamble montado; b) Ensamble separado por corte.

El dispositivo de corte está constituido de dos partes (Fig. 3.8). Una parte consiste en una mordaza dotada con tornillos que sujeta fuertemente una de las contrapartes de la unión; esta porción de la unión permanecerá sujeta en posición una vez desprendida la contraparte por aplicación de esfuerzo cortante con el punzón de carga, parte complementaria del dispositivo que aplica carga variable hasta lograr la separación de la unión ensayada.

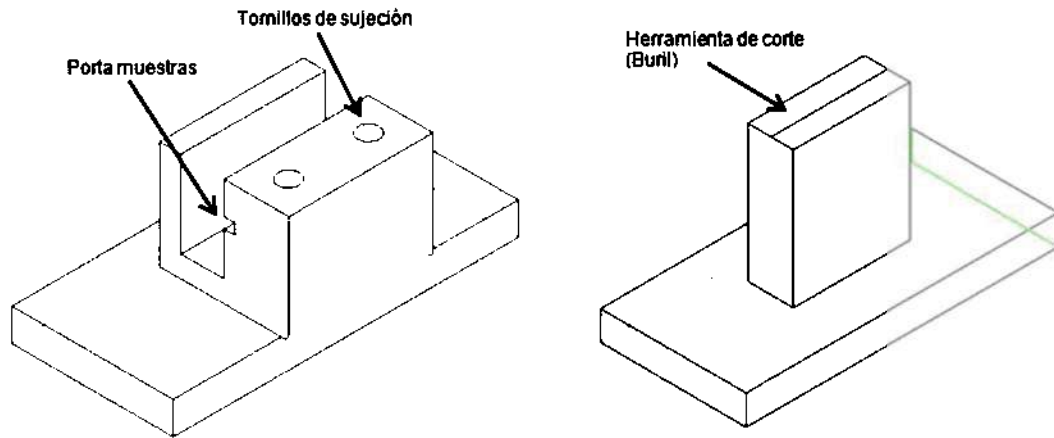


Figura 3.8 Esquema y fotografías del dispositivo para ensayos mecánicos al corte.

La máquina de ensayos universales está conectada a una computadora que analiza los datos registrados durante el ensayo y los grafica en una curva esfuerzo-desplazamiento. Del gráfico generado, se obtienen los valores de resistencia máxima que las uniones pueden soportar antes de desprenderse. Los resultados de resistencia al corte son directamente relaciones con la fuerza de adhesión de los ensambles unidos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis y caracterización del compuesto de matriz metálica TiC/Ni

4.1.1 Infiltración del compuesto TiC/Ni

Se determinó el tamaño de partícula de los polvos de TiC mediante un analizador *Beckman Coulter LS 100Q*, encontrando una distribución amplia de tamaños en un rango aproximado de 1 a 20 micrones, con un tamaño promedio $D_{50}=11.3 \mu\text{m}$. Las micrografías de la figura 4.1 corroboran la distribución de tamaños del cerámico; las imágenes corresponden a polvos de TiC sueltos reposando en la superficie de una cinta de grafito adherida sobre un porta muestras de cobre. Las partículas cerámicas son de morfología irregular, con cortes característicos de un material frágil que es sometido a molienda mecánica para acondicionamiento del tamaño de partícula. Como se aprecia, no existe formación de aglomerados, más los finos existentes de tamaño submicrónico se adhieren en la superficie de las partículas mayores.

La distribución de tamaños y ausencia de partículas alongadas evitan el enlazamiento o encadenamiento de las partículas, lo que garantiza que durante el proceso de compactado sea mínima la probabilidad de que se formen porosidades por arqueamiento de cadenas de partículas. Mediante el uso de un determinador de área superficial BET *Horiba SA-9600* se evaluó una área superficial específica para los polvos de TiC de $1.41 \text{ m}^2/\text{g}$; la contribución a esta propiedad se adjudica principalmente al tamaño e irregularidad de las superficies, pues las partículas son completamente sólidas, libres de poros y con baja rugosidad.

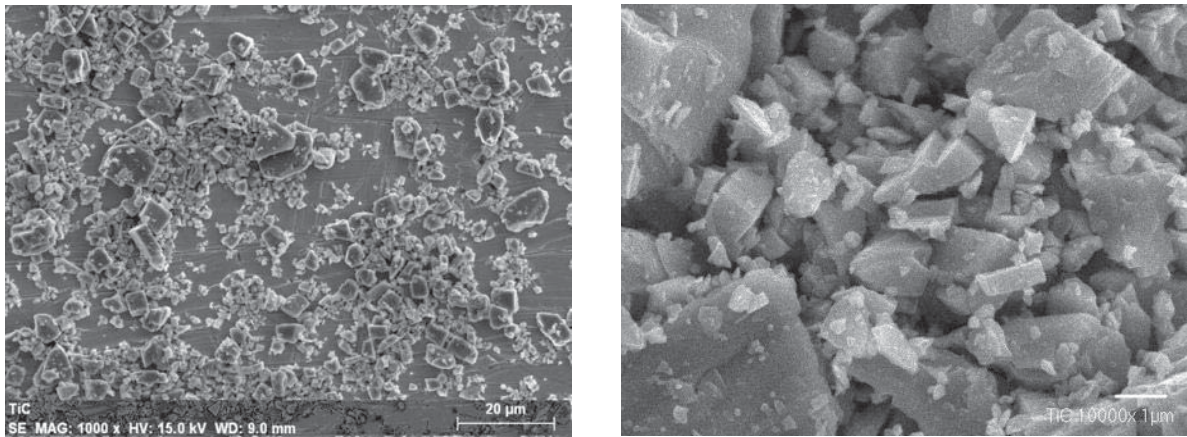


Figura 4.1. Micrografías por microscopía electrónica de barrido de los polvos de TiC empleados como material de refuerzo en la preparación de los compósitos TiC/Ni.

La forma y distribución del tamaño de partícula de los polvos permitió compactar preformados en verde sin la adición de ligantes. En el proceso de compactación axial en frío no se observaron gradientes de porosidad en la dirección de aplicación de carga; más aun, la presión aplicada de 14 MPa garantizó la obtención de preformados libres de defectos por laminación o fractura. El fenómeno de sinterización es un proceso térmicamente activado que se da por transporte de masa en estado sólido con la consecuente reducción del área superficial del compactado.

La figura 4.2 muestra la sección transversal de una preforma porosa de TiC parcialmente sinterizada. La gran diferencia que existe entre los radios de curvatura de las partículas finas y las gruesas, permite que las partículas pequeñas se adhieran fácilmente a la superficie de las partículas grandes por formación de cuellos que crecen por ínter-difusión. En general, e independientemente de sus tamaños, los contactos entre partículas motivan el transporte de masa, lo que fortalece el esqueleto sólido del cuerpo poroso, disminuyendo el riesgo de fractura por el paso del metal líquido ascendente durante la etapa de infiltración. Se observa una red interconectada de porosidad abierta con una separación entre partículas de 0.5 a 4 µm, aproximadamente. Dicho tamaño de poro es lo suficientemente pequeño para permitir la infiltración capilar del níquel líquido en el cerámico poroso. El proceso de sinterización derivó

en el fortalecimiento de las preformas de TiC, resultando en esqueletos porosos y permeables con densidad aproximada de 2.95 g/cm^3 y 40% volumen de porosidad total.

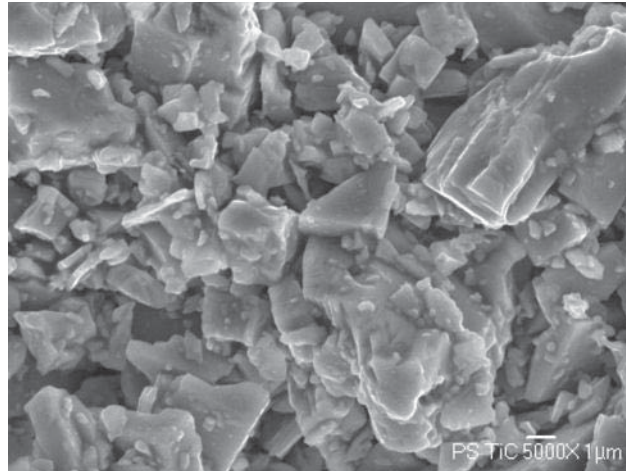


Figura 4.2. Micrografía MEB de la fractura de la preforma de TiC pre-sinterizada

La figura 4.3 muestra un difractograma de rayos-x practicado a la preforma sinterizada de TiC. Se aprecian únicamente las reflexiones características de la fase cerámica (TiC), lo que indica que no hubo oxidación en bulto durante la sinterización parcial del cerámico. El perfil del TiC fue caracterizado de acuerdo a la tarjeta JCPDS 321383 [56]. La estructura corresponde a un arreglo cristalino cúbico centrado en las caras con un parámetro de red $a=4.327 \text{ \AA}$. Se aprecian las tres principales reflexiones del TiC, correspondientes a los planos (200), (400) y (111).

La sinterización de las barras de TiC se realizó bajo atmósfera dinámica de argón (99.9% min) a presión atmosférica. Aun cuando las impurezas del gas no son solamente oxígeno, humedad o fases oxidantes, si se considera que el 0.1% fuese sólo oxígeno, y dadas las dimensiones de la cámara de mullita y temperatura de 1250°C en el tubo de reacción, se calcula que las barras de 20 gramos de TiC están en contacto con un flujo constante de gas que contiene $9.05 \times 10^{-6} \text{ g O}_2$. Efectuando cálculos termodinámicos en el equilibrio con el paquete termodinámico *FactSage 6.3* [57], se tiene que a las condiciones dadas, el sistema de reacción $\text{TiC} + \text{O}_2$

permanece prácticamente con 20 g de TiC, y presencia de 2.5295×10^{-5} g de Ti_3O_5 y 4.0763×10^{-6} g de C, reacción espontánea con un ΔG asociado de -2.87811×10^4 J/mol. Aun cuando la termodinámica establece un mínimo de oxidación superficial del TiC, la insignificante cantidad del posible producto oxidado no es detectado en el perfil de rayos-x.

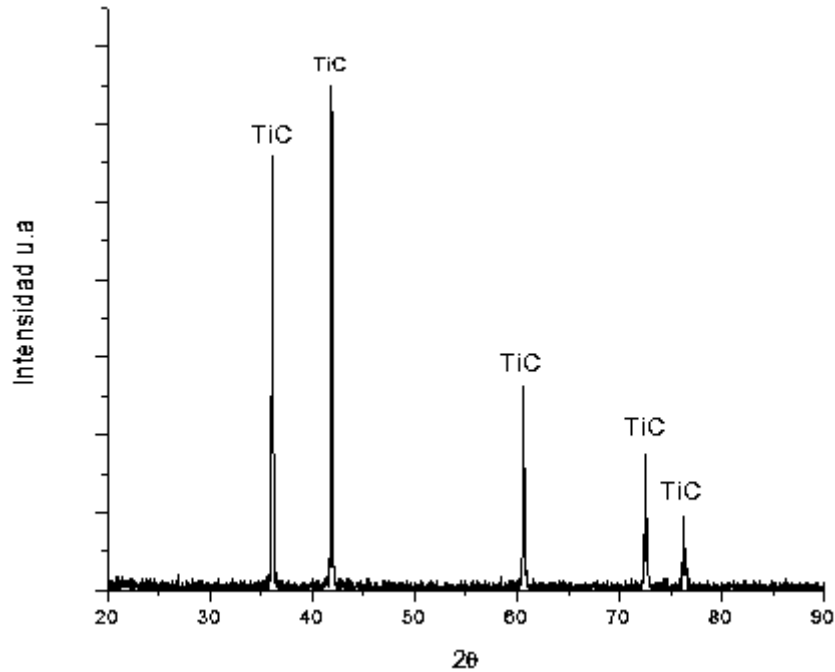


Figura 4.3 Patrón de difracción de rayos X de la preforma de TiC sinterizada

Durante el proceso de infiltración a 1515°C , el compuesto permaneció a la máxima temperatura por 25 min en atmósfera dinámica de argón para evitar la oxidación de la pila de níquel metálico. La figura 4.4 presenta la microestructura característica de una muestra del compuesto de matriz metálica TiC/Ni (60% vol.) pulida a espejo. Se observan claramente dos fases; la fase discontinua son las partículas de carburo de titanio empleado como refuerzo, el cual se encuentra disperso homogéneamente, y perfectamente adherido y embebido en la matriz continua de níquel, característica de los materiales reforzados discontinuamente que provee propiedades isotrópicas a los materiales. La densidad del compuesto obtenida por el método de Arquímedes (ASTM C373-88) [58] fue de 5.74 g/cm^3 , con una porosidad residual

de 1.4 % y una alta densificación de 98.6%. Este grado de porosidad revela porosidad cerrada, la cual se ubica principalmente en los contactos entre partículas cerámicas.

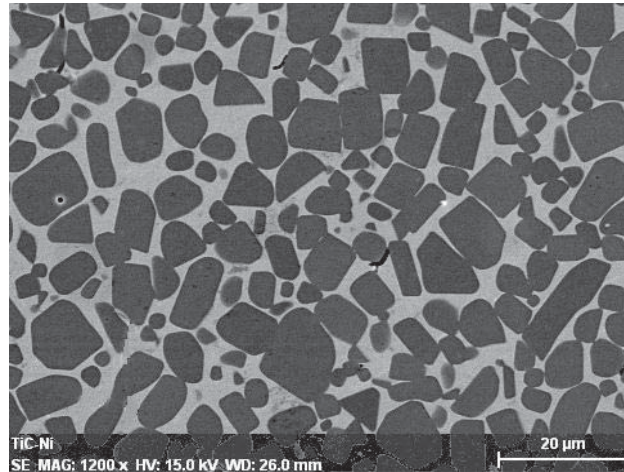


Figura 4.4 Micrografía del compuesto TiC/Ni infiltrado a 1515 °C y 25 minutos.

4.1.2 Aspectos termodinámicos de la infiltración de Ni en TiC a 1515°C

El difractograma de la figura 4.5 presenta el perfil de rayos-x del compuesto TiC/Ni. Se aprecian solamente reflexiones características a las fases de níquel y carburo de titanio, componentes matriz y refuerzo, respectivamente. A la capacidad de respuesta de la técnica de análisis no hay formación de nuevas fases, lo que indicaría ausencia de reacción química en bulto entre los constituyentes.

Para predecir posibles productos de reacción en el sistema compuesto TiC/Ni a las condiciones de temperatura y atmósfera de infiltración, se realizó un estudio termodinámico en el equilibrio empleando la herramienta *FactSage 6.3* [57] en módulo *equilib*. Del sistema ternario Ti-Ni-C, Stover y Wulff [59] reportan equilibrio de dos fases que envuelven al TiC y alguna especie con Ni en las formas TiC - Ti₂Ni; TiC - TiNi; TiC - TiNi₃; y TiC - Ni. Señalan que el equilibrio eutéctico entre TiC y Ni ocurre a 1307°C con una composición de 13% Ti y 4% C. En el presente estudio termodinámico se evaluó el efecto de la temperatura en la

formación de fases en el equilibrio; de este modo, la temperatura se varió desde la temperatura de infiltración de níquel (1515°C), hasta la temperatura de solidificación del último líquido presente en la matriz.

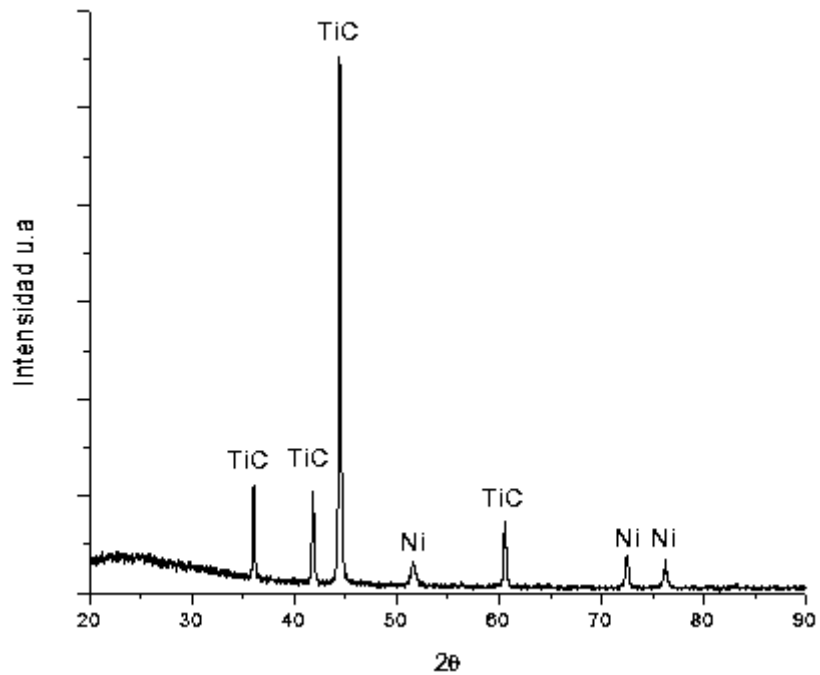


Figura 4.5. Patrón de difracción de rayos X de la preforma de TiC/Ni infiltrada

En la práctica, frecuentemente la estequiometría 1:1 del cerámico TiC es remplazada por una estequiometría TiC_{1-x} debido a los procesos de producción de carburo de titanio por reducción carbotérmica del óxido de titanio; la estequiometría del carburo puede incidir en ligeros cambios de temperatura de equilibrio en la formación de productos de reacción, o bien en la composición de las fases formadas. Para este estudio, se consideró la relación 1:1 TiC. Así mismo, dado que la atmósfera empleada durante la infiltración es argón (99.9%), se supone que la contribución máxima de oxígeno en la fase gas es 0.1%. Considerando nuevamente la dimensión de la cámara de reacción de mullita, el aporte másico de oxígeno en el flujo continuo de argón es 9.05×10^{-6} g O_2 .

La primera reacción a considerar, corresponde a la sinterización de la barra de 20 g de TiC en argón (99.9%; con estimado de O₂ de 9.05X10⁻⁶ g) a la temperatura de 1250°C, cuya ecuación y productos de reacción en el equilibrio son los siguientes:



Tabla 4.1 Reactivos y productos de sinterización

Reactivos (Preforma verde)		Preforma sinterizada	
20 g	TiC	20 g	TiC
9.05x10 ⁻⁶ g	O ₂	2.5295x10 ⁻⁵ g	Ti ₃ O ₅
		4.0763x10 ⁻⁶ g	C

La reacción (4.1) indica una ligera oxidación de la superficie del particulado de TiC que forma Ti₃O₅ en el sinterizado, además de la presencia de una cantidad insignificante de carbono libre. Aparentemente este carbono no genera producto en fase gas porque es un producto de descomposición por la oxidación del TiC, más que grafito residual de un proceso de combustión.

En la práctica, la barra sinterizada es sometida a infiltración de níquel líquido a 1515°C en la misma atmósfera de argón (99.9%). El sinterizado tiene un 60% de densificación, es decir, 40% del preformado es porosidad que será llenada por la matriz. Efectuando un cálculo del volumen que representa la matriz de níquel y tomando 8.9 g/cm³ como su densidad, se calcula que se requieren 23.218 g Ni para infiltrar completamente el preformado. De esta manera, los posibles productos de reacción en la infiltración del compuesto TiC/Ni se muestran en la tabla de la reacción (4.2). En este caso, se consideró como reactante cerámico el producto de reacción de la sinterización, para lo cual en el programa *Equilib* no se introduce el producto sinterizado de forma elemental, sino que se crea un grupo de especies en equilibrio [20 g TiC, 2.5295X10⁻⁵ g Ti₃O₅, 4.0763X10⁻⁶ g C].



Infiltración, 1515°C

Tabla 4.2 Reactivos y productos de infiltración

Reactivos		Productos infiltración (1515°C)	
Preforma:	[20 g TiC, 2.5295x10 ⁻⁵ g Ti ₃ O ₅ , 4.0763x10 ⁻⁶ g C]	25.574 g (liq)	[23.218 g Ni, 1,08374 g Ti, 0.272 g C, 6.73x10 ⁻¹⁵ g O]
Níquel:	23.218 g Ni	18.644 g	TiC
Atmósfera:	9.05x10 ⁻⁶ g O ₂	4.16x10 ⁻¹⁵ g	Ti ₂ O ₃

De la tabla anterior, se observa que a la temperatura de infiltración de 1515°C se forma una solución líquida que contiene el total del níquel de la matriz, además de carbono y titanio que provienen del refuerzo cerámico, así como un pequeño contenido de oxígeno disuelto. En la fase sólida en equilibrio, se aprecia la disminución de la fase TiC respecto a la cantidad inicial del preformado. Se encuentra también una ínfima cantidad de óxido de titanio, seguramente en la superficie de algunas de las partículas, pero en esta ocasión con una estequiometría Ti₂O₃. La superficie oxidada no solamente disminuye en cantidad, sino también a una forma menos oxidada del titanio, de Ti₃O₅ (35.8 %peso O) a Ti₂O₃ (33.4 %peso O).

Termodinámicamente se muestra que a la temperatura de infiltración (1515°C), el TiC de la fase refuerzo reacciona para disociarse en Ti y C disueltos en la solución líquida enriquecida en níquel. La micrografía de la figura 4.6 presenta un detalle del compuesto TiC/Ni a altas magnificaciones. Se aprecia como el contorno de las partículas de refuerzo es suavizado ligeramente respecto a su morfología inicial en el preformado poroso (Fig. 4.2). Esta forma del refuerzo TiC resulta de la disolución de las aristas y ángulos vértices por el metal líquido a alta temperatura.

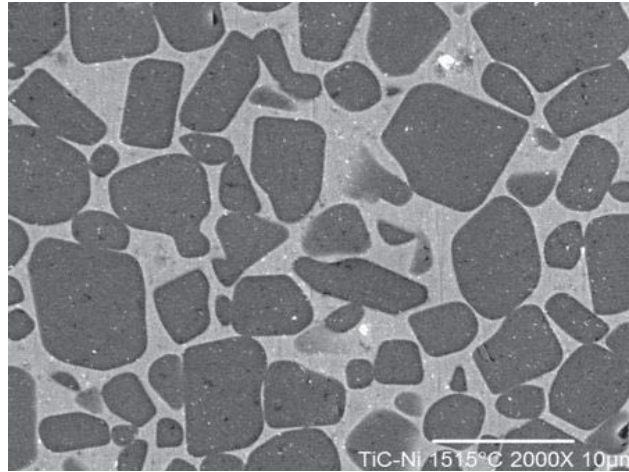


Figura 4.6 Compósito TiC/Ni infiltrado a 1515°C.

Una vez simulada termodinámicamente la infiltración del compósito TiC/Ni a 1515°C, se estudió el equilibrio químico del enfriamiento del producto compósito para definir las fases y temperaturas de precipitación al enfriarlo a temperatura ambiente. El estudio se efectuó en el rango de temperatura de 1515°C hasta la temperatura de solidificación del último líquido presente en la matriz. El enfriamiento de los productos de la reacción de infiltración (4.2), agrupados en un conjunto de especies en equilibrio $[(23.218 \text{ g Ni}, 1,08374 \text{ g Ti}, 0.272 \text{ g C}, 6.73 \times 10^{-15} \text{ g O})_{\text{liq}} (18.644 \text{ g TiC}, 4.16 \times 10^{-15} \text{ g Ti}_2\text{O}_3)_{\text{sol}}]$, fue simulado a 1 atm de presión en presencia de argón (99.9%; $9.05 \times 10^{-6} \text{ g O}_2$) con el módulo *Equilib* de *FactSage* 6.3.

La figura 4.7 muestra el proceso de solidificación de la matriz en el compósito TiC/Ni. Inicialmente, la cantidad de líquido es de 25.574 g. Al disminuir la temperatura, la solución enriquecida en níquel se mantiene constante en cantidad (Fig. 4.7) y composición (Fig. 4.8), así también se mantiene constante la cantidad de TiC en la fase sólida (Fig. 4.9). El primer sólido precipitado de la matriz aparece a la temperatura de 1365°C. A partir de esta temperatura, además del aumento de matriz sólida por disminución de la cantidad de solución líquida, se registran cambios composicionales en ambas fases.

La figura 4.8 muestra el cambio de composición de la solución líquida en función de la temperatura. El último líquido en solidificar lo hace a 1228.7°C. A partir de esta temperatura,

no existe más líquido; la composición del sólido en el compuesto TiC/Ni es de 20 g TiC, 3.88×10^{-5} g Ti_3O_5 , 5.25×10^{-6} g C, y 23.218 g Ni. La matriz líquida solidifica pues en el rango de 1365 a 1287°C. A partir de esta temperatura, la composición del compuesto no cambia hasta temperatura ambiente.

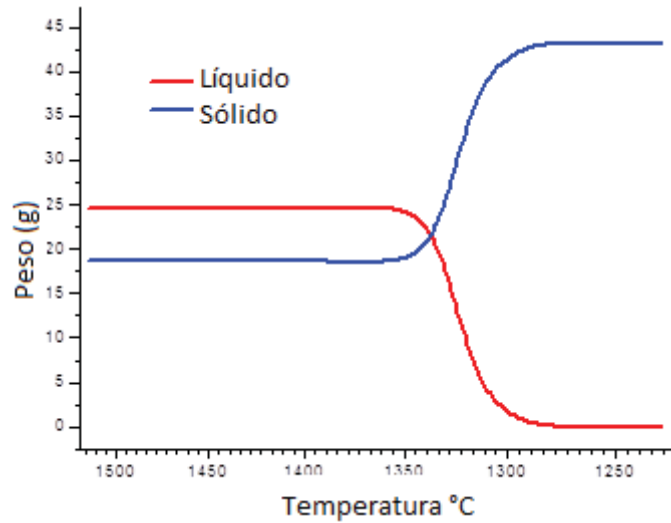


Figura 4.7 Perfil de solidificación de la matriz metálica en el compuesto TiC/Ni. El peso inicial de solución líquida en el compuesto a 1515°C es 25.574 g. El primer sólido en la matriz aparece a 1365°C.

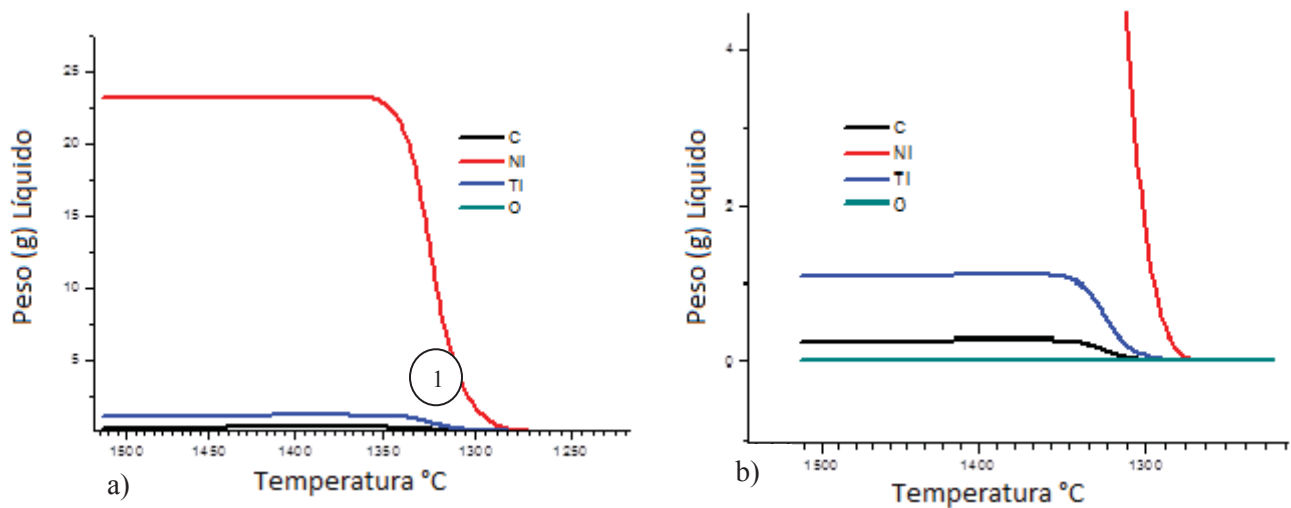


Figura 4.8 a) Variación del contenido de especies químicas en la matriz líquida del compuesto TiC/Ni durante el enfriamiento y solidificación. La composición inicial del líquido a 1515°C es [(23.218 g Ni, 1,08374 g Ti, 0.272 g C, 6.73×10^{-15} g O)]. b) Ampliación de la zona 1

Hay dos puntos a destacar de las curvas de composición. Primero, a la temperatura de 1425.87°C, el cálculo registra una transformación de fase del óxido de titanio de Ti_2O_3 a Ti_3O_5 . Esta transformación sucede antes aún del inicio de la solidificación, por lo que se considera un proceso ajeno al contacto con la matriz. La cantidad final de Ti_3O_5 en el compuesto es de 3.88×10^{-5} g, cantidad de óxido ligeramente mayor a la que inicialmente tenía el sinterizado a infiltrar, pero suficientemente pequeña para considerar un buen control de la atmósfera de trabajo. Adicionalmente, la matriz sólida no muestra presencia de oxígeno disuelto como sucedía con la solución líquida a alta temperatura. Es posible que este oxígeno haya reaccionado con titanio en solución en la formación de óxido de titanio.

Un segundo punto a mencionar es como de manera paralela, conforme desaparece el níquel en solución con el enfriamiento, lo hacen también el carbono y titanio (Fig. 4.9). Al mismo tiempo, sucede la aparición de matriz sólida de níquel, pero también se observa como incrementa el contenido de la fase TiC. Si bien se mostró la disolución parcial de partículas de TiC en la solución líquida a 1515°C, se observa como en el enfriamiento el líquido desprende Ti y C para dar paso a la precipitación de TiC. De acuerdo a las micrografías del compuesto TiC/Ni, el carburo formado no recristaliza en la superficie de las partículas de refuerzo, sino debe precipitar en la matriz misma como pequeños precipitados cerámicos de estequiometría 1:1 TiC. Los cálculos también indican cantidades muy pequeñas de carbono en la matriz.

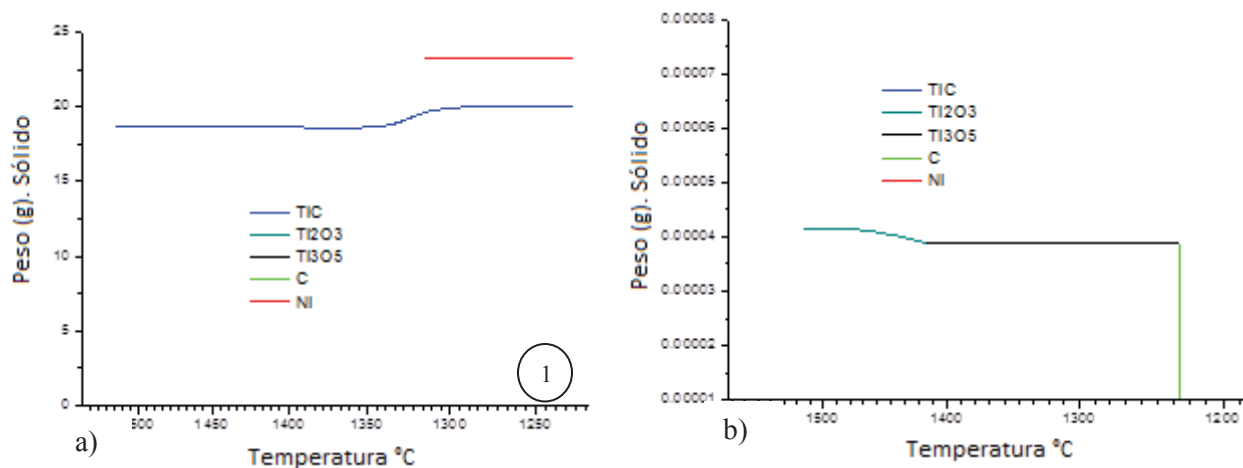


Figura 4.9 a) Variación del contenido de especies sólidas en el compuesto TiC/Ni por solidificación de la matriz líquida. La composición inicial del sólido a 1515°C es [18.644 g TiC, 4.16×10^{-15} g Ti₂O₃]. b) Zona ampliada 1.

4.1.3 Propiedades del compuesto infiltrado TiC/Ni

El compuesto fue diseñado y fabricado con un contenido de 60% volumen de TiC como refuerzo, relación que de acuerdo a modelos aplicados [60,61], provee una combinación de propiedades que lo hacen potencialmente útil para aplicaciones estructurales. Por el tipo de refuerzo de TiC y matriz refractaria de Ni, el compuesto puede presentar importantes aplicaciones a alta temperatura, además de que la naturaleza de la matriz puede resultar interesante en medios corrosivos y oxidantes. El compuesto TiC/Ni (60 %vol. TiC) presentó un alto grado de densificación de 98.6%, con una densidad de 5.74 g/cm³ y que es menor que la de los aceros, le confiere interesantes propiedades específicas. La tabla 4.3 resume las propiedades medidas al compuesto infiltrado.

Como referencia al trabajo, la tabla 4.4 muestra una comparación de las propiedades del presente compuesto respecto a las de otras matrices reforzadas con TiC, materiales procesados todos por infiltración líquida en el grupo de trabajo de Materiales Compuestos del IIM-UMSNH.

Tabla 4.3 Propiedades del compuesto TiC/Ni

Propiedad	Valor
Densidad	5.74 g/cm ³
Porosidad	1.4%
Dureza HRC	49 HRC
Módulo elástico (MY)	384 GPa
Coefficiente de expansión térmica lineal (CET)	7.78X10 ⁻⁶ °C ⁻¹

Tabla 4.4 Comparación (dureza y modulo elástico) de TiC/Ni con otros compósitos

Compósito	Dureza (HRC)	Módulo elástico (GPa)
Ni/TiC (60%)	49.00	384.0
Al2024/TiC (55%)	45.00	204.5
Al2024/TiC (52%) ^[1]	34.50	195.0
Cu/TiC (40%)	36.00	158.0
Al-20Mg/TiC	34.40	150.5
Al-8Mg/TiC ^[2]	31.50	160.0
Al-20/TiC ^[3]	36.00	194.5
Al-33Cu/TiC	42.00	179.8
Al/TiC	19.00	170.0
Mg/TiC	10.00	130.0

4.2 Caracterización de la aleación BNi-3

La laminilla de aporte AWS/BNi-3, designada así por la Sociedad Americana de Soldadura (AWS por sus siglas en ingles) está acompañada de un certificado de origen del proveedor *Metglas Inc.*, que indica una composición en peso de 92.3% Ni, 3.2% B, 4.5% Si, 0.06% C y un espesor de 70 μm . La figura 4.10 muestra el perfil de rayos-x practicado al material de aporte; como se puede apreciar, la aleación Ni-B-Si es de naturaleza amorfa.

Con el fin de determinar de manera precisa las temperaturas de sólidos y líquidos de la aleación de aporte, que ayudaran a definir las temperaturas de trabajo de la soldadura fuerte, se realizaron ensayos por análisis térmico diferencial ATD (*TA Instruments SDT Q600 simultaneous TGA/DSC*) en una atmósfera protectora de argón que limita la oxidación de la muestra. Un análisis ATD implica medir la diferencia de temperaturas entre la muestra y una referencia inerte durante el calentamiento y enfriamiento controlado. En este caso, la muestra

de 0.1 g de laminilla BNi-3 se colocó en crisol de alúmina. La muestra se calentó a una velocidad de 15°C/min hasta 1200°C, para después ser enfriada en el horno hasta temperatura ambiente. El gráfico de la figura 11 muestra el perfil ATD practicado a la aleación BNi-3.

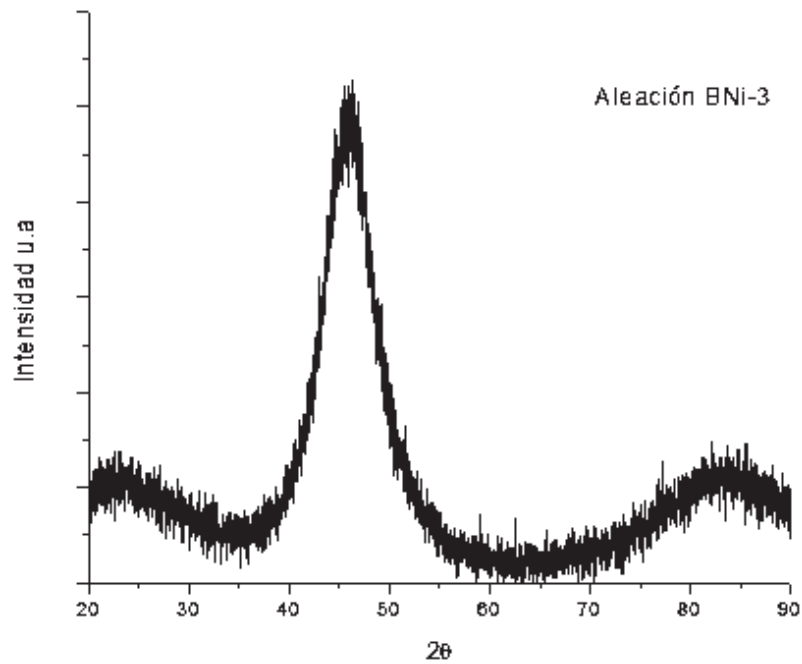


Figura 4.10 Perfil de rayos-x de la laminilla de aleación BNi-3

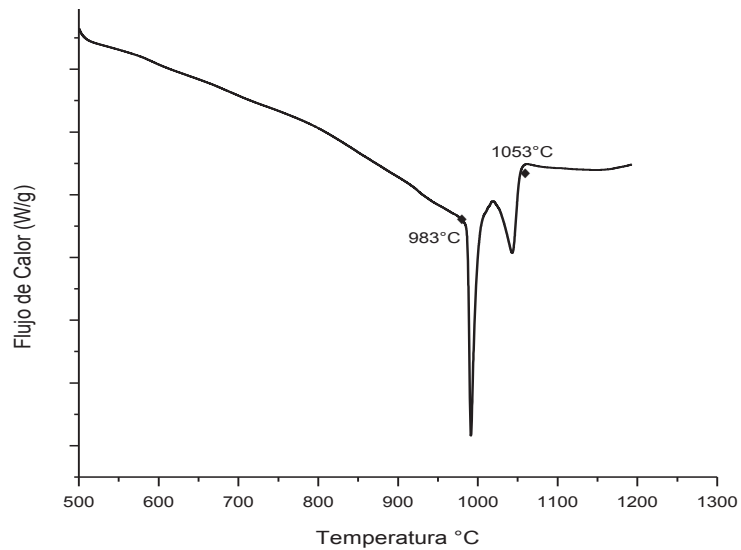


Figura 4.11 Termograma ATD de la aleación de aporte BNi-3.

En el caso de reacciones endotérmicas, como lo es la fusión del material de aporte, la señal ATD da lugar a un pico bajo. El comienzo de la fusión del material se define como la temperatura de inicio. Esta temperatura es el punto sobre la curva de la señal DTA donde se produce la desviación del comportamiento lineal. El fin del evento es el punto sobre la curva de la señal ATD donde el comportamiento lineal se re-establece. Los datos obtenidos indican temperaturas de sólidos y líquidos de 983°C y 1053°C, respectivamente. Estos valores son muy próximos a los reportados por el fabricante de 984°C y 1054°C [37]. Dado los resultados, se establecen las temperaturas de trabajo de 1050°, 1100° y 1150°C, donde se asegura que la aleación se encuentra completamente líquida.

4.3 Resultados de la soldadura fuerte TiC-Ni//BNi-3//IN-600

Una vez sintetizado y caracterizado el compuesto TiC/Ni, la investigación se centra en evaluar la unión por soldadura fuerte de las contrapartes compuesto-inconel utilizando como material de aporte la laminilla de superaleación base níquel AWS/BNi-3. Para tal efecto, se estudió el efecto de la temperatura y tiempo de trabajo en las características microestructurales de la interface de unión. Para facilitar el uso de la nomenclatura, las uniones se identifican de la forma TiC-Ni//BNi-3//IN-600. Recapitulando, el compuesto consiste de matriz de níquel con 60% de refuerzo cerámico (TiC/Ni 60% vol. TiC), la composición de la superaleación Inconel-600 es (74Ni, 16Cr, 10Fe), aun cuando es posible presencia de trazas de carbono, y la de la laminilla de aporte BNi-3 de 70 µm de espesor es (92.3Ni, 3.2B, 4.5Si, 0.06C). La tabla 4.5 resume las composiciones en porcentaje en peso para los tres componentes.

Tabla 4.5 Composición química de los materiales experimentales (% peso)

Material	Ni	Cr	Fe	Si	B	Ti	C
TiC/Ni	54.8					36.2	9.0
IN-600	74.0	16.0	10.0				0.15 máx.
BNi-3	92.3			4.5	3.2		0.06 máx.

La tabla 4.6 muestra los resultados de la unión para los ensambles a las diferentes condiciones de trabajo. Los resultados se definen como unidos o no-unidos. Esta forma cualitativa de medir la adhesión de las partes resulta de la simple examinación de los arreglos por microscopia electrónica de barrido. Se le ha denominado unión coherente, a aquella unión que presenta una cobertura completa de su superficie con el metal de aporte y que carece de porosidades o defectos por grieta en la línea de unión. El criterio de coherente se otorga por el alto grado de interconexión entre las partes, aún cuando se trata de materiales disimilares unidos por un tercer material de aporte.

Tabla 4.6 Resultados de la unión por soldadura fuerte TiC-Ni//BNi-3//IN-600

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Grado de unión
1050	45	Unión coherente
	60	Unión coherente
	75	Unión coherente
1100	45	Unión coherente
	60	Unión coherente
	75	Unión coherente
1150	45	Unión coherente
	60	Unión coherente
	75	Unión coherente

4.3.1 Ensamble TiC-Ni//BNi-3//IN-600 unido a 1050°C

De manera general, las uniones realizadas a las tres temperaturas y tres tiempos de trabajo fijados presentan características similares de unión. La aleación de aporte ternaria BNi-3 permitió la unión del compósito TiC/Ni a la superaleación Inconel-600 a 1050°C a todos los tiempos de trabajo. La temperatura de 1050°C, está en el rango de la temperatura para la soldadura fuerte. En todos los casos, se observó una interfaz limpia y libre de discontinuidades. Es de suponer que al menor tiempo de 45 min, y temperatura más baja de unión, hay menor aporte térmico al sistema. Sin embargo, se logra la fusión completa de la

laminilla. El líquido formado en la línea central de unión humecta las superficies en contacto, eliminando por completo las regiones sin unir. La figura 4.12 corresponde a una imagen de microscopía electrónica por electrones secundarios de la soldadura fuerte a 1050°C por 45 min, donde se muestra claramente la continuidad y limpieza de la unión formada.

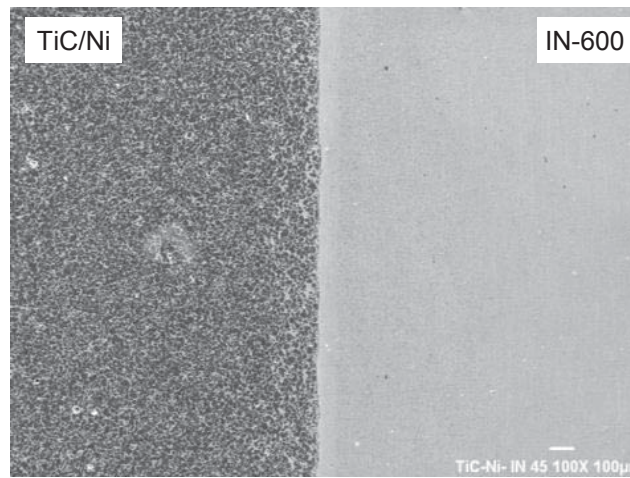


Figura 4.12 Unión característica de la soldadura fuerte TiC-Ni//BNi-3//IN-600 a 1050°C por 45 min.

A diferencia de las técnicas de soldadura convencional donde existe fusión de los materiales base a unir, las uniones por soldadura fuerte no presentan una zona afectada térmicamente (ZAT), ya que todas las partes del arreglo de unión se encuentran expuestas a la misma temperatura dentro de la cámara del horno y sólo funde la laminilla de aporte que induce el enlace. La figura 4.13 muestra detalles de un acercamiento a 1000X de la unión a 1050°C y 45 min. Se aprecia claramente la unión coherente de las contrapartes y la formación de una zona interfacial entre los materiales. Se nota una unión progresiva sin cambios microestructurales abruptos o formación de fases en la región interfacial.

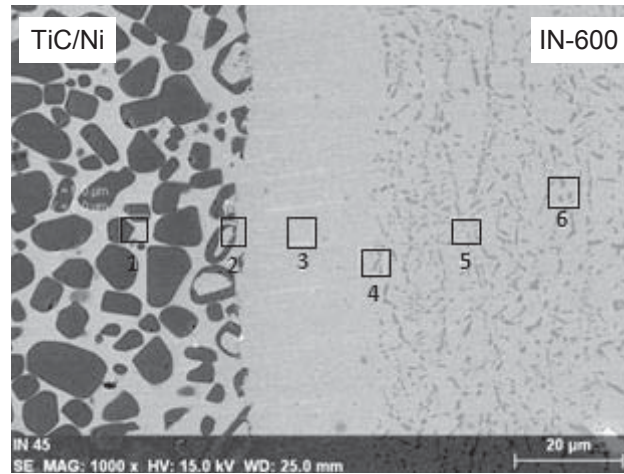


Figura 4.13 Imagen por electrones secundarios de la soldadura fuerte TiC-Ni//BNi-3//IN-600 a 1050°C por 45 min.

Para mostrar la calidad de unión lograda, la figura 4.14 presenta una unión típica reportada por Zhang y col. [46] que corresponde a la soldadura fuerte de un cermet Ni/TiC a una contraparte de acero empleando una aleación Ag-Cu-Zn como material de aporte. Independientemente de las fases formadas en la región interfacial, se aprecia la desintegración de la superficie del compuesto en contacto con el líquido. Esto indica por un lado, la afinidad de las partículas reforzantes de TiC por la aleación ternaria; por otro lado, también significa una pobre estabilidad del compuesto y posiblemente un ciclo de unión mal diseñado.

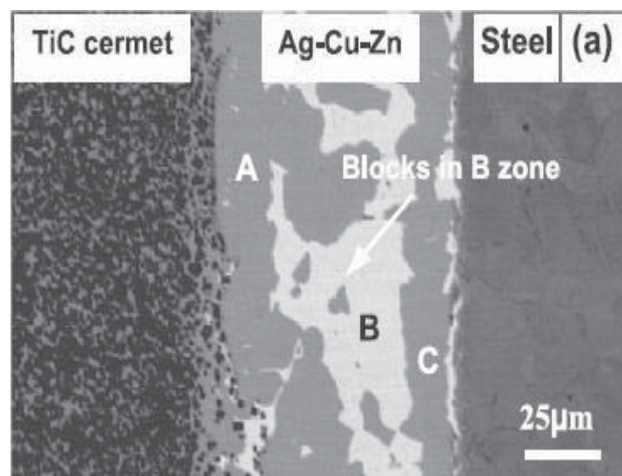


Figura 4.13 Imagen por electrones secundarios de la soldadura fuerte TiC-cermet//Ag-Cu-Zn//Steel a 1050°C por 45 min [46].

Como se aprecia en la unión TiC-Ni//BNi-3//IN-600 de la figura 4.12, el presente compuesto TiC/Ni fabricado es muy estable en las condiciones de unión; a pesar de la alta afinidad química de los materiales a unir y el material de aporte por su constitución base níquel, las partículas cerámicas de TiC son humectadas por la aleación líquida y adheridas una vez formada la unión, pero sin pasar a ser parte de la pila líquida o migrar en la interface.

Las regiones demarcadas en la figura 4.13, corresponden a zonas donde se efectuaron análisis químicos puntuales SEM-EDS (dispersión de energía), áreas de 5X5 micras ($25 \mu\text{m}^2$) a lo largo de la interface de unión con inter-espaciado de 20 micras entre ellas. La figura 4.15 muestra el espectro característico de la región delimitada en el punto de análisis (3). La posición de los picos indica la energía de radiación de rayos-x característica de los elementos presentes, mientras que la intensidad está relacionada de manera proporcional con la cantidad, de tal manera que es posible determinar la composición química del volumen de muestra analizado. Todos los análisis practicados resultaron con presencia de los elementos constituyentes: Cr, Ni, Ti, Fe, Si y C en distintas proporciones. La técnica de caracterización imposibilita la detección del ligero boro, elemento constituyente de la aleación de aporte BNi-3.

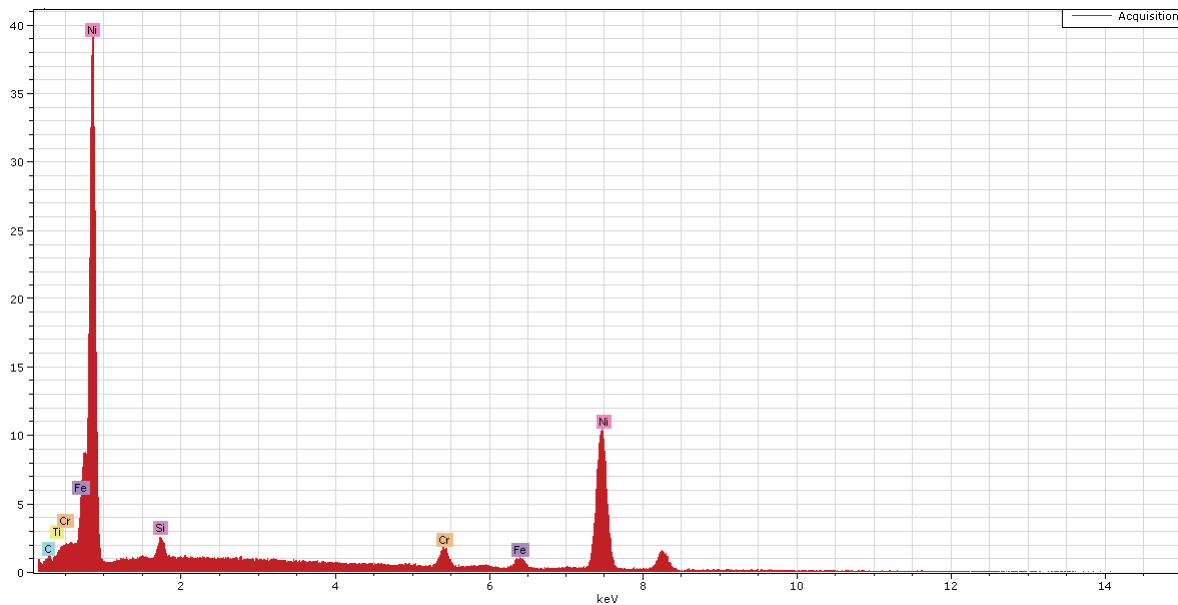


Figura 4.15 Espectro EDS característico de la región interfacial (3) mostrada en la figura 4.13.

La tabla 4.7 presenta los resultados del análisis cuantitativo de las regiones analizadas en la zona de unión de la figura 4.12. Considerando que el espesor inicial del material de aporte BNi-3 es de 70 μm , es evidente que hubo interdifusión de especies entre la laminilla de aporte y el Inconel-600, pues sólo se observa un espesor aproximado de 26 μm que correspondería a la zona de la interface del material de unión. El punto (3) sombreado en la tabla y que corresponde al espectro EDS de la figura 4.13, se ubica aproximadamente a la mitad de esta zona interfacial, y sería el más representativo en composición de lo que pudiera conservarse de la laminilla original de aporte.

Tabla 4.7 Análisis cuantitativo de las regiones analizadas en la zona de unión de la figura 4.13

ZONA	Unión TiC-Ni//BNi-3//IN-600 (1050°C, 45 min)					
	Elemento (%peso)					
	Cr	Ni	Ti	Fe	Si	C
1	0.000%	60.416%	34.907%	0.000%	0.370%	4.304%
2	0.605%	69.729%	24.299%	0.612%	1.071%	3.687%
3	3.790%	89.795%	1.016%	2.862%	1.976%	0.561%
4	15.020%	76.387%	0.091%	7.732%	0.720%	0.046%
5	16.422%	73.851%	0.000%	8.983%	0.697%	0.045%
6	16.554%	73.706%	0.000%	9.480%	0.262%	0.003%

Revisando los datos de la zona (6) en la tabla 4.5, y considerando el margen de error que la técnica de microanálisis químico EDS pueda tener, se observa que la composición de esta zona corresponde prácticamente a la del Inconel-600 (tabla 4.3). Las trazas de carbono están en el margen de composición nominal, mientras que se observa una pequeña porción de silicio que debe difundir desde la aleación de aporte. Se puede decir que es hasta esa región de 60-70 μm que se guarda la estabilidad química del material Inconel-600 base. La composición en la región (5), muestra un incremento en la cantidad de silicio, como resultado de la cercanía con el material de aporte BNi-3 proveedor de este elemento. Así pues, del 4.5% Si que originalmente contiene la aleación BNi-3, se disminuye hasta 1.976% en el punto (3), pues

cuando funde la laminilla forma una solución líquida en la superficie del Inconel-600, solución que durante el enfriamiento solidifica y enriquece en Si al metal base, y cuya concentración disminuye gradualmente al alejarse de la línea de unión. El elemento Si difunde hacia ambos lados de la unión, pues también se observa su presencia a 20 μm de profundidad en el lado del compuesto. Es claro también que el Fe del Inconel-600 difunde gradualmente en la interface de unión hasta la cara del compuesto, que finalmente no presenta penetración por el Fe. La misma conducta ocurre con la difusión de Cr del Inconel-600 a lo largo de la interface hasta encontrar la cara del material compuesto.

Los resultados de Ti y C en las zonas (1) y (2) no pueden ser analizados como fenómeno difusivo, pues por el área en que se efectuaron los análisis ($5 \mu\text{m}^2$), las cantidades registradas no corresponden sólo a la matriz, sino al conjunto de matriz y refuerzo TiC. Sin embargo, sí se observa que en la región (3), donde no hay material de refuerzo, existe la presencia de hasta 1.016% Ti y 0.561% C, lo que indica que hubo disolución parcial del cerámico en la superficie del compuesto y que sus componentes forman parte de la solución sólida interfacial en el enfriamiento. La técnica de análisis por EDS no permite la detección del elemento boro, sin embargo existen trabajos que reportan la formación de boruros en la zona interfacial cuando se unen superaleaciones de níquel con ferrosas empleando materiales de aporte Ni-B-Si [49-51,53].

De manera complementaria se realizaron mapeos de distribución atómica de elementos a lo largo de las interfaces de unión con el fin de dilucidar si la conducta de difusión es puntual o generalizada entre las partes. La figura 4.16 presenta un mapeo para los elementos Ni, Si, Cr, C y Ti, realizado en la zona de unión de la soldadura fuerte TiC-Ni//BNi-3//IN-600 a 1050°C por 45 min. En el caso del níquel, es clara su distribución en la matriz del compuesto TiC/Ni, y una concentración mayor en la parte central de la línea de unión (Fig. 4.16b), que después disminuye en el lado del Inconel-600 que lo contiene en menor cantidad. El mapeo del silicio (Fig. 4.15c) ilustra claramente la difusión en ambas contrapartes y su máxima concentración en la parte media de la línea de unión. En el caso del cromo (Fig. 4.16d), éste se concentra del lado del Inconel-600, pero también se aprecia como parte de la zona interfacial, y como disminuye conforme se acerca al compuesto. Caso contrario ocurre con el carbono, quien

aparece del lado del compuesto como parte de las partículas de TiC, pero también se adquiere una tenue señal del lado del Inconel-600, pues éste tiene de origen hasta un 0.15% de carbono.

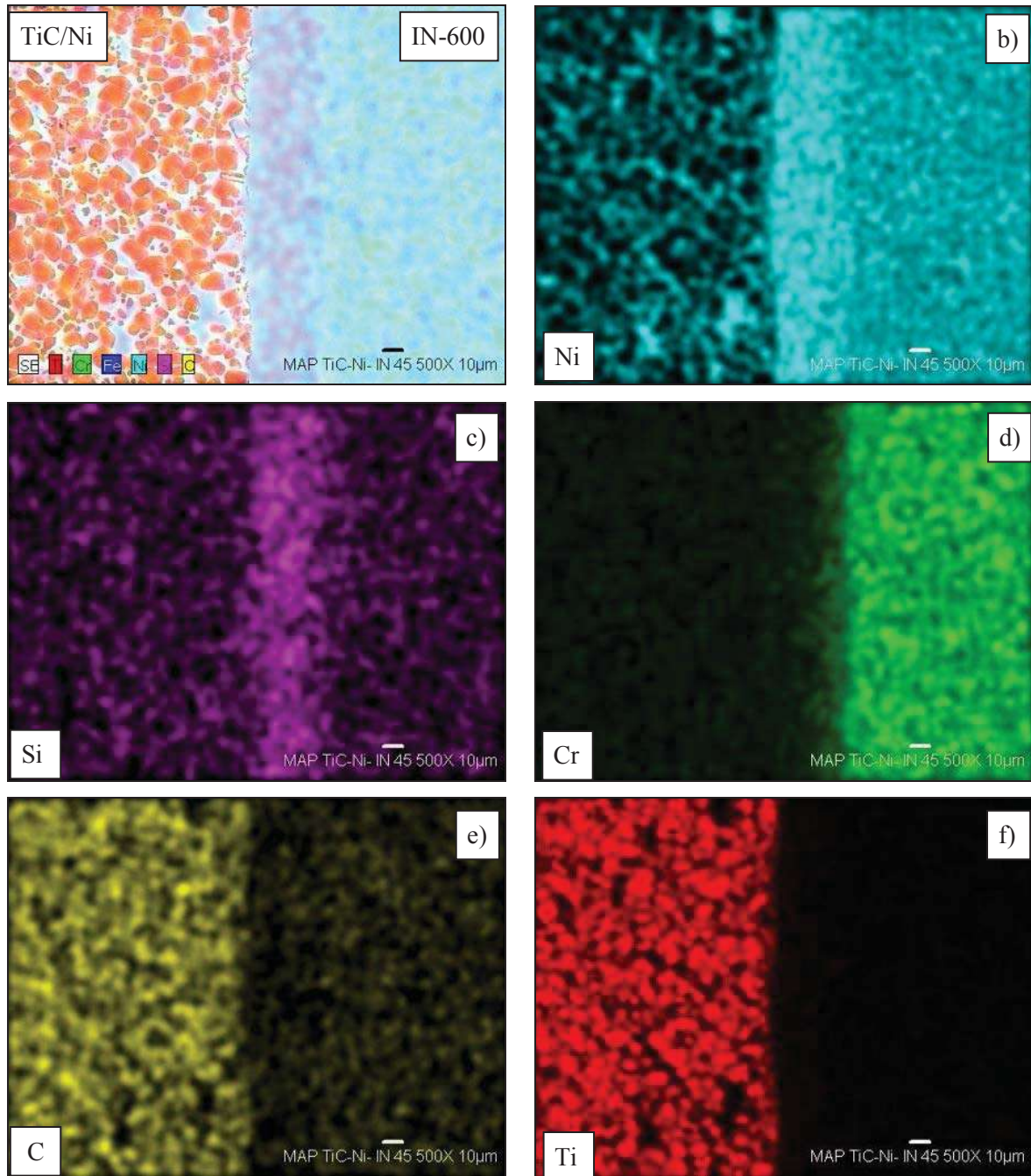


Figura 4.16 Mapeo de distribución de los elementos Ni, Si, Cr, C y Ti en una sección del arreglo unido TiC-Ni//BNi-3//IN-600 a 1050°C por 45 minutos.

4.3.1.1 Efecto del tiempo en uniones TiC-Ni//BNi-3//IN-600 a 1050°C

La temperatura y el tiempo promueven la difusión de elementos. En cualquier tipo de unión, los espesores gruesos de interface actúan en detrimento de las propiedades mecánicas, particularmente si existe formación de productos de reacción de naturaleza frágil asociados a la precipitación masiva de productos intermetálicos en la interacción metal-metal. Existen algunas publicaciones de la unión de superaleaciones base níquel empleando como material de aporte aleaciones base níquel, donde la afinidad de elementos tiende a la formación de precipitados Ni_3Si_2 , $NiSi$, boruros y carburos en la línea de unión que disminuyen notablemente la resistencia de unión [31,48-51]. Los tiempos de permanencia de 45, 60 y 75 minutos de unión fueron suficientes para la solidificación isotérmica, logrando una completa homogenización. Sin embargo, existen diferencias de composición entre muestras, particularmente en la parte media de la región interfacial.

La figura 4.17 presenta un análisis elemental de barrido en línea (*line scan*) en la interface de soldadura fuerte a 1050°C durante 45 min. La imagen muestra los perfiles de distribución de los elementos Ti, C, Ni, Si, Fe y Cr a lo largo del segmento unido. Importante a destacar es la continuidad de la composición de níquel entre las contrapartes y el material de aporte. Esta aproximación de composición en níquel contribuye de manera importante en el resultado de unión coherente de los arreglos. Los ensambles de unión están bien diseñados en constitución.

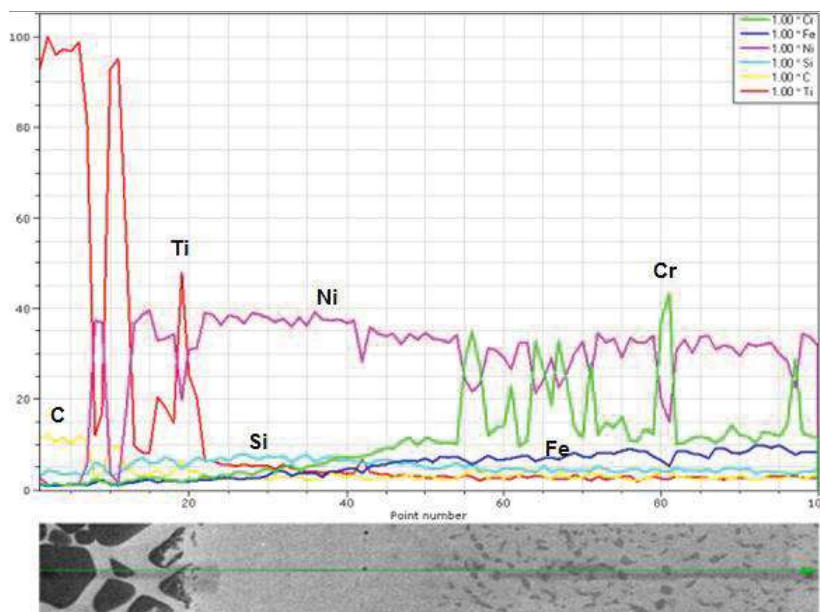


Figura 4.17 Análisis elemental lineal en la unión TiC-Ni//BNi-3//IN-600 a 1050°C por 45 min.

Del lado derecho de la imagen, se observan picos de la señal característica de Cr que coinciden con presencia de C y depresión de Fe y Ni. Estas señales corresponden a precipitados ricos en cromo, muy probablemente carburos en la matriz del Inconel-600, estos resultados son similares a los encontrados por McDermind y col [53] observaron la formación del carburo de cromo Cr_7C_3 al utilizar la aleación inconel 600 como material base de unión Se observa también como las líneas de Cr y Fe se introducen en la parte media de la interfaz pero disminuyen en intensidad conforme se aproximan al compósito, mientras que el Si tiene un máximo en la interfaz y se desvanece hacia ambas contrapartes, aunque se notan máximos en la línea de barrido cuando corta la zona de matriz en el compósito. Este análisis corrobora la información ya mostrada respecto de la tendencia de la unión a $1050^{\circ}C$ por 45 min.

En general, los precipitados en el Inconel-600 se encontraron a todas las condiciones de unión investigadas ($1050-1150^{\circ}$ y 45-75 min). Su tamaño promedio es de alrededor de $1\ \mu m$, o alargados hasta $3-4\ \mu m$ (Fig. 4.18). Recapitulando de la literatura [42,62], la microestructura de las superaleaciones de níquel consiste en una matriz γ de solución sólida FCC, carburos, y una fase intermetálica coherente γ' constituida principalmente por aluminio y níquel formando Ni_3Al , donde frecuentemente el níquel puede ser sustituido por cobalto y el aluminio por titanio. La alta compatibilidad de esta fase con la matriz de acuerdo a su estructura cristalina y su constante de red permite la distribución homogénea de un precipitado con baja energía y extraordinaria estabilidad superficial. El Inconel-600 empleado no tiene aluminio, sin embargo como se mostró en la tabla 4.4 y en la discusión previa, existe presencia de titanio en la parte media de la unión, el cual procede aparentemente de disolución parcial de la superficie de las partículas de TiC del compósito en contacto con el líquido de unión. El análisis elemental de barrido de la figura 4.17, muestra incluso algunos picos de Ti que coinciden con depresiones de níquel en la parte media de la unión, cercano a la zona de precipitados. Es posible entonces que átomos del soluto Ti contribuyan a la formación de finos precipitados de estructura Ni_3Ti .

Los elementos presentes en la matriz de las superaleaciones ejercen una reacción con el carbono para formar carburos del tipo MC, M_6C y $M_{23}C_6$, que son los más comunes, y del tipo M_7C_3 , M_3C y $M_{13}C$, que son menos regulares. Los carburos MC son altamente estables, heterogéneamente distribuidos a través de la aleación en forma de precipitados alargados

[42,62]. Con objeto de caracterizar la naturaleza química de los precipitados mostrados en la figura 4.18, se efectuaron análisis puntuales EDS en diferentes posiciones. La figura 4.19 presenta un espectro elemental característico. Debido al tamaño pequeño y morfología irregular de los precipitados, el volumen de análisis que abarca el haz de electrones resulta mayor que el precipitado mismo. No obstante, es evidente un alto contenido de Cr y existencia de C. La señal de los elementos Ni y Fe proviene de la solución sólida, aunque por el contenido alto de Fe respecto al Ni, no se descarta formación de carburos de cromo y hierro.

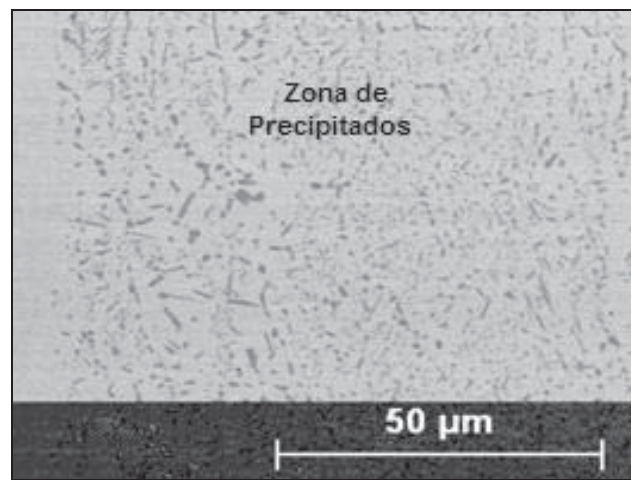


Figura 4.18 Región cercana a la interface de unión TiC-Ni//BNi-3//IN-600 del lado del inconel.

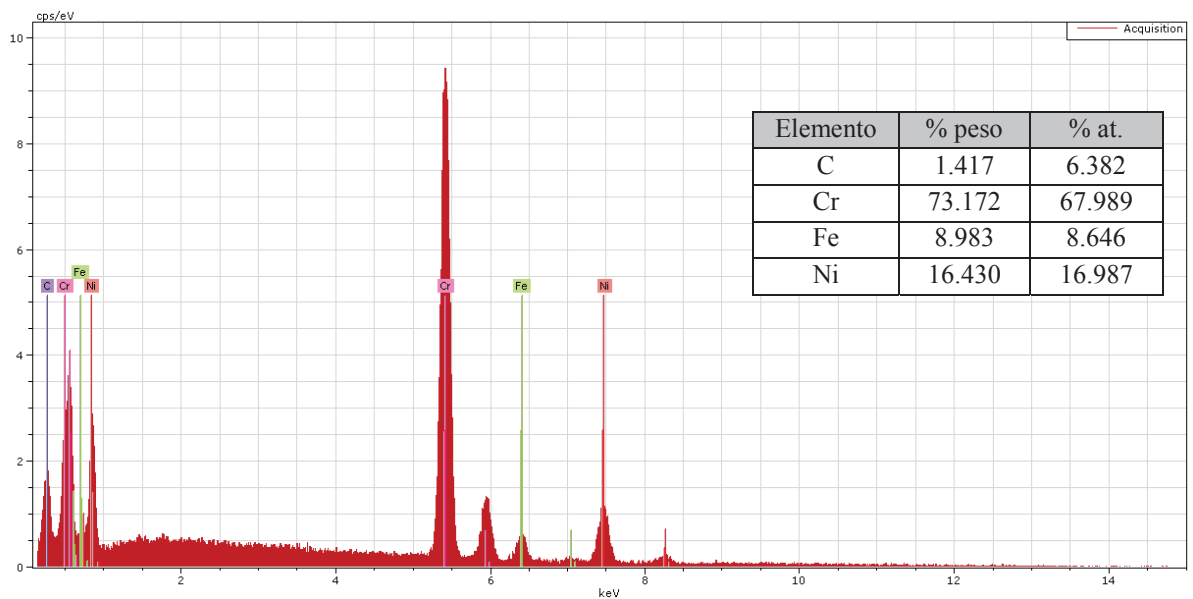


Figura 4.19 Espectro y análisis cuantitativo de los precipitados observados en el lado de Inconel-600.

Las figuras 4.20 y 4.21 muestran micrografías y análisis elementales de barrido en línea de las soldaduras fuertes a temperatura de 1050°C y tiempos de 60 y 75 min, respectivamente. Son más las coincidencias que diferencias en las características de las uniones con el tiempo de permanencia. Las uniones siguen siendo limpias, libres de defectos y continuas. No se observa un cambio significativo en el espesor de la zona interfacial media libre de precipitados. Los espesores medidos directamente sobre las imágenes son de 26 μm a 45 min, 35 μm a 60 min, y 34 μm a 70 min, aproximadamente.

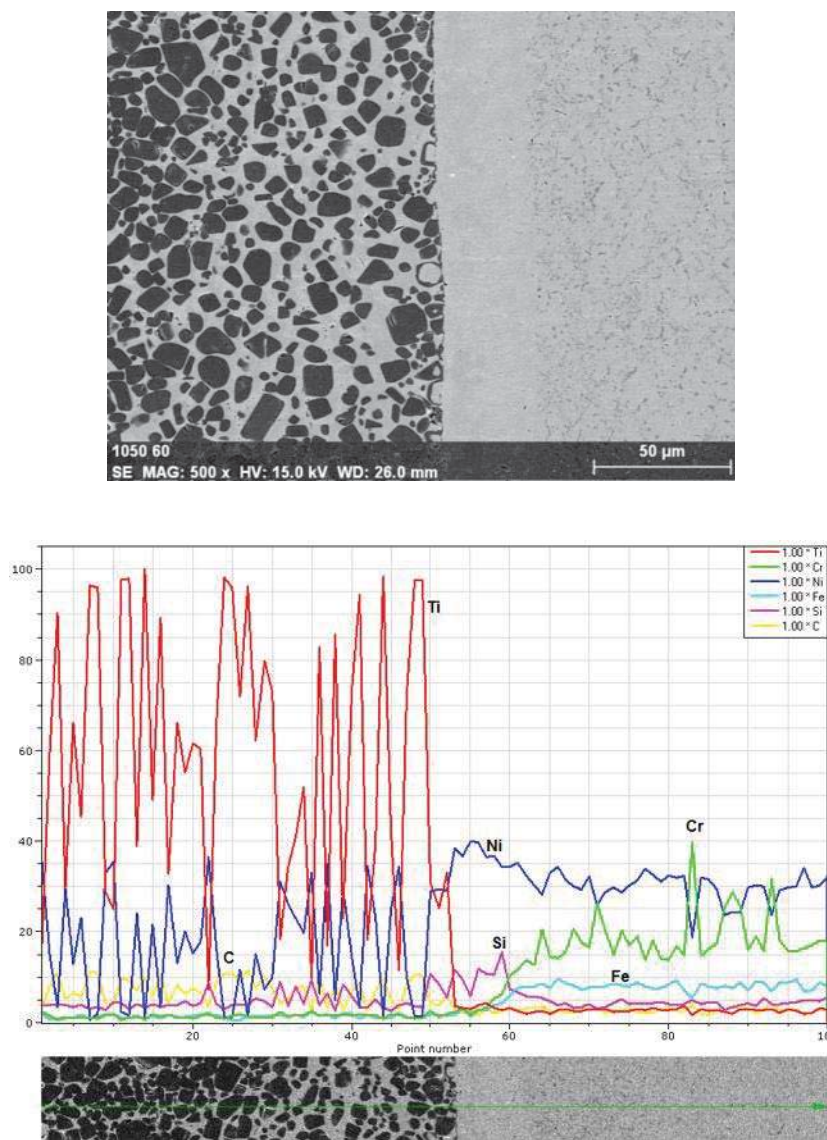


Figura 4.20 Micrografía y análisis elemental de barrido en línea en la unión TiC-Ni//BNi-3//IN-600 a 1050°C por 60 min.

Los barridos composicionales coinciden en mostrar presencia de Cr con depresiones en Ni y Fe en la zona de precipitados del lado del Inconel-600. Se observa mayor concentración de Si en la parte media de la línea de unión, y su difusión dentro de la matriz del compuesto. La contribución de Ni siempre es mayor en la parte media de la unión, como respuesta al mayor contenido de níquel en la aleación de aporte. Así mismo, prácticamente no existe difusión de Cr y Fe al lado del compuesto, pero si en la interface desde el lado del Inconel-600.

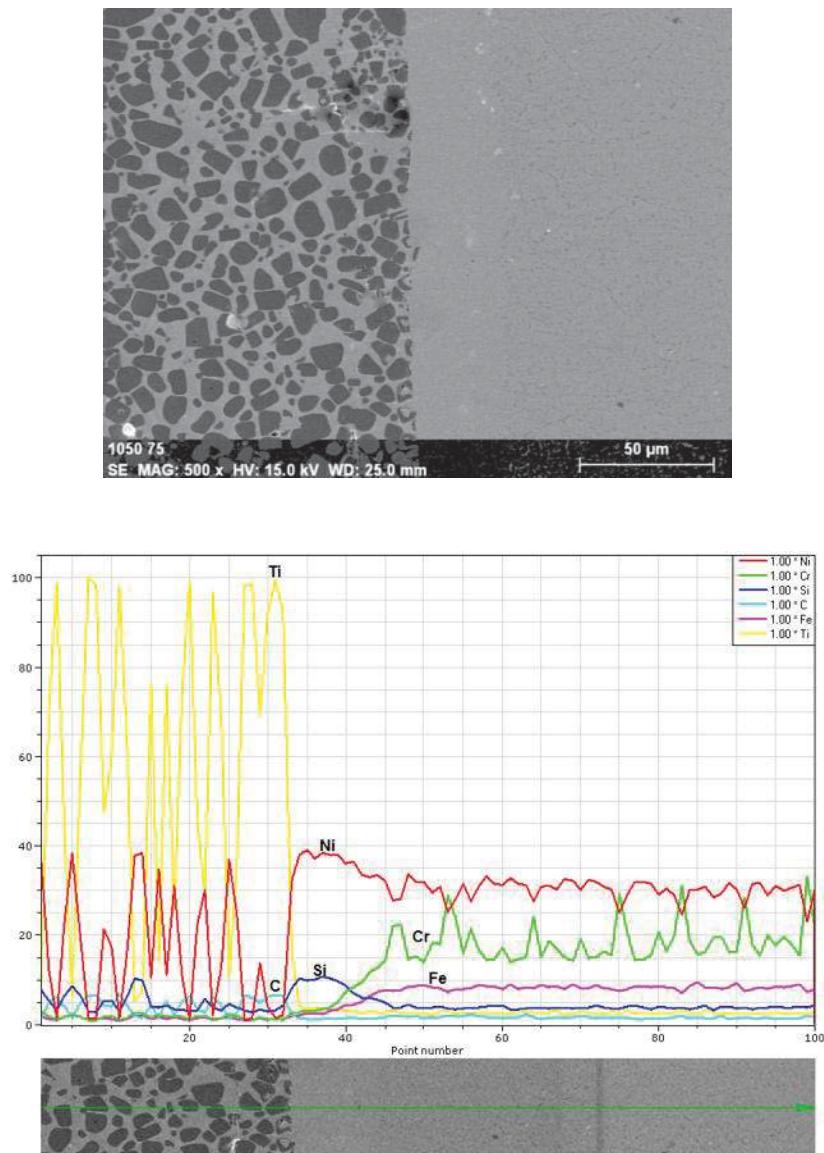


Figura 4.21 Micrografía y análisis elemental de barrido en línea en la unión TiC-Ni//BNi-3//IN-600 a 1050°C por 75 min.

La figura 4.22 presenta los perfiles de concentración cuantitativos de los elementos Cr, Ni, Ti, Fe, Si y C obtenidos por microanálisis EDS en las líneas de unión a 1050°C a los tiempos de 45, 60 y 75 min. Cada punto en el gráfico representa un área analizada de 25 μm^2 . En el eje de las equis, el punto cero indica el inicio de la interfaz justo en contacto con la cara del material compuesto TiC/Ni. Los gráficos señalan de manera aproximada la región que ocupa cada una de las partes del ensamble. Lo primero a señalar, es como las composiciones del lado del Inconel-600, entre los puntos de 40 a 90 micras, coinciden aproximadamente con la composición nominal del inconel (74Ni, 16Cr, 10Fe).

Similar a lo observado en los perfiles de barrido, los análisis cuantitativos a lo largo de la unión soldada muestran como el Ni aumenta con el tiempo de permanencia al acercarse a la región interfacial. En la posición 20 μm , el Ni aumenta con el tiempo, para luego mostrarse en 92-93% en la parte media de la región interfacial, valor muy próximo al nominal de la aleación BNi-3. Del lado del compuesto, los valores de Ti y Ni no son representativos de la matriz, pues muestran áreas de análisis que abarcan porciones de matriz y refuerzo. A mayor tiempo de permanencia, se observa claramente como los elementos Fe y Cr disminuyen en la región de 20 μm al acercarse a la interfaz, para finalmente coincidir aproximadamente en la zona de 10 μm .

Inicialmente puede pensarse que para tiempos mayores de unión, el contenido de Fe y Cr debiera aumentar conforme se aproxima a la interfaz por efectos difusivos a partir del Inconel-600. Sin embargo, la conducta es de disminuir su contenido cerca de la interfaz con el tiempo de soldadura. De la literatura se tiene que el coeficiente de difusión del carbono en níquel en este rango de temperatura es de $D_{C/Ni}=7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, mientras que los coeficientes de hierro en níquel $D_{Fe/Ni}$ y cromo en níquel $D_{Cr/Ni}$, están en el orden de $10 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ [63]. Entonces, al haber mayor tiempo de exposición, aumenta también la difusión de carbono a través de la zona interfacial media hacia el Inconel-600, promoviendo mayor formación de precipitados de carburos de hierro, y principalmente de cromo. La formación de carburos retiene al Cr y Fe en mayor proporción del lado del Inconel-600, que sin embargo llegan a difundir a la parte media de la interfaz formando una solución sólida de Ni-Cr-Fe-Si, principalmente, y contenidos menores de Ti y C.

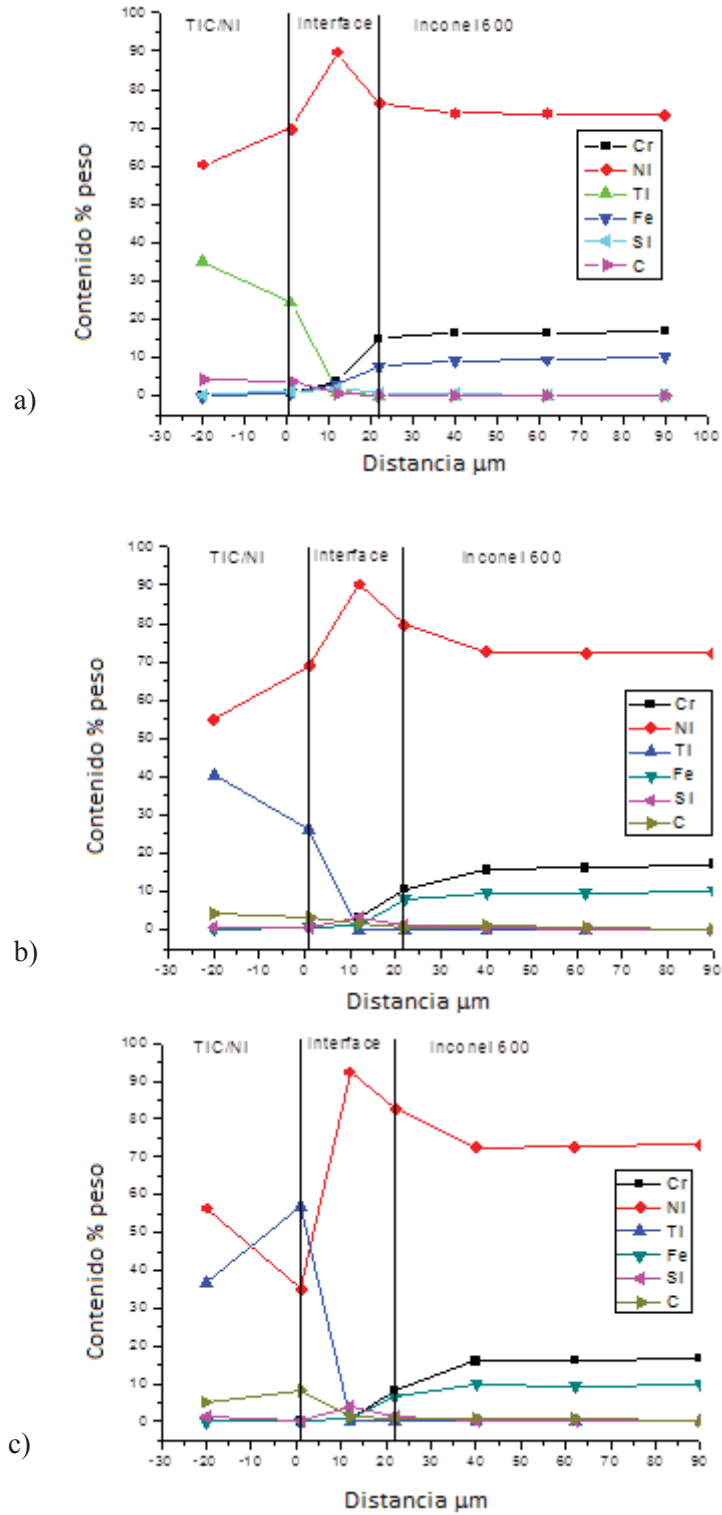


Figura 4.22 Perfiles de concentración de los elementos Cr, Ni, Ti, Fe, Si y C en la soldadura fuerte TiC-Ni//BNi-3//IN-600 a 1050°C, unidos en tiempos de trabajo de a) 45; b) 60; y 75 min.

4.3.2 Ensamble TiC-Ni//BNi-3//IN-600 unido a 1100°C

A la temperatura de trabajo de 1100°C fue posible lograr soldaduras fuertes del arreglo TiC-Ni//BNi-3//IN-600, con características de junta similares a aquellas obtenidas a 1050°C. La figura 4.23 muestra imágenes complementarias por electrones secundarios y electrones retrodispersados de la unión soldada a 45 min de permanencia. Como se aprecia, la unión sigue siendo limpia; no se observan grietas ni cavidades en la interface. Al incrementar la temperatura de unión en 50°C, se logra disminuir la viscosidad del líquido de aporte, lo que a su vez mejora la humectabilidad con los materiales base, aumentando la fluidez y las fuerzas capilares de unión. El incremento de la temperatura de trabajo representa mayor energía térmica disponible, por tanto es de esperar que la difusión de especies aumente. La difusión con los materiales base en la interfaz de la soldadura es de vital importancia para producir una unión de alta calidad.

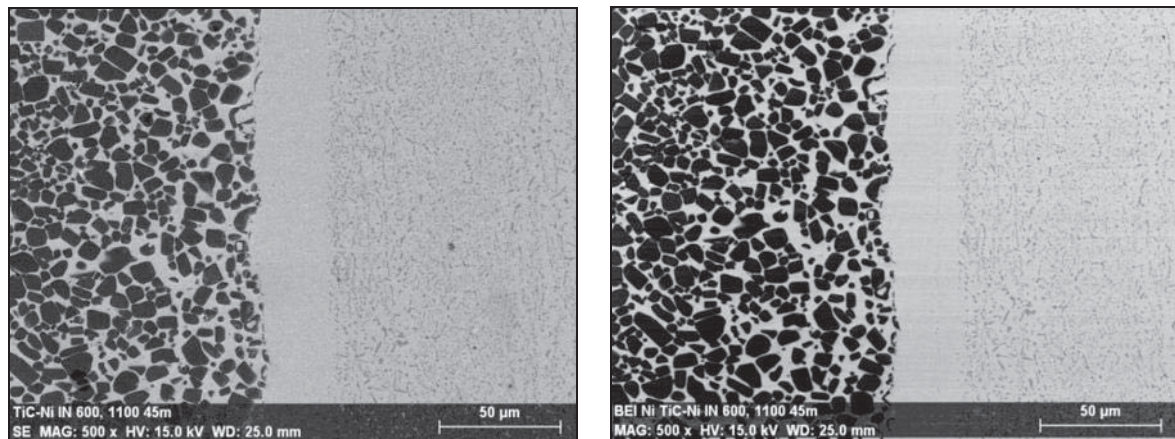


Figura 4.23 Imágenes por electrones secundarios y electrones retrodispersados de la soldadura fuerte TiC-Ni//BNi-3//IN-600 a 1100°C por 45 min.

La figura 4.24 presenta un mapeo de distribución de elementos Cr, Fe y Ni en la unión soldada a 1100°C por 45 min. A estas condiciones de unión, el espesor de la interfaz formada libre de precipitados es de 32 µm, lo que representa un aumento en espesor de 6 micras respecto de la temperatura de 1050°C. Esto puede interpretarse como una creciente difusión de carbono al lado del Inconel-600 en la formación de carburos, y aunque el análisis no permite su estudio,

también de boro en formación de boruros. De esta manera, como se explicó en la sección anterior, se retiene a los componentes Cr y Fe en el lado del inconel. Nótese como la distribución del elemento Cr corresponde a la ubicación de los precipitados, los cuales parecen haber crecido en tamaño. La presencia de Ni es más basta en la zona media de la línea de unión, mientras que del lado del Inconel-600, el Fe está mayormente presente en donde el Ni, lo que indica la formación de solución sólida (Fe,Ni), seguramente con cromo del material base y silicio que sigue migrando del material de aporte, como se muestra posteriormente.

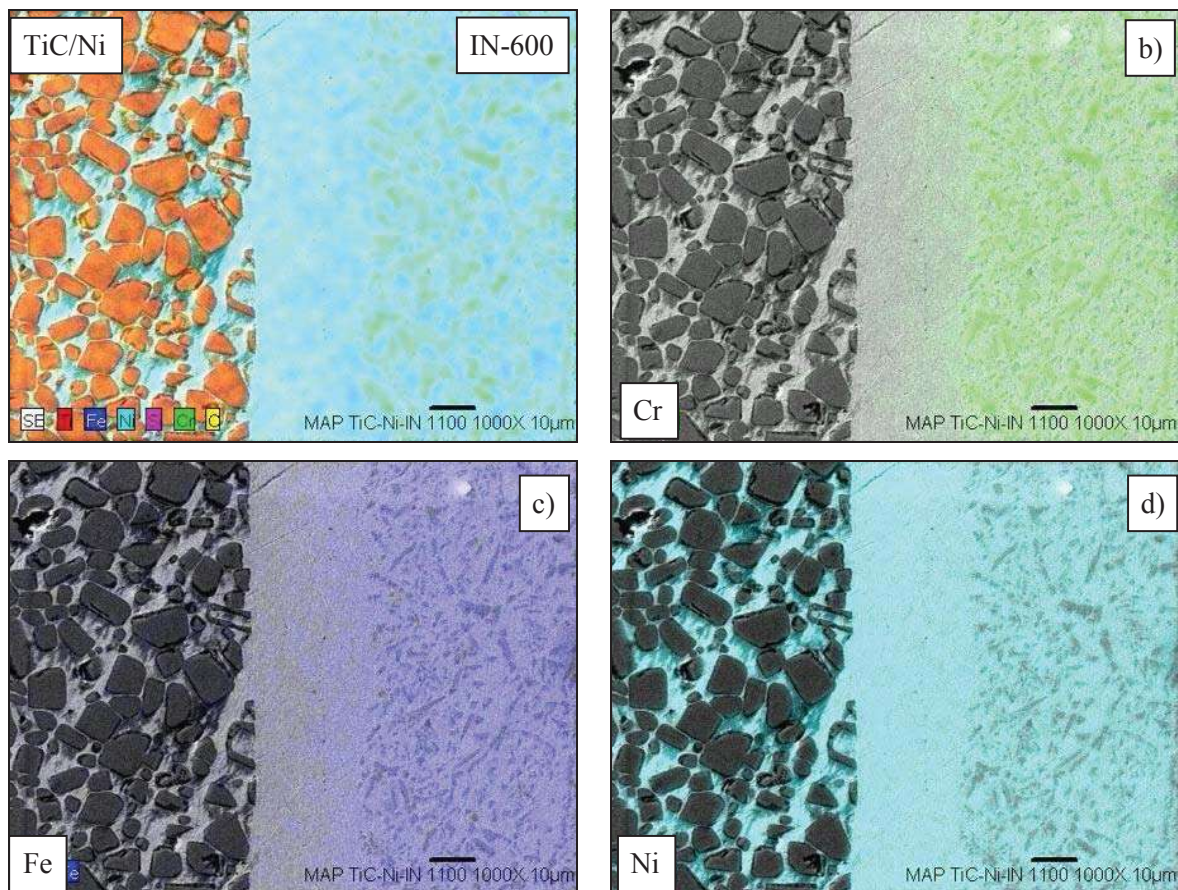


Figura 4.24 Mapeo de distribución de los elementos Cr, Fe y Ni en una sección del arreglo unido TiC-Ni//BNi-3//IN-600 a 1100°C por 45 minutos.

Las figuras 4.25 y 4.26 muestran micrografías de las uniones soldadas a 1100°C a los tiempos de 60 y 75 min, respectivamente. Los arreglos TiC-Ni//BNi-3//IN-600 nuevamente presentan

características de junta similares a las probetas sometidas a 1050°C de temperatura de trabajo. Esto es, libres de porosidad, grietas o discontinuidades, formando los ensambles disímiles pero coherentes. En este caso, el espesor de la zona interfacial libre de precipitados es de 26 μm para el tiempo de 60 min, y de 28 μm para la muestra sometida a la permanencia máxima de 75 min.

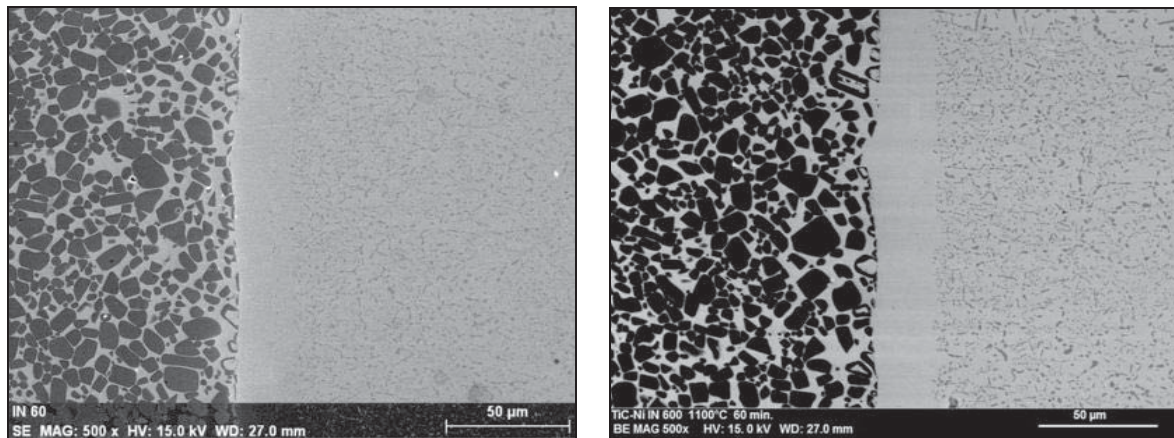


Figura 4.25 Imágenes por electrones secundarios y electrones retrodispersados de la soldadura fuerte TiC-Ni//BNi-3//IN-600 a 1100°C por 60 min.

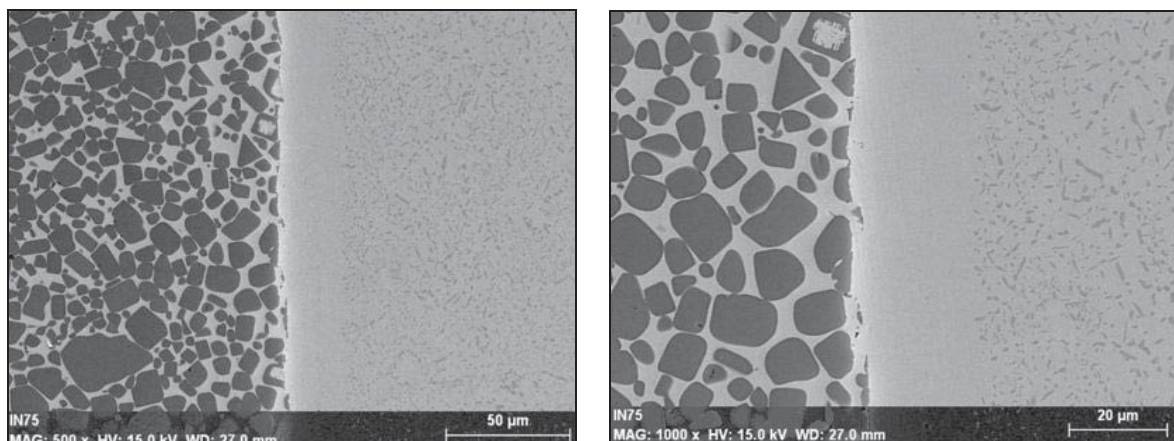


Figura 4.26 Imágenes por electrones secundarios y electrones retrodispersados de la soldadura fuerte TiC-Ni//BNi-3//IN-600 a 1100°C por 75 min.

El mapeo elemental de la figura 4.27 corresponde a la unión TiC-Ni//BNi-3//IN 600 efectuada a 1100°C por 60 min. Sobresale la mayor concentración de níquel en la parte media de la

unión, pero sobretodo su excelente interconectividad como parte de la matriz del compuesto TiC/Ni, y como parte de la solución sólida en la matriz del Inconel-600. De igual manera, el silicio difunde al interior de la matriz del compuesto, enriqueciendo la matriz del mismo, lo que proporciona una composición química más afín a la de la interfaz. El grado de penetración del Cr y Fe en la interfaz es gradual, sin cambios abruptos en composición (Figs. 4.27c y 4.27d). Los análisis elementales de barrido en línea de las figuras 4.28, 4.29 y 4.30, muestran claramente el cambio en la composición de Ni, Cr, Fe, Si, Ti, y C, a lo largo de los segmentos unidos a tiempos de 45, 60 y 70 min, respectivamente, y temperatura de 1100°C. Las micrografías insertas corresponden a la zona del ensamble donde se efectuó el análisis.

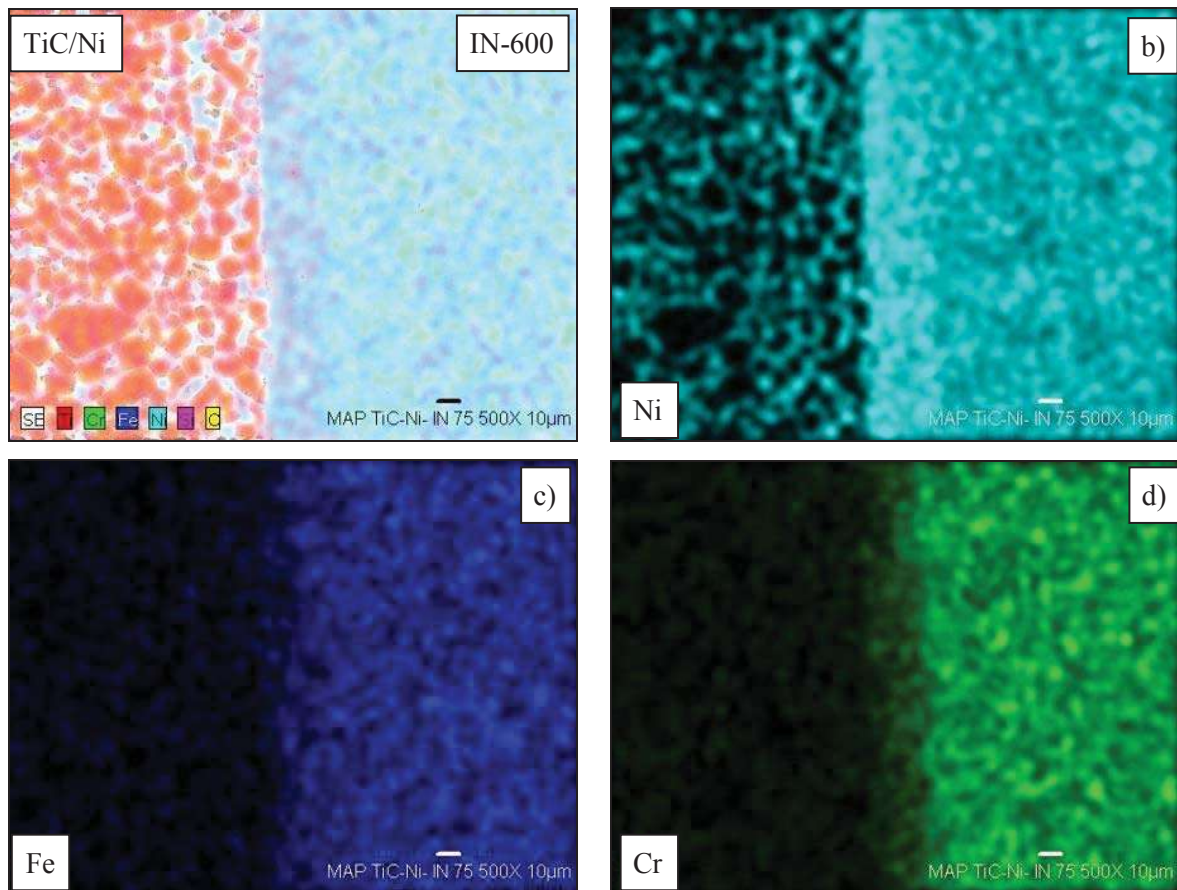


Figura 4.27 Unión brazing TiC-Ni/BNi-3/Inconel 600 obtenida a 1100°C, 60 min. a) Imagen en electrones secundarios (SE), b) Imagen en electrones retrodispersados (BE).

De los análisis en línea se confirman características observadas en uniones previas. Picos de Cr que corresponden a los precipitados; transición gradual de Fe y Cr en línea media de unión; continuidad de Ni entre los materiales; y presencia de Si en matriz del compuesto y su difusión

a Inconel-600. No es claro el efecto del tiempo en la difusión de especies químicas en todo el arreglo, a pesar de haber mayor aporte térmico a 1100°C.

La figura 4.31 presenta curvas de análisis cuantitativos realizados por análisis químicos EDS en áreas de 5X5 micras (25 μm^2) a través de los ensambles unidos a los tres tiempos de trabajo. Comparado con los análisis a 1050°C de la figura 4.22, se observa que los contenidos de Ni, Cr y Fe del lado del Inconel-600, corresponden bien a su composición nominal, pero sólo hasta la posición de 60 μm a partir de la cara del compuesto. La posición de 40 μm muestra ahora un ligero aumento en concentración de Ni no observado a 1050°C, y la correspondiente disminución de Fe y Cr. Así mismo, la cantidad de Cr y Fe en la posición 20 μm es mayor que a la anterior temperatura. Esto indica que hay un ligero aumento en la difusión de Cr y Fe a la interfaz de unión desde el lado del inconel para formar solución sólida con el material de aporte, cambio que es más gradual que a 1050°C, lo cual puede fortalecer la unión.

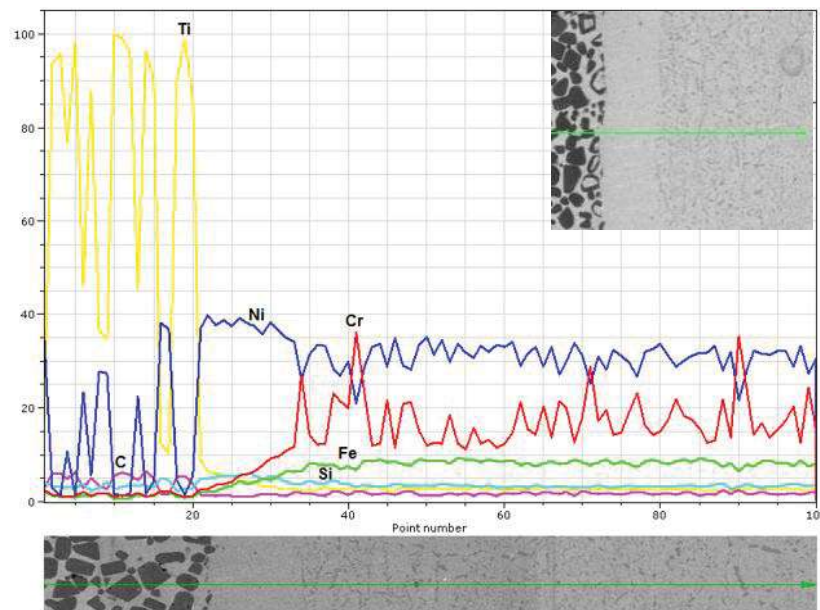


Figura 4.28 Micrografía y análisis elemental de barrido en línea en la unión TiC-Ni//BNi-3//IN-600 a 1100°C por 45 min.

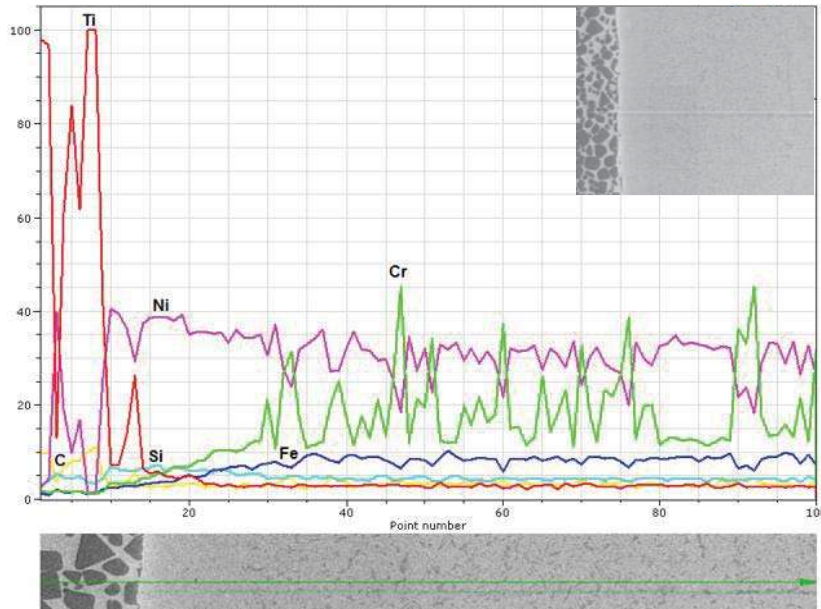


Figura 4.29 Micrografía y análisis elemental de barrido en línea en la unión TiC-Ni//BNi-3//IN-600 a 1100°C por 60 min.

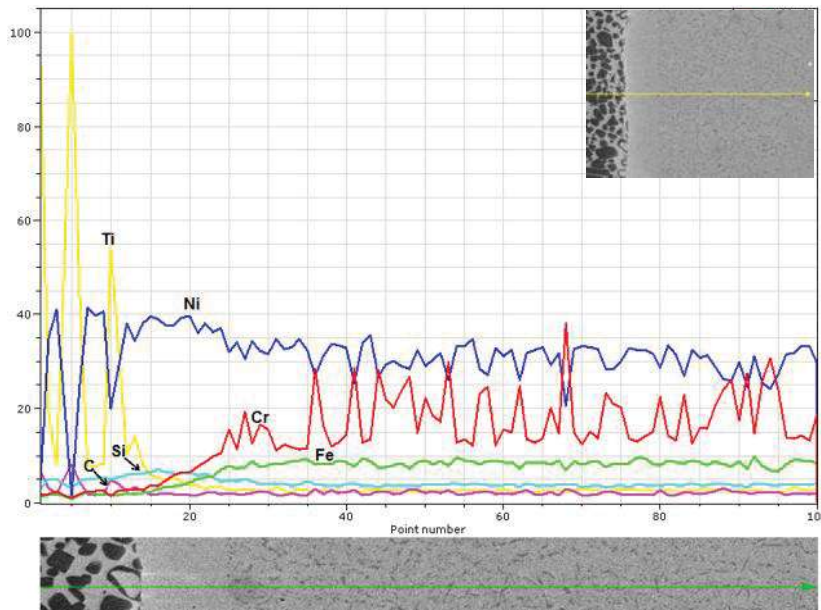


Figura 4.30 Micrografía y análisis elemental de barrido en línea en la unión TiC-Ni//BNi-3//IN-600 a 1100°C por 75 min.

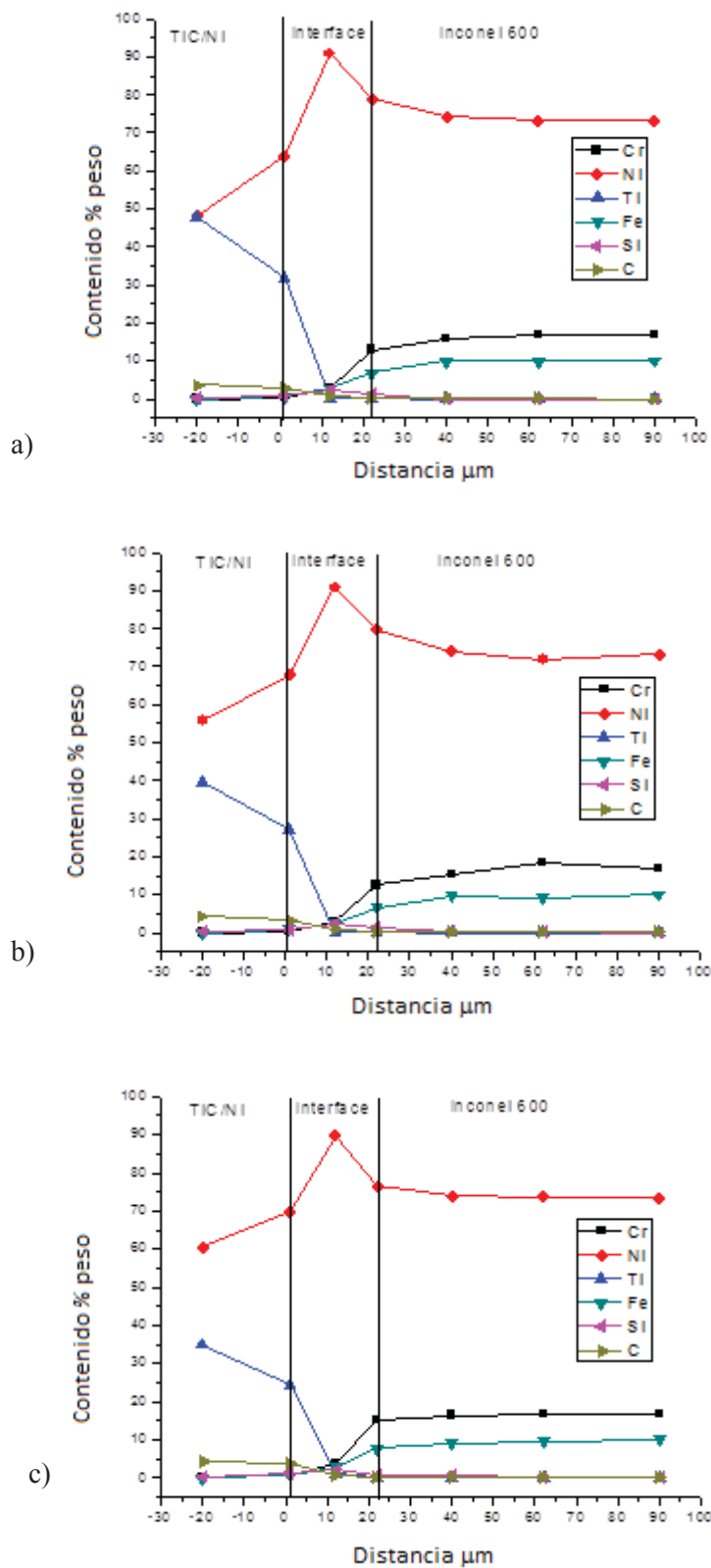


Figura 4.31 Perfiles de concentración de los elementos Cr, Ni, Ti, Fe, Si y C en la soldadura fuerte TiC-Ni//BNi-3//IN-600 a 1100°C, unidos en tiempos de trabajo de a) 45; b) 60; y 75 min.

4.3.3 Ensamble TiC-Ni//BNi-3//IN-600 unido a 1150°C

La figura 4.32 presenta micrografías características de las soldaduras fuertes a 1150°C.

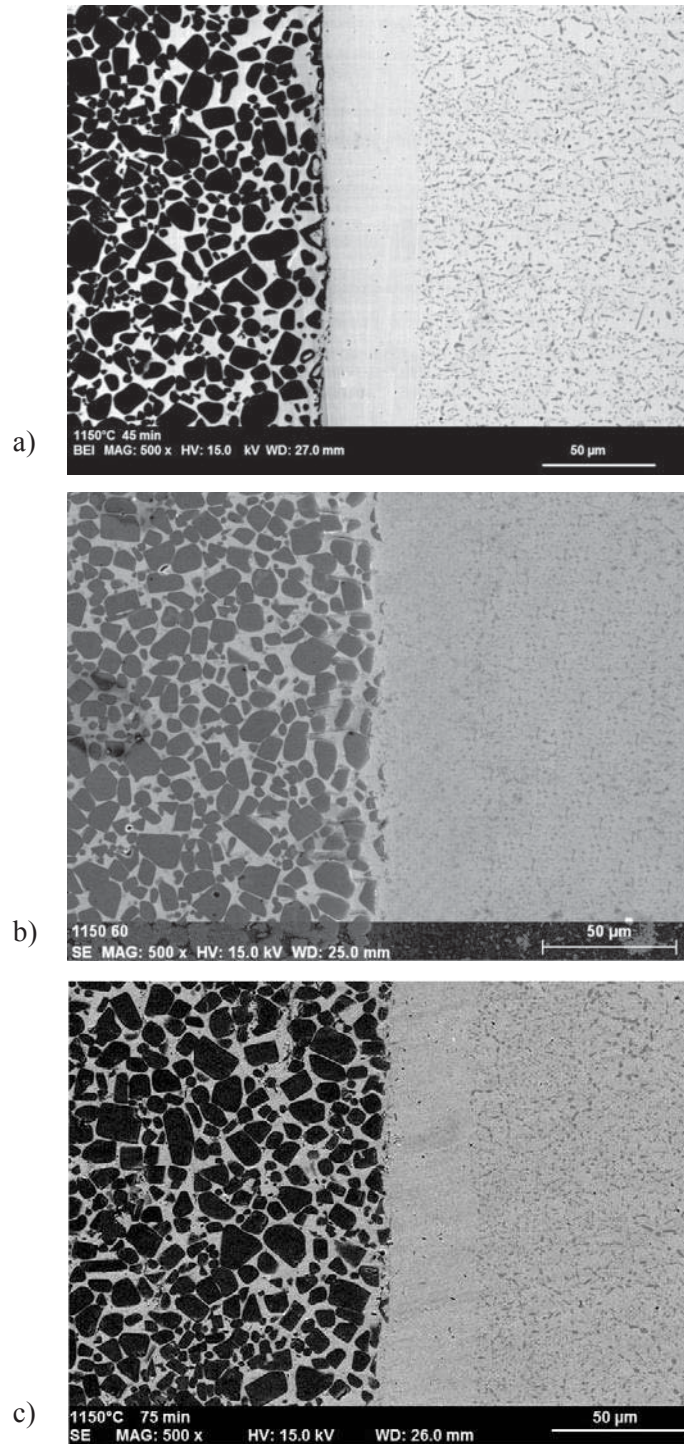


Figura 4.32 Uniones TiC-Ni//BNi3//IN-600 a 1150°C. a) 45 min; b) 60 min; d) 75 min.

Existen diferencias respecto a las uniones soldadas a las temperaturas de 1050 y 1100°C. La muestra unida por 45 min (Fig. 4.32a) tiene una interfaz bien definida, con la característica de ser continua, pero con presencia de microporos en la zona libre de precipitados. Entre todas las muestras es la única que presenta microhoyuelos, lo cual posiblemente se deba a un mal montaje de la muestra, por lo que no representa adecuadamente la unión a las condiciones de trabajo. A esta temperatura, el líquido es más fluido por su menor viscosidad; cuando funde y sobrecalienta el material de aporte, es posible la introducción de gas a la junta por movimiento o deslizamiento de las partes en el dado sujetador de grafito. Problemas como éste, se asocian a aleaciones de aporte calentadas muy por encima de su temperatura de fusión; frecuentemente se prefiere menor viscosidad, e incluso presencia de una cantidad de fase sólida en el líquido, para reducir defectos en las juntas por excesiva fluidez.

Para tiempos prolongados de 60 y 75 minutos, se pierde la línea interfacial de estabilidad térmica del compuesto infiltrado TiC/Ni. Si bien las partículas cerámicas no se desprenden de la matriz para integrarse a la pila del líquido de aporte, sí parece haber disolución de superficies en contacto con el líquido. El efecto se magnifica al tiempo de 75 minutos, donde se observa un producto de reacción precipitado en la interfaz cerca de la cara del compuesto.

Las curvas de concentración de elementos por análisis EDS en regiones de 25 μm^2 a lo largo de la interfaz de soldadura a 1150°C, muestran una mayor difusión de Fe y Cr hacia la cara del compuesto a todos los tiempos. De hecho, el cambio de composición es lineal desde el valor nominal en el Inconel-600, a partir de 40 μm para el Cr y 20 μm para el Fe, hasta llegar a desaparecer justo en la cara del compuesto. Del lado del compuesto, se observa un mayor contenido de C que difunde a la interfaz, para llegar a un mínimo a la posición de 10 μm a los tiempos de 45 y 60 min. El carbono difunde aún más hacia la región del inconel a 75 min. Este carbono indudablemente proviene de la disolución superficial de partículas del cerámico en la cara expuesta del compuesto, pues coincide con un contenido elevado de Ti en la parte media de la interfaz, particularmente en uniones a 75 min. El titanio debe estar formando fases intermetálicas con el níquel y boro, fases altamente frágiles comparadas con la matriz metálica. Por el alto contenido de C y Ti, es posible la presencia de pequeñas fracciones de TiC que se desprenda de las partículas de refuerzo en la disolución al contacto con el líquido.

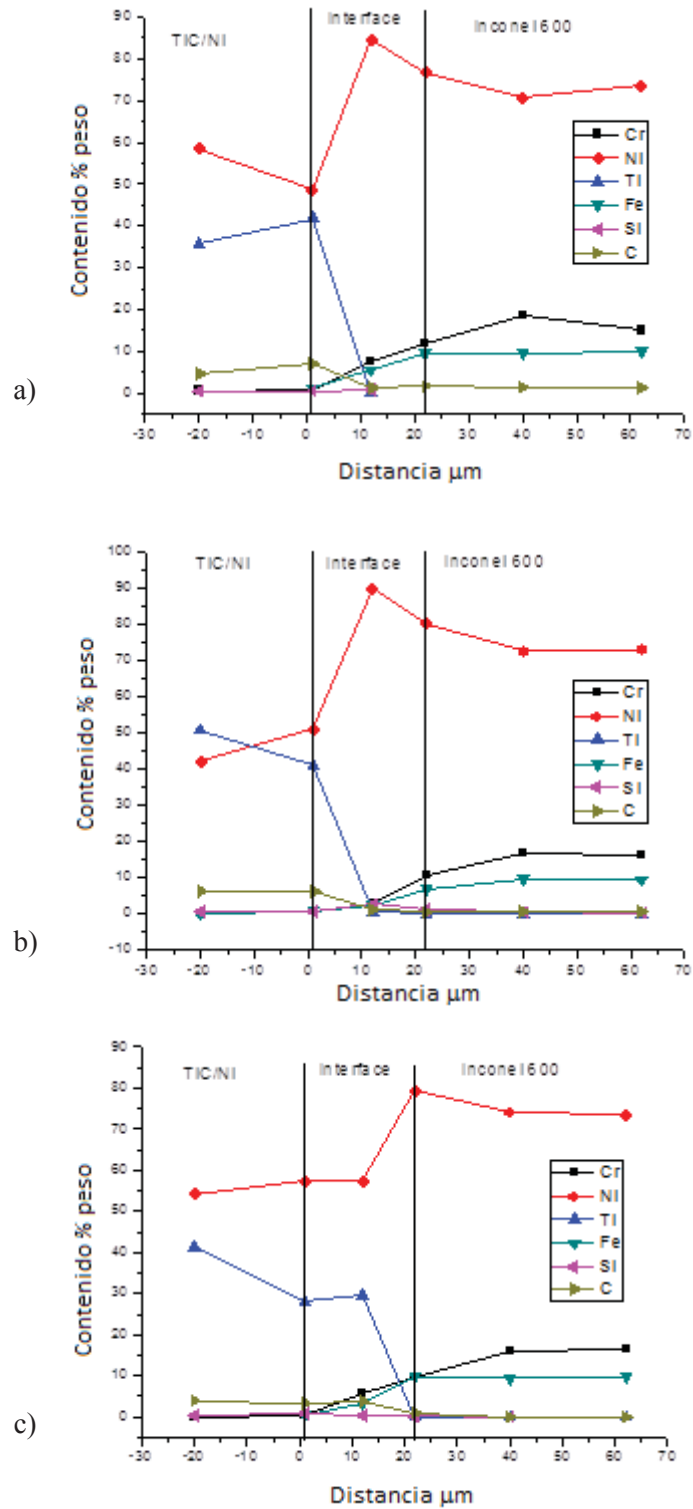


Figura 4.33 Perfiles de concentración de los elementos Cr, Ni, Ti, Fe, Si y C en la soldadura fuerte

Finalmente, la variable temperatura, parámetro más importante que interviene en el proceso difusivo del proceso de soldadura fuerte, influye de manera importante en las características de las uniones a 1150°C, cambios que son más pronunciables con el tiempo de unión. La tabla 4.8 resume el espesor de la zona interfacial de la unión libre de precipitados, en función del tiempo y temperatura de trabajo. El espesor original de 70 μm del material de aporte no se conserva por la difusión de especies del lado del inconel, y difusión de especies del material de aporte a las contrapartes. La banda de unión que se delimita entre el compósito y la zona de precipitados corresponde a la interfaz constituida por solución sólida FCC (Ni-Si-Cr-Fe), principalmente, y en menor proporción contenidos de Ti, B y C. De acuerdo a los análisis EDS efectuados, la composición de la solución sólida cambia a lo largo del espesor. Es por esta razón que es difícil encontrar una tendencia lógica de los espesores con el tiempo y temperatura, pues el espesor varía en conjunto con la difusión encontrada de las diferentes especies.

Los procesos de unión cinéticamente más lentos son los que muestran alguna tendencia. Esto es, a la menor temperatura de trabajo (1050°C), el espesor de la interfaz aumenta de manera aproximada con el tiempo de unión. En este caso, el elemento carbono de la interfaz, y posiblemente (porque no es posible detectarlo en EDS) el boro de radio atómico pequeño, difunden más rápido hacia el inconel reteniendo a los aleantes Cr y Fe en la formación de carburos, principalmente. Mientras que aquellas uniones de menor tiempo de permanencia (45 min), incrementan en espesor con la temperatura al aumentar la difusión de Cr y Fe en la interfaz en la formación de solución sólida FCC, principalmente.

Tabla 4.8 Espesor de la zona interfacial libre de precipitados en uniones por soldadura fuerte TiC-Ni//BNi-3//IN-600, como función del tiempo y temperatura de trabajo.

Temperatura	Tiempo		
	45 min	60 min	75 min
1050°C	26 μm	35 μm	34 μm
1100°C	32 μm	26 μm	28 μm
1150°C	42 μm	34 μm	32 μm

4.4 Resistencia mecánica al corte de la soldadura fuerte TiC-Ni//BNi-3//IN-600

Los ensambles por soldadura fuerte TiC-Ni//BNi-3//IN-600, de 8 mm de espesor total y superficie transversal unida de 1 cm², fueron mecánicamente ensayados al corte empleando el arreglo experimental descrito en la sección 3.2.5, y sus propiedades relacionadas con la microestructura de unión mostrada en función del tiempo y temperatura de trabajo. En el estudio se ensayaron un mínimo de cuatro probetas para cada combinación de tiempo y temperatura de trabajo.

Los ensayos de corte se efectuaron en condiciones normales de presión y temperatura, a una velocidad de desplazamiento de 0.5 mm/min. La figura 4.34 muestra el diagrama esfuerzo deformación de la unión efectuada a 1100°C y 60 min. La resistencia al corte (τ) fue calculada utilizando la siguiente ecuación.

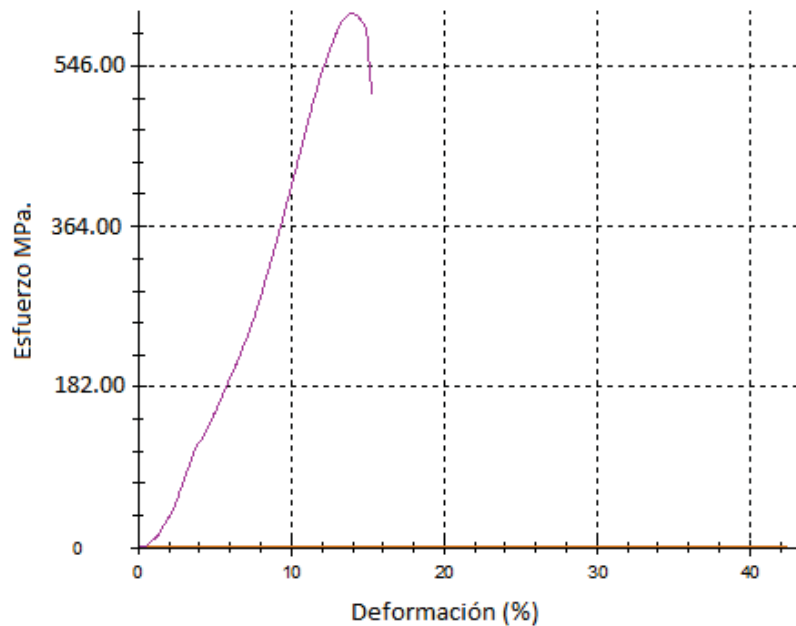


Figura 4.34 Diagrama esfuerzo vs deformación (1100°C, 60 min)

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (4.3)$$

Donde F es la carga de rotura; A es el área transversal.

Los resultados de los ensayos de corte realizados se muestran en la figura 4.34 y resumen estadísticamente en la tabla 4.9. Se observa, en general, el efecto positivo de la temperatura y el tiempo de unión en favorecer la resistencia de unión. Una mayor temperatura y tiempo de unión promueven la difusión de los átomos a través de la intercapa de soldadura y por tanto, debería ser benéfico para las características mecánicas finales de la unión. Sin embargo, es evidente cómo los fenómenos de difusión excesivos originan una disminución de las características de resistencia de la soldadura, por degradación de la misma. Tal disminución ocurre particularmente a las temperaturas de 1100 y 1150°C, para el tiempo de unión de 75 min. Esta disminución de las características resistentes se atribuye al aumento en la cantidad de fases frágiles del tipo intermetálico níquel-titanio, y carburos duros de fierro y cromo, que como se ha comentado anteriormente, se generan en la zona de reacción como resultado de la acción de los distintos procesos de difusión atómica y que son promovidos al aumentar la temperatura y el tiempo de exposición, Zhang Xiuhai y col. [64] observaron este mismo efecto, obteniendo una resistencia máxima de 165 MPa, a temperatura y tiempo intermedio, decayendo notablemente a 100 MPa, cuando la temperatura y el tiempo de exposición se incrementado. Este comportamiento esta en concordancia con el comportamiento presentado en la unión por soldadura fuerte de los materiales AISI O2/WC-Co reportados por Matesanz [65] quien reporta un efecto negativo en el aumento del ciclo de soldadura.

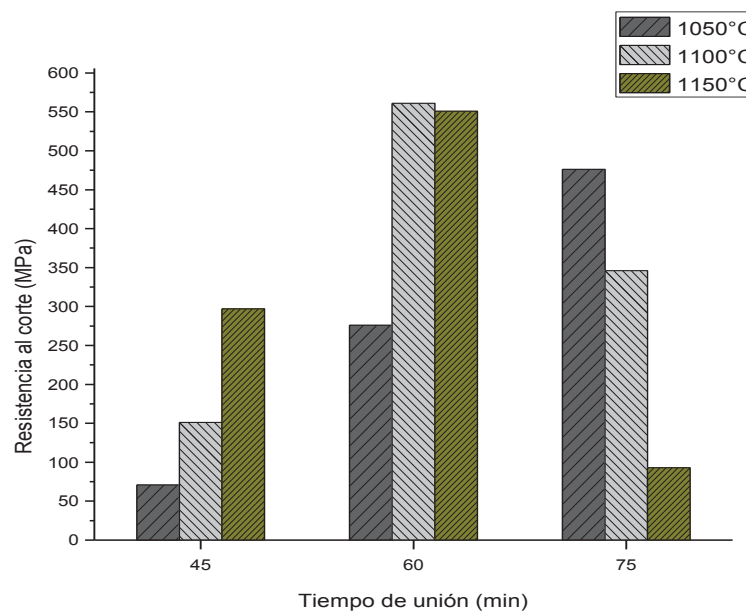


Figura 4.34 Resistencia al corte de las uniones TiC-Ni//BNi-3//IN-600 en función del tiempo y temperatura del proceso de soldadura fuerte.

Tabla 4.9 Valores estadísticos de resistencia al corte en los arreglos TiC-Ni//BNi-3//IN-600, correspondientes al gráfico de la figura 4.34

1050°C/45min		1100°C/45min		1150°C/45min	
(MPa)	Promedio	(MPa)	Promedio	(MPa)	Promedio
60.0	69.1 MPa	147.0	151.0 MPa	284.0	296.5 MPa
87.2	STD 12.3	151.0	STD 4.3	297.0	STD 2.9
66.0		149.0		305.0	
63.0		157.0		300.0	

1050°C/60min		1100°C/60min		1150°C/60min	
(MPa)	Promedio	(MPa)	Promedio	(MPa)	Promedio
216.0	270.3 MPa	495.0	550.0 MPa	627.0	560.0 MPa
378.0	STD 73.2	618.0	STD 50.9	616.0	STD 78.8
250.0		540.0		540.0	
237.0		547.0		457.0	

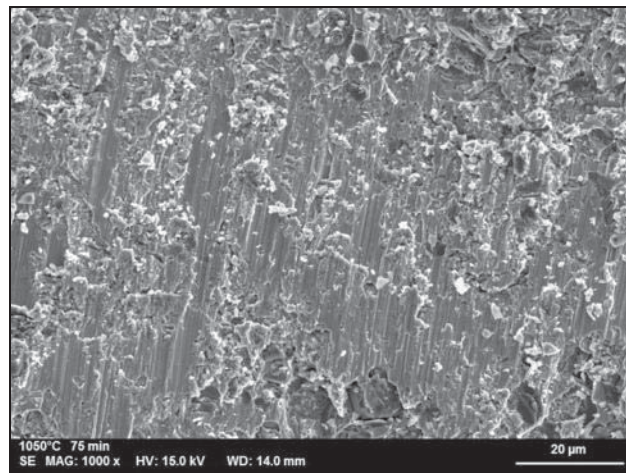
1050°C/75min		1100°C/75min		1150°C/75min	
(MPa)	Promedio	(MPa)	Promedio	(MPa)	Promedio
362.0	426.8 MPa	373.0	346.3 MPa	88.0	92.8 MPa
450.0	STD 55.4	314.0	STD 25.9	82.3	STD 13.1
405.0		360.0		89.0	
490.0		338.0		112.0	

De la información en la tabla 4.9, es de destacar la reproducibilidad de los valores de resistencia entre muestras equivalentes, lo cual se manifiesta con valores aceptables de desviación estándar (STD). Esto indica, por un lado, el diseño y montaje de un arreglo experimental confiable para la medición de la resistencia al corte de los ensambles unidos. Y por otra parte, y más importante aún, que el proceso de soldadura fuerte en la obtención de uniones TiC-Ni//BNi-3//IN-600 es exitoso, al presentar una dispersión estadística mínima de valores de resistencia al corte.

La figura 4.34 muestra claramente cómo incrementa la resistencia de las uniones a 1050°C al aumentar el tiempo de trabajo escalonadamente de 45 a 60, y de 60 a 75 min. El aumento de resistencia coincide con el incremento del espesor de la interfaz libre de precipitados con el tiempo de trabajo (tabla 4.8). Circunstancialmente, en las uniones a tiempo de permanencia constante de 45 min, la resistencia aumenta con la temperatura al mismo tiempo que crece el espesor de la región interfacial sin precipitados. En ambas combinaciones con cinética de difusión más lenta, pues se trata del grupo de soldaduras a la menor temperatura de trabajo y

tiempos variables, y del grupo de uniones con menos tiempo de exposición y temperaturas variables, pareciera que la resistencia incrementa con el espesor de la interfaz. Sin embargo, a las condiciones donde se obtiene la máxima resistencia de 550 MPa a 1100°C por 60 min, y 560 MPa a 1150°C por 60 min, el espesor de la interfaz libre de precipitados no es mayor que los anteriores. Por tanto, las propiedades mecánicas de las uniones dependen más en forma conjunta de la química de las soluciones sólidas de la interfaz y su microestructura, que del espesor de la interfaz sin precipitados.

La figura 4.35 presenta fractografías características de uniones TiC-Ni//BNi-3//IN-600 sometidas a ensayo de resistencia al corte. Las imágenes muestran el efecto de la temperatura de trabajo en el modo de fractura de las soldaduras a tiempo constante de 75 min. Todas las imágenes se realizaron en la superficie fracturada usando la parte de la muestra del lado del compuesto. La Fig. 4.35a corresponde a la temperatura de 1050°C y resistencia de 426.8 MPa; la Fig. 4.35b corresponde a la temperatura de 1100°C y resistencia de 346.3 MPa; y la Fig. 4.35c corresponde a la temperatura de 1150°C y resistencia de 92.8 MPa.



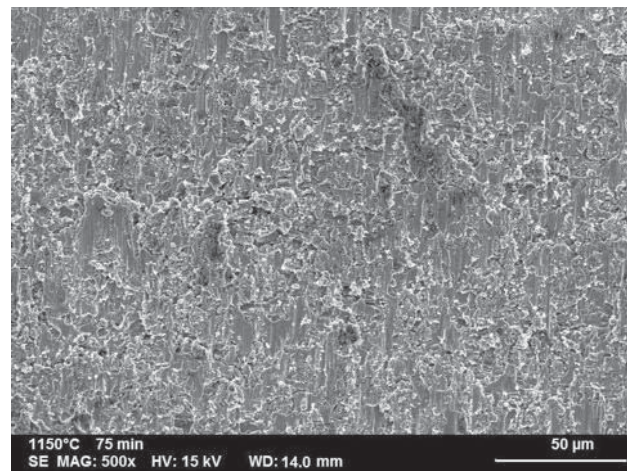
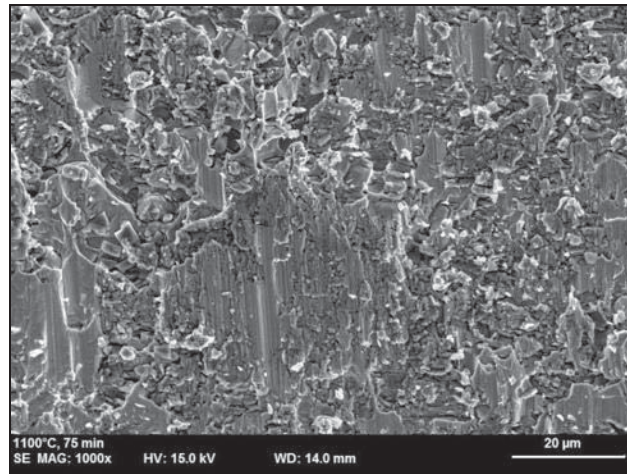


Figura 4.35 Fractografías de uniones TiC-Ni//BNi-3//IN-600 sometidas a ensayo de resistencia al corte. a) 1050°C, 75 min; b) 1100°C, 75 min; c) 1150°C, 75 min.

Es evidente que al aumentar la temperatura, disminuye la conducta dúctil de la fractura. En ninguno de los casos la fractura ocurre a través del compuesto o en su superficie, pues no se encuentran partículas de refuerzo expuestas o fracturadas. Todas las muestras fallan en la línea de unión. La muestra de elevada resistencia a 1050°C y 75 min (Fig. 4.35a) presenta una ruta de fractura macroscópicamente plana, dominada por una conducta de corte dúctil y hoyuelos. En la muestra de mediana resistencia a 1100°C y 75 min (Fig. 4.35b), se observan zonas frágiles en la fractura en adición a la conducta dúctil; mientras que a las condiciones de unión de 1150°C y 75 min (Fig. 4.35c), que es la unión más débil entre todas las practicadas, la

fractura presenta un patrón más frágil. El esquema de la figura 4.33 muestra la ruta de fractura propuesta tras la aplicación de la fuerza de corte.

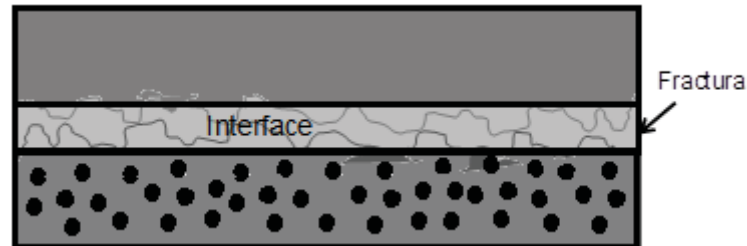


Figura 4.36 Esquema que muestra la ruta de fractura bajo aplicación de la fuerza de corte.

La conducta de resistencia al corte de los ensambles de soldadura fuerte se correlaciona bien con las observaciones microestructurales. La conducta dúctil observada puede atribuirse a la insuficiencia de formación de fase γ' en la línea de unión a lo largo de la solución sólida de níquel. En soldadura fuerte, la resistencia de la unión en una junta con intermetálicos es siempre menor que aquella libre de intermetálicos. Las fases secundarias por difusión excesiva a elevados tiempos y temperatura, como los intermetálicos del sistema Ni-Ti, originan el modo de fractura frágil en la muestra a 1150°C por 75 min.

La máxima resistencia lograda en las uniones TiC-Ni//BNi-3//IN-600 fue de 560 MPa, a las condiciones de 1100°C y 60 minutos. Coincidentemente, los valores intermedios de tiempo y temperatura entre los investigados. El ensayo al corte en esta muestra, resulta en aproximadamente 95% la resistencia a la tracción del Inconel-600 (586 MPa), parámetro indicativo del excelente grado de unión logrado. La figura 4.37 muestra una fractografía de la unión soldada con mayor resistencia al corte. Se observa el carácter dúctil de la fractura. El difractograma de rayos-x de la figura 4.38 muestra que no se encontraron fases secundarias en la superficie de fractura del material. La probeta examinada presenta solamente reflexiones características del material base de la muestra, Ni y TiC, especies constituyentes del compuesto TiC/Ni. Este resultado se debe a que el volumen de interface de unión fracturada reposando en la superficie de la muestra, no es lo suficientemente grande para ser detectado por la técnica convencional de difracción de rayos-x.

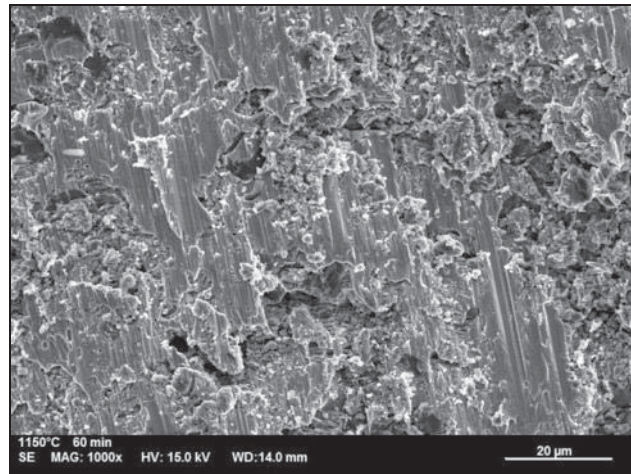


Figura 4.37 Fractografía de unión TiC-Ni//BNi-3//IN-600 ensayada al corte (1150°C, 60 min).

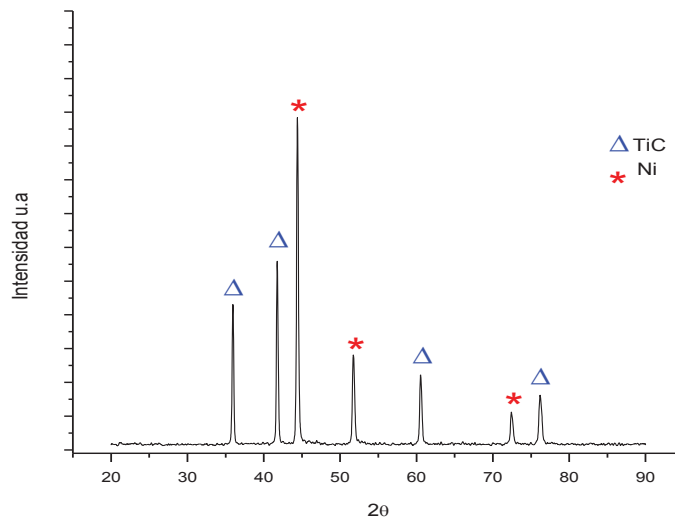


Figura 4.38 Perfil de rayos-x sobre la cara de fractura de una unión TiC-Ni//BNi-3//IN-600 ensayada al corte (1150°C, 60 min.)

Los valores de resistencia mecánica por ensayos al corte de los ensambles TiC-Ni//BNi-3//IN-600 obtenidos en el presente estudio, se comparan en la tabla 4.10 con la propiedad de resistencia de otros sistemas de unión por soldadura fuerte reportados en la bibliografía. La resistencia del ensamble propuesto es prácticamente la misma que la reportada para la soldadura fuerte de Inconel X-750 a Inconel 718 empleando como material de aporte la aleación AMS 4777 (82.3Ni, 7Cr, 3Fe, 3.1B, 4.6Si), ensamble de unión empleado en aplicaciones estructurales a elevada temperatura.

Tabla 4.10 Comparación de resistencia al corte de diferentes ensambles con la unión fuerte TiC//BNi-3//IN-600 (1100°C, 60 min)

Unión	Aleación de aporte	Condiciones	Resistencia al corte (MPa)	Aplicación	[REF]
TiC/Ni – Acero	13Ag-54Cu-33Zn	15 min 850°C	100	Estructural	[46]
Ti(C,N) – Acero	43Ag-29Cu-26Zn-2Ni	15 min 870°C	180	Estructural	[52]
Inconel X-750 - Inconel 718	AMS 4777	120 min 1150°C	550	Estructural	[48]
TiC/Ni-IN600	AWS BNi-3	60 min 1100°C	560	Estructural	
Cu/Al ₂ O ₃ – Cu	72Ag-28Cu	30 min 840°C	49	Funcional	[7]
TiC/Cu – Cu	Cu-Ag-Zn-Ti	30 min 935°C	91.6	Funcional	[8]

CONCLUSIONES

Con la finalidad de ser unido a una superaleación de níquel por soldadura fuerte, el compuesto TiC/Ni se fabricó de manera exitosa mediante una técnica de infiltración líquida. La temperatura, atmósfera de trabajo y tiempo de infiltración capilar, aseguran obtener compósitos con porosidad residual de sólo 1.4%. El compuesto con un alto contenido de refuerzo de 60% vol. TiC, tiene una densidad de 5.74 g/cm^3 , dureza de 49 HRC y módulo elástico de 384 GPa. De acuerdo a la microestructura del compuesto TiC/Ni, existe una buena integración de la fase cerámica en la fase metálica.

Mediante estudios termodinámicos bajo condiciones de equilibrio, simulando la infiltración de níquel en preformados porosos de TiC a 1515°C , se encontró que el refuerzo reacciona en un mínima cantidad para disociarse en Ti y C disueltos en la solución líquida de níquel de la matriz, precipitando en el enfriamiento como pequeñas partículas de TiC dispersas en la matriz metálica. El estudio sugiere suficiente estabilidad de fases precursoras a las condiciones de procesamiento de los materiales y la efectividad de la atmósfera de trabajo empleada.

El protocolo experimental de soldadura fuerte diseñado para la unión disímil del compuesto TiC/Ni a una superaleación de níquel (Inconel 600) empleando como material de aporte la aleación ternaria BNi-3 (Ni-B-Si) es práctico y exitoso.

Es posible producir uniones por soldadura fuerte de ensambles TiC-Ni//BNi-3//IN-600 a temperaturas de trabajo de 1050°C , 1100°C y 1150°C y tiempos de permanencia de 45, 60 y 75 minutos. Las interfaces de unión se caracterizan por su uniformidad y estar libres de poros

y grietas. La aleación de aporte une completamente las probetas del inconel y compuesto, formando un ensamble disímil pero coherente.

La máxima resistencia de unión fue de 560 MPa a condiciones de 1100°C y 60 min. Las uniones que presentan las mejores propiedades de resistencia al corte, muestran una conducta de fractura tipo dúctil. En ninguno de los casos la fractura ocurre a través del compuesto o en su superficie, pues no se encuentran partículas de refuerzo expuestas o fracturadas. Todas las muestras fallan en la línea de unión. A las condiciones de unión de 1150°C y 75 min, que corresponden a la unión más débil, la fractura presenta un patrón más frágil.

A las mejores condiciones de unión, la resistencia mecánica al corte de los ensambles TiC-Ni//BNi-3//IN-600, es mejor que la mostrada por otros sistemas de ensambles compósitos reportados en la literatura, y comparable con la resistencia de unión lograda en soldaduras fuertes inconel-inconel, por lo que se considera que las uniones presentes pueden ser empleadas en aplicaciones estructurales a elevada temperatura.

REFERENCIAS

1. Manchang Gui, S.B.K., and Kwangjun Euh, *Al-SiC Powder Preparation for Electronic Packaging Aluminum Composites by Plasma Spray Processing*. Journal of Thermal Spray Technology, 2004. 13(2): p. 214-222.
2. X. Wang, J.M., A. Maximenko, E. A. Olevsky, M. B. Stern, B. M. Guenin *Sequential deposition of copper/alumina composites*. Journal of Materials Science 2005. 40: p. 3293 - 3295.
3. R. Couturier, D.D., a P. Merle, J. P. Dissonb, P. Joubert, *Elaboration and Characterization of a Metal Matrix Composite: Al/AlN*. Journal of the European Ceramic Society, 1997. 17: p. 1861-186.
4. Edgar Martín Cano Tavera. *Síntesis de materiales compuestos de matriz de cobre reforzados discontinuamente con carburo de titanio*. Tesis de Licenciatura en asesoría de Carlos A. León Patiño. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana, México, 2006.
5. Juan Antonio Rodríguez Espinoza. *Infiltración de compósitos de carburo de titanio-níquel para aplicaciones a alta temperatura*. Tesis de Licenciatura en asesoría de Carlos A. León Patiño. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana, México, 2006.
6. Gabriel Rodríguez Ortiz. *Síntesis de materiales híbridos base cobre con alto contenido cerámico para aplicaciones de disipación térmica*. Tesis de Doctorado en asesoría de Carlos A. León Patiño. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana, México, 2010.
7. Mariano Braulio Sánchez. *Caracterización de la unión brazing compósito Cu/Al₂O₃ a Cobre metálico*. Tesis de Licenciatura en asesoría de Carlos A. León Patiño. Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Michoacana, México, 2010.
8. Josué Martínez Alcantar. *Unión de compósitos TiC/Cu a Cobre por técnicas de Brazing*. Tesis de Maestría en asesoría de Carlos A. León Patiño. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana, México, 2011.
9. R. Kamo, Engineered Materials Handbook vol4. (ASM International, Materials Park, PA 1994).
10. N. Chawla, K.K.C., *Metal matrix composites*. 2006, springer: United States of America.

11. Suresh, S., ed. *Fundamentals of Metal-Matrix Composites*. 1993, Butterworth-Heinemann: United States of America. 342.
12. Groover, M.P., ed. *Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes, and Systems* 3rd edition ed. 2006, Wiley: Danvers, MA. 1040.
13. Esa Vuorinen. Thesis “*Controlling infiltration when brazing P/M parts and during manufacture of aluminium metal matrix composites*” 2004 Lulea Sweden.
14. M.German “*Liquid Phase Sintering*” (Plenum Press, New York, London, 1985).
15. M.I. Pech-Canul, R.H. Katz, M.n. Makhout *Optimum Conditions for Pressurless Infiltration of SiCp Preforms by Aluminium Alloys*. Journal of Materials Processing Technology 2000 Vol. 108, pp. 68-77.
16. A. Banerji, P.K Rohatgi and W. Reif *Role of Wettability in the preparation of metal-matrix composites*, Metall wissenschaft Technik, 38, 1984 656-661.
17. Carlos A. León Patiño, *Infiltration processing of metal matrix composites using coated ceramic particulates*, Tesis doctoral, Montreal, Canada.
18. C.A. Leon, V.H. Lopez, E. Bedolla, R.A.L Drew *Wettability of TiC by commercial aluminum alloys* Journal of Materials Science 37 (2002) 3509-3514.
19. Derek G. E. Kerfoot (2005), "Nickel", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH, S.R. Qi, X.T. Huang, Z.W Gan, X.X. Ding, Y.Cheng, J. Cryat Growth 219 (2000) 485-488.
20. Pierson H.O *Handbook of refractory carbides and nitrides* (USA, Ed Noyes Publications, 1996.
21. Sivasubramanian K. *Comparison of binding energy to the sorption enthalpy of radionuclides with trap materials used in LMFBR*, Journal Nuclear Materials, vol.341 (2005) pp. 90-92.
22. Y. Zhang, j. Li Lixin, S. Xiang, *A theoretical study on the chemical bonding at 3d-transition-metal carbides*. Solid State Commun, vol. 121 (2002) pp 411-416.
23. Pedro Jose Arango Arango, Elisabeth Restrepo Parra *Some concepts about titanium nitride and titanium carbide* Dyna, Año 76, Nro. 157, pp. 213-224. 2009.
24. X.Zhang, X.He, Jan, W. Qu, *Combustion synthesis and densification of large-scale TiC-xNi cermets*. Materials Letters 56 (2002) 183-187.
25. Soon-Gi Shin, *Preparation and Properties of TiC-Ni Cermets Using Ni-Plated TiC* Metals and Materials International, Vol. 8, No. 2 (2002), pp. 139~143.

26. Ya-Feng Yang, Hui-Yuan Wang, Yun-Hong Liang *Effect of C particle size on the porous formation of TiC particulate locally reinforced steel matrix composites via the SHS reaction of Ni-Ti-C system during casting* Materials Science and Engineering A 474 (2008) 355-362.
27. S. Sen, D. M. Stefanescu and B. K. Dhindaw, *Melt-Processed Ni3Al Matrix Composites Reinforced with TiC Particles*, Metallurgical and Materials Transaction A, 25A, 2525-2534 (1994).
28. Zong-de Liu, Juan Tian, Bin Li, Li-ping Zhao *Microstructure and mechanical behaviors of in situ TiC particulates reinforced Ni matrix composites* Materials Science and Engineering A 527 (2010) 3898-3903
29. Yuxin Li, Peikang Bai, Yaomin Wang *Effect of TiC content on Ni/TiC composites by direct laser fabrication* Materials and Design 30 (2009) 1409–1412.
30. Cuauhtémoc Maldonado *Diplomado de Soldadura* Facultad de Ingeniería Mecánica. Enero 2009.
31. Sreenivasa Charan Rajeev Aluru Thesis *Microstructure-mechanical property relationships in transient liquid phase bonding nickel-based superalloys and iron-based ODS alloys* Auburn, Alabama USA, 2006.
32. Robert W. Messler, *Integral Mechanical attachment*, B.H. Elsevier, First Edition, 2006.
33. Philip Roberts, *Industrial Brazing Practice*, CRC Press, 2004.
34. I. Tuah-poku, M. Dollar, and T.B. Massalski: *A study the transient liquid phase bonding process applied to Ag/Cu/Ag sandwich joint*. Metallurgical Transaction A. 19A(3), 1988, pp. 675-686.
35. W.F. Gale, D.A. Butts. *Transient liquid phase* Science Technology Welding Joining 2004, 9(4), pp. 283-300.
36. Mel M. Schwartz *Brazing* Second Edition 2003.
37. A. Rabinkin *Brazing with (NiCoCr)-B-Si amorphous brazing filler metals: alloys, processing, joint structure, properties, applications* Metglas Inc. 2004.
38. Nathalie Lebrun, Pierre Perrot, An Serbruyns. *Boron – Nickel – Silicon. En Refractory Metal Systems, Selected Systems from B-Mo-Ni to C-Ta-Ti*. Physical Chemistry, Springer, vol. 11E2 (2010) 133-152.

39. L. Davis and V. Ramanan, *Metallic glasses as magnetomechanical materials* Key Engineering Materials, 1987, vol.13–15, pp. 733–748.
40. W. Betteridge, *Nickel and its alloys*. J.Wiley, New York 1984.
41. Inconel 600-Composition properties and Applications of Inconel 600 Nickel-Chromium Alloy by Alloy, Alloy Wire International.
42. Inconel alloy 600, Special Metals Corporation, 2008 www.specialmetals.com.
43. Commercial High Bypass Turbofan Engines: Rolls-Royce Trent 1000 Engine, <http://www.aircraftenginesdesign.com/2005>.
44. J.R. Davis: “NICKEL, COBALT AND THEIR ALLOYS”, in “ASM Specialty Handbook”, ASM International. 2000.
45. M.Salvo, V. Casalegno, S.Rizzo, F. Smeacetto, M. Ferraris, M. Merota, “One-step brazing process to join CFC composites to copper and copper alloy”, *Journal of Nuclear Materials*, (2007).
46. L.X. Zhang, J.C. Feng, P. He, “Brazing temperature and time effects on the mechanical properties of TiC cermet/Ag–Cu–Zn/steel joints”, *Materials Science and Engineering A* 428 (2006) 24–33.
47. Y.C. Hsieh, S.T. hun-Tian Lin, “Microstructural development of Cu–Sn–Ti alloys on graphite”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 466 (2007), pp 126-132.
48. Xiaowei Wu, R.S. Chandel, *Induction brazing of Inconel 718 to Inconel X-750 using Ni-Cr-Si-B amorphous foil* *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 104 (2000) pp. 34-43.
49. Xiaowei Wu, R.S. Chande *Evaluation of transient liquid phase bonding between nickel-based superalloys*, *Journal of Materials Science*, vol. 36 (2001), pp 1539 – 1546.
50. M.S. Yeh and T.H. Chuang *Effects of Applied Pressure of the Brazing of Superplastic INCONEL 718 Superalloy* *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 28A June 1997, pp 1997-1367.
51. M. Mosallae, A. Ekrami, K. Ohsasa and K. Matsuura *Microstructural Evolution in the Transient-Liquid-Phase Bonding Area of IN-738LC/BNi-3/IN-738LC* *The Minerals, Metals and Materials Society and ASM International* 2008.
52. Jicai Feng, Baoyou Zhang and Xiangmeng Jing, *Ag-Cu-Zn alloy for brazing TiC cermet/steel* <http://www.paper.edu.cn>.

53. J.R McDermid, M.D. Pugh, and R.A.L. Drew *The interaction of Reaction-Bonded Silicon Carbide and INCONEL 600 with a Nickel Based Brazing Alloy* Metallurgical Transactions A, 1989. pp 1803-1810.
54. S.Y. Chang, Y.T Hung and T.H Chuang *Joining Alumina to Inconel 600 and UMCo50 Superalloys Using an Sn10Ag4Ti Active Filler Metal* ASM International November 2002.
55. H.W. Wu and T.H. Chuang: “Joining Alumina to Superalloys With Ag-Cu-Ti Active Filler Metals” in Proc. 4th Int. Conf. Joining Ceramics, Glass and Metal, Konigswinter, Germany, May 17-19, 1993, pp. 92-98.
56. Software PCPDFWIN version 2.4 JCPDS-ICDD 2003.
57. C. W. Bale, A. D. Pelton, W. T. Thompson and G. Eriksson: FactSage, École Polytechnique, Montreal, (2001), <http://www.crct.polymtl.ca>.
58. ASTM Designation: C373-88. Annual Book of ASTM Standards 2001, Vol. 15.02., Baltimore, M.D. U.S.A. pp.118-119.
59. E.R. Stover and J. Wulff: The nickel- Titanium-Carbon system Transactions of the Metallurgical Society. AIME, 1959, vol. 215, pp. 127-36.
60. Turner, P. S., “Thermal expansion stresses in reinforced plastics”. J. Res. NBS, 1946, p.p. 37, 239.
61. J. C. Halpin-Tsai, “Primer on Composite Materials Analysis”. Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster Pennsylvania, USA. 1992, p.p.161-171.
62. Donachie M., *Superalloys, Source Book*, ASM International Publications, EUA, 1984.
63. N.F. Kazakov, Pergamon Press, *Diffusion bonding of materials*. Moscow (1981).
64. Z. Xiuhai *Microstructure and shear strength of the brazed joint of Ti (c, N) based cermet to steel*. Rare metals Elsevier, vol. 29 2010 p.72.
65. Laura Matesanz Tesis doctoral “*Uniones heterogéneas aceros especiales-cermet obtenidas mediante procesos de difusión (difusión bonding y difusión brazing)* Madrid 2011.