



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN
METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

“CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR RUIDO
EN UNIÓN DE ACERO INOXIDABLE
AISI 316L CON INCONEL 600
MEDIANTE *BRAZING* CON CINTA METÁLICA VÍTREA BASE Fe/Ni”

Tesis que para obtener el Grado de

**MAESTRO EN METALURGIA Y CIENCIAS
DE LOS MATERIALES**

Presenta:

ING. BRISELDA LEAL MALDONADO

Director de Tesis

DR. JORGE ALEJANDRO VERDUZCO MARTÍNEZ

Morelia Michoacán, agosto del 2017



ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ii
ÍNDICE DE TABLAS.....	x
LISTA DE ABREVIATURAS Y TABLA DE SÍMBOLOS.....	xi
RESUMEN.....	xii
ABSTRAC.....	xiii
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	14
Justificación.....	15
Objetivos.....	16
Objetivo general.....	16
Objetivos particulares.....	16
Hipótesis.....	17
CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y DISCUSIÓN ESTADO DEL ARTE.....	18
2.1 <i>Los vidrios metálicos y su proceso de fabricación.....</i>	18
2.2 <i>Solidificación rápida por el método de melt-spinning.....</i>	19
2.3 <i>Clasificación de los aceros inoxidable según la norma AISI.....</i>	20
2.3.1 <i>Acero AISI inoxidable 316L.....</i>	20
2.4 <i>Súper aleaciones base níquel.....</i>	20
2.4.1 <i>Composición química de las aleaciones base níquel.....</i>	22



2.4.1.2 Microestructuras de las aleaciones base Níquel.....	23
2.5 Aleaciones de aporte base Níquel (clase NI).....	25
2.5.1 Súper aleación Inconel.....	25
2.6 Soldadura brazing.....	26
2.6.1 Efecto del ángulo de contacto para que haya mojado.....	27
2.7 Diseño de la junta soldada por brazing.....	28
2.8 Difusión.....	30
2.8.1 Mecanismos de difusión.....	32
2.8.1.2 Difusión intersticial.....	33
2.8.1.3 Difusión por vacante.....	34
2.9 Efecto de la temperatura activación térmica.....	35
2.10 Efecto Snokel.....	36
2.11 Influencia de la concentración de soluto.....	38
2.12 Influencia de la estructura cristalina.....	38
2.13 Influencia de los límites de grano y de las superficies libres.....	39
2.14 Tipos de corrosión.....	41
2.14.1 Corrosión por picadura.....	43
2.15 Ruido electroquímico.....	44
2.16 Nanoindentación.....	48
2.17 Discusión del estado del arte.....	51
CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	67
3.1 Metodología.....	67



3.1.1 Etapa 1: Corte y preparación metalográfica de las muestras base AISI 316L/Inconel 600.....	68
3.1.1.2 Rectificación y preparación de materiales base.....	68
3.1.2 Etapa 2: Fabricación de dados de grafito y arreglo de las muestras a unir AISI 316L/cinta/Inconel 600.....	69
3.1.3 Etapa 3: Proceso brazing en horno de inducción.....	70
3.1.4 Caracterización metalográfica y mecánica de las uniones por brazing.....	73
3.1.5 Etapa 4: Pruebas electroquímicas de corrosión en agua de mar.....	73
3.1.5.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	75
3.1.6 Etapa 5: Ensayos mecánicos de nanodureza.....	76
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	78
4.1 Análisis térmico diferencial (DTA) de los materiales base AISI 316L/Inconel 600.....	78
4.2 Análisis microestructural de las uniones con cintas vítreas base Ni con AISI 316L/Inconel 600.....	80
4.2.1 Microanálisis químico puntual.....	83
4.2.2 Difusión del elemento de unión a través de la interfase.....	87
4.3 Análisis microestructural de las uniones con cintas vítreas base Fe con AISI 316L/Inconel 600.....	93
4.3.1 Microanálisis químico puntual unión con cinta base Fe.....	95
4.3.2 Difusión del elemento de unión a través de la interfase.....	99
4.4 Resultados de ruido electroquímico.....	105
4.4.1 Caracterización microestructural por MEB para uniones sometidas a prueba electroquímico de ruido.....	113
4.5 Etapa 6: Análisis de nanodureza en las uniones AISI 316L/Cinta/Inconel 600.....	122
4.5.1 Perfil y morfología de huellas residuales de indentación.....	124
4.5.2 Análisis de curvas carga- profundidad (P-h) y propiedades mecánicas para las uniones a diferentes	129



condiciones obtenidas por la técnica de nanoindentacion.....

CAPITULO V. CONCLUSIONES..... 142

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 144

ÍNDICE DE FIGURAS



CAPITULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y MARCO TEÓRICO

Figura 2.1 Representación esquemática del proceso solidificación rápida [15].....	19
Figura 2.2 Fases de una aleación base Ni, las flechas indican las fases aciculares [17].....	24
Figura 2.3 Ángulos de mojado de metales de aporte para soldadura fuerte [22]	28
Figura 2.4 Junta a tope acomodo traslape (a) y (b) [22].....	29
Figura 2.5 (a) Par difusor Cu-Ni antes de someterlo a elevada temperatura. (b) Representación esquemática de la posición de los átomos de Cu y Ni en el par difusor y (c) Concentración de Cu y Ni [24]	31
Figura 2.6 Representación esquemática de (a) Difusión intersticial (b) Difusión por vacantes (c) Átomo sustitucional que pasa a posición intersticial (d) Difusión de átomos por intercambio directo o por anillo [23].....	33
Figura 2.7 Activación térmica para la difusión intersticial (a) Posición de equilibrio antes de la difusión (b) Posición de máxima distorsión. (c) Posición de equilibrio después de la difusión (d) Variación de la energía libre de la red [23].....	36
Figura 2.8 Naturaleza que ocupan los átomos de carbono intersticiales en la red del Fe cúbico centrado [23].....	37
Figura 2.9 Coeficiente de difusión [23].....	39
Figura 2.10 Efecto combinado de difusiones de límite de grano y volumétricas [23].....	40
Figura 2.11 Curva de polarización anódica de metales con películas pasivas [26].....	44
Figura 2.12 Configuraciones básicas para la medición de ruido electroquímico [27].....	45
Figura 2.13 Punta de indentador vercovich [31].....	50
Figura 2.14 Curva carga-desplazamiento para un sólido elástico [31].....	51



Figura 2.15 Metalografía de la sección transversal de las juntas soldadas Inconel 600/ acero inoxidable 316L del cable triaxial en: (a) unión; (b) después de la prueba de tracción de una junta asfáltica; (c) después de la prueba de tracción de la junta asfáltica (c) después de la prueba de tracción de la junta termocíclica [32].....	53
Figura 2.16 (a) Microestructura de la unión por brazing a 1423 K por 0 segundos, (b) 1473 K por 300 segundos [33]	54
Figura 2.17 Microestructura de la zona de reacción por <i>brazing</i> sobre la superficie a temperatura de 900°C por tiempo de 1 minutos [34].....	55
Figura 2.18 (a) y (b) Esquema de la cámara de vacío del horno y los parámetros experimentales [5]	56
Figura 2.19 Intercapa difusa de BMG/Al/Cu (a) y (b) análisis químico lineal [5].....	57
Figura 2.20 Secciones transversales de muestras unidas a 900°C para (a) 25, (b) 30 y (c) 100°C a 30 minutos [35]	58
Figura 2.21 Análisis químico puntual de EDS del AISI 304/cinta amorfa /AISI 304 para una muestra unida a 900°C durante 30 minutos; (a) imagen SEM y (b) espectros de análisis	59
Figura 2.22 La resistencia espectral al ruido del electrodo AISI 316L después de diferentes tiempos de exposición en una solución de NaCl al 3% en peso [36].....	60
Figura 2.23 Micrografías SEM del electrodo AISI 316L después de diferentes tiempos de exposición en una solución de NaCl al 3% en peso [36].....	61
Figura 2.24 Señal de tiempo EN de (a) AISI304 expuesta en una solución de HCl durante una exposición de 1000 segundos y (b) corrosión por picadura de acero al carbono después de 13 días de inmersión durante una duración de 1000 segundos [37].....	63
Figura 2.25 Fabricación múltiple de difusión (a) componentes antes del ensamblaje; (b) piezas metálicas juntas; (c) muestras después de la soldadura pero antes del tratamiento térmico; (d)	64



trozo de muestra cortada con EDM paralelo a la tapa de Ni después del tratamiento térmico [38].....

Figura 2.26 SEM muestra las fases γ and α y su interfase en la tri-unión Fe-Cr-Ni en la unión por difusión híbrida a 1200 °C durante 500 horas [38]..... 65

Figura 2.27 (a) y (b) Curvas carga-desplazamiento de las muestras amorfas tratadas térmicamente y resultados de dureza y módulo de elasticidad, gráficamente [39]..... 66

CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Figura 3.1 Etapas del desarrollo experimental..... 67

Figura 3.2 Datos de grafito y arreglo de las muestras a unir AISI 316L/cinta/Inconel 600..... 69

Figura 3.3 Muestras en horno de inducción proceso de unión por *brazing* a 1100°C a 5 minutos.... 70

Figura 3.4 Muestra el ciclo de calentamiento en unión AISI 316L/Cinta base Fe/Inconel 600..... 72

Figura 3.5 Montaje de muestras unidas en resina para realización de pruebas electroquímicas.... 74

Figura 3.6 Celda electroquímica..... 75

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 4.1 Análisis térmico diferencial (ATD) Inconel 600..... 79

Figura 4.2 Análisis térmico diferencial (ATD) AISI 316L..... 80

Figura 4.3 Imagen MEB de la sección transversal de la zona de unión *brazing* muestras unidas con cinta metálica vítrea base Ni a 1100°C durante un tiempo de permanencia de (a) 5, (b) 15 y (c) 45 minutos de permanencia..... 82

Figura 4.4 Isotermas a 650°C de los diagramas de equilibrio ternarios de: (a) Fe-Cr-Ni y (b) Fe-Cr-Mo, para determinar las fases presentes en las muestras a 1100°C. 85



Figura 4.5 Espectrogramas obtenidos en las uniones con cinta base Ni para la zona (A) Inconel 600 (B) Interfase y (C) AISI 316L, los cuales son representativos de las mismas zonas para las demás condiciones.....	86
Figura 4.6 Muestra zonas de unión base Ni por análisis lineal (a) 5 minutos, (b) 15 minutos y (c) 45 minutos, los cuales son representativos.....	88
Figura 4.7 Mapeo cualitativo de unión base Ni a 5 minutos de permanencia.....	90
Figura 4.8 Mapeo cualitativo de unión base Ni a 15 minutos de permanencia.....	91
Figura 4.9 Mapeo cualitativo de unión base Ni a 45 minutos de permanencia.....	92
Figura 4.10 Imagen de la sección transversal de la zona de unión brazing muestras unidas con cinta metálica vítrea base Fe a 1100°C durante un tiempo de permanencia de (a) 5, (b) 15 y (c) 45 minutos de permanencia.....	94
Figura 4.11 Isotermas a 650°C de los diagramas de equilibrio ternarios de: (a) Fe-Cr-Ni y (b) Fe-Cr-Mo, para determinar las fases presentes en las muestras a 1100°C.....	97
Figura 4.12 Espectrogramas obtenidos en las uniones con cinta base Fe a 15 minutos para la zona (A) Inconel 600, (B) Interfase y (C) AISI 316L, los cuales son representativos de las mismas zonas para las demás condiciones.....	98
Figura 4.13 Muestra zonas de unión base Fe por análisis lineal (a) 5 minutos, (b) 15 minutos y (c) 45 minutos, los cuales son representativos.....	100
Figura 4.14 Mapeo cualitativo de unión base Fe a 5 minutos de permanencia.....	102
Figura 4.15 Mapeo cualitativo de unión base Fe a 15 minutos de permanencia.....	103
Figura 4.16 Mapeo cualitativo de unión base Fe a 45 minutos de permanencia.....	104
Figura 4.17 Tránsitos de i vs t para las muestras base Ni de ruido en corriente a 5	106



minutos.....

Figura 4.18 Tránsitos de i vs t para las muestras base Ni de ruido en corriente, a 15 minutos	106
Figura 4.19 Tránsitos de i vs t para las muestras base Ni de ruido en corriente de los incisos a 45 minutos.....	109
Figura 4.20 Tránsitos de ruido general de i vs t para la muestra base Ni a 5, 15 y 45 minutos para pruebas de ruido en corriente.....	108
Figura 4.21 Tránsitos i vs t para las muestras base Fe de ruido en corriente de los incisos a 5 minutos.....	109
Figura 4.22 Tránsitos i vs t para las muestras base Fe de ruido en corriente de los incisos a 15 minutos	110
Figura 4.23 Tránsitos i vs t para las muestras base Fe de ruido en corriente de los incisos a 45 minutos.....	110
Figura 4.24 Tránsitos de ruido general de i vs t para la muestra base Fe a 5, 15 y 45 minutos para pruebas de ruido en corriente.....	111
Figura 4.25 Calculo del I.L para uniones a 5, 15 y 45 minutos (a) cinta base Fe y (b) cinta base Ni.....	113
Figura 4.26 Unión cinta base Fe a 5 minutos bajo prueba de ruido electroquímico (a) zona interfase, (b) AISI 316L y (c), (d) Inconel 600.....	116
Figura 4.27 Unión cinta base Fe a 15 minutos bajo prueba de ruido electroquímico (a) zona interfase, (b) AISI 316L y (c), (d) Inconel 600.....	117
Figura 4.28 Unión cinta base Fe a 45 minutos bajo prueba de ruido electroquímico (a) zona interfase, (b) Inconel 600 y (c), (d) AISI 316L.....	118
Figura 4.29 Unión cinta base Ni a 5 minutos bajo prueba de ruido electroquímico (a), (b) interfase, (c), (d) Inconel 600 y (e), (f) AISI 316L.....	119
Figura 4.30 Unión cinta base Ni a 15 minutos bajo prueba de ruido electroquímico (a) Interfase, (b), (c) AISI 316L, (d) Inconel 600.....	120



Figura 4.31 Unión cinta base Ni a 45 minutos bajo prueba de ruido electroquímico (a) Interfase, (b) Inconel 600 y (c), (d) AISI 316L.....	121
Figura 4.32 Curva carga vs penetración de las indentaciones en uniones con cinta base Ni a 5 minutos [31].....	122
Figura 4.33 Representación de las huellas generadas con indentador con punta verckovich (a) y (b) imagen en 3D del área topográfica unión a 5 minutos con cinta base Níquel a 1100°C, se muestra la zona AISI 316L.....	123
Figura 4.34 Micrografías de huellas de nanoindentación en uniones cinta base Ni (a) y (b) 5 min, (c) y (d) 15 min, (e) y (f) de permanencia de la zona interfase AISI 316L/Cinta base Ni/Inconel 600.....	127
Figura 4.35 Micrografías de huellas de nanoindentación en uniones cinta base Fe (a) y (b) 5 min, (c) y (d) 45 min de permanencia de la zona interfase AISI 316L/Cinta base Fe/Inconel 600.....	128
Figura 4.36 Curvas carga vs penetración de cada indentación zona AISI 316L, interfase, INCONEL 600 unión con cinta base Ni a tiempo de permanencia de 5 (a), 15 (b) y 45(c) minutos y Fe a 5 (d), 15 (e) y 45 (f) minutos de permanencia.....	130
Figura 4.37 Promedios y desviación estándar del módulo reducido corregido de cada una de las zonas de las uniones cinta base Fe y Ni.....	139
Figura 4.38 Promedios y desviación estándar de Es de cada una de las zonas de las uniones cinta base Ni/Fe.....	140

ÍNDICE DE TABLAS



PITULO II. REVICION BIBLIOGRAFICA Y MARCO TEORICO

Tabla 2.1 Clasificación de inoxidable según la norma AISI por su estructura cristalina [16]....	20
Tabla 2.2 composición química del inoxidable 316L [16].....	21
Tabla 2.3 Muestra la composición química del Inconel 600 [20].....	26
Tabla 2.4 Datos de coeficientes de difusión de algunos sistemas [24].....	41

CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Tabla 3.1 características químicas de los materiales base de inicio.....	68
Tabla 3.2 Temperaturas y tiempos empleados en el proceso.....	71

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.1 Composición química % en peso realizada por EDS de las fases formadas en las muestras base Ni unidas a 1100°C por tiempos de 5, 15 y 45 minutos.....	84
Tabla 4.2 Fases determinadas en las diferentes zonas de las imágenes de la Figura 4.2. de acuerdo a las isothermas a 650°C de los diagramas ternarios de la Figura 4.13.....	85
Tabla 4.3 Composición química % en peso realizada por EDS de las fases formadas en las muestras unidas con cinta base Fe a 1100°C por tiempos de 5, 15 y 45 minutos de permanencia.....	96
Tabla 4.4 Fases determinadas en las diferentes zonas de las imágenes de la Figura 4.8. de acuerdo a las isothermas a 650°C de los diagramas ternarios de la Figura 4.9.....	97
Tabla 4.5 Calculo del I.L para uniones cinta base Fe/ Ni a 5, 15 y 45 minutos.....	112
Tabla 4.6 Módulo reducido del material (Er), modulo real (Es), nanodureza (H), promedio y desviación estándar de la unión con cinta base Ni a 5, 15 y 45 minutos de permanencia.....	133



Tabla 4.7 Módulo reducido (E_r), módulo real (E_s), nanodureza (H), promedio y desviación estándar de la unión con cinta base Fe a 5, 15 y 45 minutos de permanencia..... 136

LISTA DE ABREVIATURAS

AISI/ASTM	American iron and steel institute/ American Society for testing and materials.
BN	Nitruro de boro
CBMS	Chill block melt spinning, por sus siglas en inglés; bloque giratorio
Cl^{-1}	Iones de Cloro
RE	Ruido electroquímico
CrC	Carburo rico en Cromo
DTA	Análisis térmico diferencial
EDS	Energy dispersive X-ray spectroscopy, por sus siglas en inglés: espectroscopia de energía dispersa de rayos-X
EGRC	Enfriadores de recirculación de gases de escape
ER	Electrodo de referencia
EW	Electrodo de trabajo
E_r	Módulo de elasticidad reducido
E_s	Módulo de elasticidad real
FCC	Estructura cristalina cúbica centrada en las caras
H	Dureza
INCONEL/SMC	INCONEL/Special metals Corporation
i	Corriente
M	Metal
MBA	Metal amorfo en bulto
NaCl	Cloruro de sodio
SCE	Electrodo de referencia de calomel saturado
SiC	Carburo de silicio
σ	Fase sigma
χ	Fase chi
γ	Fase austenita
α	Fase ferrita alfa



RESUMEN

En el presente estudio se fabricaron las uniones de un acero inoxidable AISI 316L a un Inconel 600 empleando cintas metálicas vítreas base Ni y base Fe, como elementos de unión; las uniones se llevaron a cabo a 5, 15 y 45 minutos de permanencia a una temperatura de 1100°C utilizando un horno de inducción. Por medio de la técnica de análisis diferencial se determinó la temperatura de fusión de los materiales base, los resultados muestran una temperatura de fusión de 1400°C. Las uniones se fabricaron mediante un arreglo tipo sándwich empleando como metal de aporte las cintas, las cuales se colocaron entre los dos materiales base. Los resultados muestran uniones favorables a la temperatura de trabajo, observándose mejores uniones a partir de 15 minutos, esto debido a una mayor difusión de los elementos (Fe-Cr-Ni). De las uniones, se observó que en las zonas de unión se presenta una fase que se propaga a lo largo de toda la línea central de la unión y una formación de fases intermetálicas que se localizan en el interior y en las zonas adyacentes a la intercapa de unión, presentándose a la temperatura de trabajo. Las zonas de unión se sometieron a ensayos mecánicos de nanoindentación y a pruebas electroquímicas de ruido para determinar y caracterizar el tipo de corrosión generada. Los ensayos de nanoindentación determinaron la dureza de las diferentes zonas de reacción de las uniones. Las uniones que presentaron valores promedios más altos de nanodureza, son las uniones con cinta base Fe obteniendo un valor de 4.40 GPa en comparación a las uniones con cinta base Ni con un valor de 3.00 GPa. Para finalizar, las muestras unidas se sometieron a ensayos de ruido electroquímico para evaluar el tipo de corrosión localizada y el comportamiento electroquímico de las uniones en agua de mar para caracterizar el tipo de corrosión e índice de localización (IL).



Se encontró que las uniones con cinta base Fe presentaron un valor de IL menor a 1 por lo que se refleja una mayor resistencia a la corrosión en las uniones con cinta base Fe.

Palabras Clave: Brazing, amorfo, difusión, uniones, inducción.

ABSTRACT

In the present study, the joints of an AISI 316L stainless steel to an Inconel 600 using Fe and Ni amorphous metallic alloys as the bonding elements were fabricated; They were carried out at 5, 15 and 45 minutes dwelling times at a temperature of 1100 °C using an induction furnace. The melting temperature of the base materials was determined by means of the differential scanning calorimetry technique, showing a melting temperature of 1400 °C. The joints were manufactured by means of a sandwich type arrangement collocating either the Fe or the Ni alloy base ribbon between the two base materials. The results show favorable joints at the working temperature, observing better results observed after 15 minutes, due to a greater diffusion of the elements (Fe-Cr-Ni). From the joints, it was observed that at the joining zones a phase was formed and propagated along the entire central line of the union, it was also observed the formation of other phases that are located in both the interior and at the zones adjacent to the zone of union. The joining zones were subjected to mechanical nanoindentation tests and electrochemical noise tests to determine and characterize the type of corrosion generated. The nanoindentation tests determined the hardness of the different reaction zones of the joints. The bonds with the highest average values of nanodurty are the samples joined with the Fe based ribbons, obtaining a value of 4.40 GPa compared to the unions with the Ni base one, with a value of 3.00GPa. Finally, the samples were subjected to electrochemical noise tests to evaluate the type of localized corrosion and the electrochemical behavior of the joints in seawater evaluated by the electrochemical noise



“CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR RUIDO
EN UNIÓN DE ACERO INOXIDABLE
AISI 316L CON INCONEL 600
CON CINTA METÁLICA VÍTREA BASE Fe/Ni”



technique to characterize the type of corrosion and index of localization (IL). The tape base Fe joints had an IL value of less than 1. This reflects a higher corrosion resistance in the samples joined with Fe base alloy ribbons.



CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

En años recientes la producción y uso de vidrios metálicos para diversas aplicaciones ha atraído el interés de muchos grupos de investigación por sus propiedades únicas debido a las estructuras atómicas desordenadas [1,2]. Las aleaciones metálicas vítreas carecen de la presencia de dislocaciones, fallas de apilamiento, límites de grano y otros defectos relacionados con las aleaciones cristalinas [3, 4]. Esto hace que sus propiedades sean superiores, tales como alta resistencia mecánica, alto límite de deformación elástica, resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión a temperatura ambiente comparadas con materiales cristalinos, otras características importante son: bajo punto de fusión, buenas propiedades magnéticas así como buena conformabilidad debido a su comportamiento plástico a temperaturas de transición vítrea [5, 6]. En este sentido las familias de aleaciones base Ni, Mg, Zr, Cu, Pd y más recientemente Fe en forma de cinta también se han usado para unir aceros inoxidable 316L empleando por *brazing*. Por esta razón, las cintas metálicas amorfas han aumentado su uso para las aplicaciones de unión, algunas alcanzando resistencias a la tracción de hasta 315 MPa en las zonas de unión, esto gracias a la difusión de elementos en ambos sentidos del elemento de unión en el metal base. Por otro lado, las aleaciones vítreas base Fe, Co y Ni con adiciones de Cr muestran una alta resistencia al ataque químico incluso en medios altamente corrosivos tales como NaCl; esto se debe a la homogeneidad química y a la estabilidad de capas protectoras formadas por óxidos de Cr [7]. El proceso de unión por *brazing* es un tipo de soldadura no convencional empleado en la soldadura de componentes de base Ni o Co [8]. Otras de sus aplicaciones son utilizadas en unión metal/cerámicos, equipos de ortodoncia, turbinas de avión, cabezas de grabación, sensores magnéticos y posteriormente en núcleos de corazones eléctricos que han sido estudiadas por varios autores [9]. Es por esto que se hace interesante seguir desarrollando y usando cintas vítreas por su gran innovación y por las buenas propiedades magnéticas, eléctricas y alta resistencia termomecánica a altas temperaturas en sus diversas aplicaciones. En la presente tesis, se presenta un estudio en cuanto a la factibilidad de usar cintas metálicas vítreas base Fe en lugar de aquellas bases Ni, debido a que el Fe es mas económico que el Ni, pero aleado y obtenido con estructura atómica vítrea presenta mejores propiedades que las aleaciones base Ni.



JUSTIFICACIÓN

Con la tecnología de la solidificación rápida, se ha logrado obtener materiales metálicos amorfos (MG, por sus siglas en inglés) con ordenamiento atómico de corto alcance, lo cual proporciona propiedades únicas en diversas formas, por ejemplo, cintas y alambres. Siendo las cintas las más explotadas desde sus inicios en diversas aplicaciones debido a sus propiedades magnéticas, eléctricas y alta resistencia termomecánica a altas temperaturas, como es el caso de cabezas de grabación, sensores magnéticos y posteriormente en núcleos de corazones eléctricos. Por otro lado, algunas aleaciones ternarias base Fe y base Ni con la presencia de un elemento de transición como el Cr, poseen altas resistencias a la corrosión aún en medios corrosivos. Además, los puntos de fusión relativamente bajos de este tipo de aleaciones las han hecho apropiadas para usarlas también como materiales de unión en diversos materiales, por ejemplo, en las juntas que se desgastan por abrasión en turbinas para avión, en la unión metal/cerámicos, equipos de ortodoncia, así como también en intercambiadores de calor (impacto científico).

El uso de cintas vítreas hace que disminuya la zona afectada por el calor, ya que por lo general su temperatura de fusión es menor que la del metal base. No obstante, en la reparación de estos componentes se han utilizado diversos materiales de aporte para el proceso de soldadura. Sin embargo, a pesar de que este proceso garantiza una soldadura de alta resistencia mecánica igual o superior al metal base, se forman compuestos intermetálicos o estructuras aciculares. De esta manera, afectan la zona soldada al disminuir las propiedades mecánicas. Además, la cinta metálica vítrea para unión es fuerte y flexible, conformándose muy bien en superficies curvas y dando una unión óptima y controlada. Debido a que los vidrios metálicos no contienen aglomerantes, son 100% densos, no son contaminantes y tiene una duración prolongada. Es importante mencionar que las laminillas cristalinas base-metal noble están siendo remplazadas por composiciones vítreas con elementos relativamente baratos (por ejemplo, el remplazamiento de laminillas base-oro por una aleación vítrea base Ni con contenidos de Co, Fe, Si y B), en aplicaciones donde se puede tolerar la alta temperatura de unión de la laminilla base-Ni (1148 °C comparados con los 996 °C para el Au) teniendo un impacto directamente económico.



OBJETIVOS

Objetivo general

Estudiar y comparar el efecto del uso de dos cintas vítreas base Fe/Ni en uniones de dos materiales disimiles AISI 316L/Inconel 600 y determinar sus propiedades electroquímicas y mecánicas en función de sus microestructuras.

Objetivos particulares

1. Determinar el tiempo de unión óptimo a 1100°C para lograr uniones mecánicamente resistentes de un acero inoxidable AISI 316L a un INCONEL 600 mediante *brazing* usando como intercapa cintas metálicas vítreas base Fe/Ni y caracterizarlas por la técnica electroquímica de ruido.
2. Realizar la caracterización microestructural en la zona interfase de las uniones de las cintas metálicas vítreas base Fe y Ni, para encontrar las fases intermetálicas que se forman en este tipo de uniones y mediante el uso de microscopía electrónica de barrido y analizar los elementos de difusión.
3. Determinar valores de nanodureza en las interfases AISI 316L/cinta/inconel 600 mediante la técnica de nanoindentación y hacer la comparación con cada una de las muestras.
4. Determinar resistencia electroquímica en los ensayos de corrosión en las uniones por *brazing* en un medio electrolito agua de mar.



HIPÓTESIS

Las cintas metálicas vítreas poseen ordenamiento atómico de corto alcance, lo cual proporcionan propiedades únicas en diversas formas tales como propiedades magnéticas, eléctricas y alta resistencia a la corrosión aún en medios corrosivos. Además, las cintas metálicas vítreas son fuertes y flexibles, conformándose muy bien en superficies curvas. Por otra parte, debido a que no contienen aglomerantes, son 100% densas, no son contaminantes y tiene una duración prolongada y un punto de fusión relativamente bajo, estas propiedades las hacen apropiadas para usarlas como intercapa en uniones por *brazing* disminuyendo la zona afectada por el calor, ya que por lo general su temperatura de fusión es menor que la del metal base.

Es así como se espera unir el acero inoxidable AISI 316L a una aleación INCONEL 600 por *brazing*, usando cintas vítreas base Fe y base Ni, ya que la distribución homogénea de los elementos de aleación difunde durante el proceso de unión a temperaturas de fusión relativamente bajo, obteniendo de esta forma uniones mecánicamente resistentes. Sin embargo, al usar cintas metálicas amorfas por su tipo de ordenamiento atómico no tienen límites de grano que induzca a la corrosión, por lo tanto, se espera obtener resistencia electroquímica a la corrosión y mantener esta característica amorfa en la zona interfase usando estas intercapas como elemento de unión.



CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DE ARTE

En este capítulo se describe algunos de los temas más relevantes para el análisis de esta tesis encontrados en la literatura científica relacionadas con los tipos de corrosión, así como los vidrios metálicos y aceros inoxidables usados como elementos de unión tanto los métodos de producción, aplicaciones y propiedades mecánicas entre otros temas relacionados. Uno de estos temas es la medición de propiedades mecánicas usando la técnica de nanoindentación desarrollada en esta investigación.

2.1 Los vidrios metálicos y sus procesos de fabricación

Los vidrios metálicos tienen un súper enfriamiento de transición líquida, de esta manera se tiene una nueva clase de materiales estructurales y funcionales con propiedades elevadas extraordinarias, algunas de estas son: resistencia, flexibilidad a temperatura elevadas, propiedades superiores físicas y químicas. Una característica de los vidrios metálicos, que los distingue de los materiales amorfos es la transición vítrea que transforma líquidos súper enfriados en un estado vítreo cuando es enfriado desde alta a una baja temperatura y viceversa [10]. Se pueden obtener a partir de aleaciones fundidas y enfriadas a muy altas velocidades de manera que no tienen tiempo de cristalizar y adquieren una estructura atómica amorfa. Alcanzando la temperatura de vitrificación o de transición vítrea a la cual la viscosidad del líquido es tan alta que impide las reordenaciones atómicas, se obtiene un sólido con la estructura de un líquido, es decir, un amorfo [11]. Así, para convertir un metal puro en vidrio, se requieren velocidades de enfriamiento superiores a 110 K/s^{-1} , sin embargo, las aleaciones que proporcionan vidrios metálicos de interés requieren velocidades menores, aproximadamente entre 105 K/s^{-1} y 106 K/s^{-1} . Los sistemas de aleación más importantes son los formados por metales de transición (Ni, Co, Fe, Mn, Zr y La) y por los metaloides (B, C, N, Si). Las aleaciones férricas son de particular interés, dado que el Fe es el metal más barato [12,13].



2.2 Solidificación rápida por el método de melt spining

Se refiere a un fenómeno de solidificación rápida cuando la velocidad de enfriamiento asciende a valores superiores de 10^2 K/s^{-1} , siendo habitual que dicho parámetro sea cercano a los 10^5 K/s^{-1} . Las aleaciones que se procesan mediante solidificación rápida suelen ser fragmentos de lingotes masivos de la composición deseada; a menudo elaborados previamente mediante técnicas convencionales o en ocasiones por metalurgia de polvos. Estos lingotes de material son introducidos en un tubo de cuarzo en cuyo extremo cónico se ha realizado un orificio o ranura de dimensiones determinadas. La abertura está localizada justo sobre una rueda metálica de cierto radio a una distancia establecida. La aleación se funde mediante inducción de alta frecuencia. Una vez fundida la aleación y alcanzada la temperatura deseada, la mezcla se expulsa a través de la boquilla gracias a la presión ejercida por un gas inerte. El contacto con la rueda en rotación provoca la solidificación casi instantánea del metal fundido. Si el orificio en el extremo del tubo de cuarzo es de forma rectangular la variante se conoce como fundición de flujo plano facilitando así el procedimiento de manufactura del material en forma de largas cintas. Figura 2.1 [14, 15].

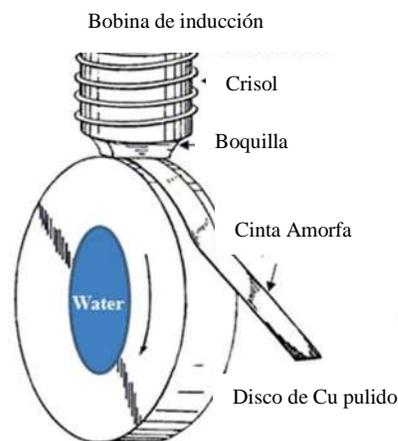


Figura 2.1 Representación esquemática del proceso de solidificación rápida [15].



2.3 Clasificación de los aceros inoxidable según la norma AISI

El acero inoxidable puede ser clasificado en cinco diferentes familias, Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Clasificación de inoxidables según la norma AISI de acuerdo a su estructura cristalina [16].

CLASES	CLASIFICACIÓN	ESPECIFICACIONES
Martensíticos	Serie 400	410, 420, 431
Ferríticos	Serie 400	409, 430, 434
Austeníticos	Serie 200 y 300	304, 304L, 316, 316L
Duplex	Se usa el nombre comercial	329
Endurecibles precipitación	Se usa el nombre comercial	17-4PH, 15-5 PH

a) Aceros martensíticos. Estas aleaciones son magnéticas y su estructura tratada térmicamente es tetragonal en el cuerpo (BTC, por sus siglas en ingles). Los miembros de esta familia de acero inoxidable pueden ser endurecidos y templados como otras aleaciones de acero. Estos aceros contienen 12% Cr en peso, 0.12% C en peso y el resto de Fe [16].

b) Aceros ferríticos. Son aquellos que contienen de 16 a 30 % en peso de Cr. El contenido de C debe ser muy bajo en los aceros que contienen poco Cr, pero pueden llegar hasta 0.35 % en peso cuando el Cr es de 30 % en peso [16].

c) Aceros austeníticos. Son aceros al Cr/Ni y su composición está equilibrada para que conserven una estructura perfectamente austenítica a temperatura ambiente. La base de estos aceros es una composición con 18% en peso de Cr y 8 % en peso de Ni, pero los hay que contienen de 35 a 40 % en peso de Ni [16].



d) Aceros dúplex. Son aquellos aceros, análogos a los precedentes, cuya composición se ha “equilibrado” de forma que contenga alto contenido de Cr, N y Mo, los aceros dúplex ofrecen una buena resistencia a la corrosión localizada y uniforme. [16]

2.3.1 Acero inoxidable AISI 316L

El acero inoxidable AISI 316L, corresponde a la línea de aceros inoxidables austeníticos, estos aceros poseen la composición química mostrada en la Tabla 2.2. Son sensibles al crecimiento de grano a temperaturas elevadas, el cual no se puede regenerar por tratamiento térmico y son no magnéticos. Las características mecánicas del acero inoxidable 316L son muy favorables; tienen una gran ductilidad y la conservan en la mayoría de los casos, no siendo sensibles a los fenómenos de fragilidad y resistencia a la corrosión por la formación de una capa pasiva [16].

Tabla 2.2 Composición química del acero inoxidable AISI 316L [16].

ACERO	%C	%Mn	%Si	%Cr	%Ni	%Mo	%P	%S
AISI								
316L	0.03	2.00	0.75	16-18	10-14	2-3	0.045	0.03

2.4 Súper aleaciones base Ni

Las súper aleaciones base Ni son aleaciones complejas, en cuanto a la composición química y al proceso de manufactura, sin embargo, se emplean mayormente en la fabricación de partes que se encuentran expuestas a altas temperaturas constituyendo más del 50% del peso en motores de aeronaves avanzadas. Por otro lado, son consideradas por varios metalurgistas como las súper aleaciones más interesantes.



Las dos principales características de las aleaciones base Ni es la alta estabilidad de la fase en la matriz con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés) y la capacidad que tiene de soportar temperaturas de trabajo elevadas. La aleación con los elementos Cr y/o Al mejoran fácilmente la estabilidad de la superficie del Ni.

El Ni y sus aleaciones tienen excelente resistencia a la corrosión y conformabilidad cuando se le agrega Cu al Ni se obtiene una resistencia máxima, cerca del 60%. Las aleaciones de *Monel* con aproximadamente esta composición química se utilizan por su resistencia a la tracción y su tolerancia a la corrosión en agua salada y a temperaturas elevadas. Algunas de las aleaciones de *Monel* contienen pequeñas cantidades de Al y Ti. Estas aleaciones muestran una respuesta al endurecimiento por envejecimiento mediante la precipitación de gamma prima (γ'), un precipitado coherente de Ni_3Al o de Ni_3Ti , que prácticamente duplica las propiedades a la tensión. Los precipitados resisten el sobre-envejecimiento a temperatura de 425°C.

Es posible obtener varias propiedades especiales en aleaciones base Ni, por ejemplo, para producir imanes permanentes, en virtud de su comportamiento ferromagnético [17].

2.4.1 Composición química de las aleaciones base níquel

Estas aleaciones se pueden clasificar como aleaciones base Fe/Ni, en las cuales el Ni es el elemento soluto, o aleaciones base Ni en las cuales al menos el 50% en peso de Ni está presente. Además, en estas se pueden encontrar algunos elementos que son nocivos, tales como Si, P, S, O y N, los cuales deben ser controlados por medio de prácticas de fusión apropiadas. Algunos otros elementos, tales como, Bi y Pb, deben ser mantenidos a niveles bajos en partes por millón.

Varias de las súper aleaciones base Ni contienen del 10 al 20% en peso de Cr, hasta un 8% en peso de Al y Ti combinado, 5 a 15% en peso de Co y pequeñas cantidades de B, Zr, Mg y C. Otros



elementos añadidos comunes son Mo, Nb y W, los cuales juegan un papel como solutos formando carburos [18].

2.4.1.2 Microestructuras de las aleaciones base Níquel

Las fases principales que pueden estar presentes en las aleaciones base níquel son:

- a) Matriz gamma, (γ), en la cual la matriz continua es una fase Ni cúbica centrada en las caras (FCC) con propiedades no magnéticas que normalmente contienen un alto porcentaje de elementos en solución sólida tales como Co, Fe, Cr, Mo y W.
- b) Gamma prima, (γ'), es en la que se añaden elementos tales como Al y Ti en cantidades necesarias para precipitar una estructura cristalina (FCC) gamma prima (γ') (Ni_3Al , Ti), que precipita con la matriz de gamma eutéctica. Otros elementos señalados como Nb, Ta, y Cr, también entran en gamma prima (γ'), la fase es necesaria para la resistencia a la fluencia y a esfuerzos de altas temperaturas.
- c) En cuanto a la fase Gamma doble prima, (γ''), al combinarse Ni, Nb y Fe tiende a formar Ni_3Nb presentando una estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo (BCT, por sus siglas en inglés), ésta es inestable a temperaturas mayores de 650°C .
- d) En los límites de grano de las aleaciones base Ni se forma una película de matriz gama (γ') con alto grado de dureza, tratadas térmicamente, mejorando las propiedades de ruptura.



- e) Carburos, en los cuales el C es añadido en cantidades de aproximadamente 0.02 a 0.2% en peso, combinado con elementos reactivos, tales como Ta, Ti, Hf y Nb, para formar carburos metálicos (MC). Durante el tratamiento térmico y de servicio, estos carburos metálicos (MC) tienden a descomponerse y generar otros carburos, tales como $M_{23}C_6$ y/o M_6C , que tienden a formarse en los límites de grano.

- f) Boruros, una densidad relativamente baja de partículas de boruros se forma cuando se segrega el B a los límites de grano.

- g) Tipos de fases topológicas de empaquetamiento cerrado (TCP, por sus siglas en inglés), son similares a placas o fases aciculares como σ y μ , y laves, Figura 2.2, que se pueden formar en algunas composiciones y bajo ciertas condiciones. Estas causan baja resistencia a la rotura y a la ductilidad. La posibilidad de su presencia aumenta conforme la segregación de soluto incrementa en el lingote [18].

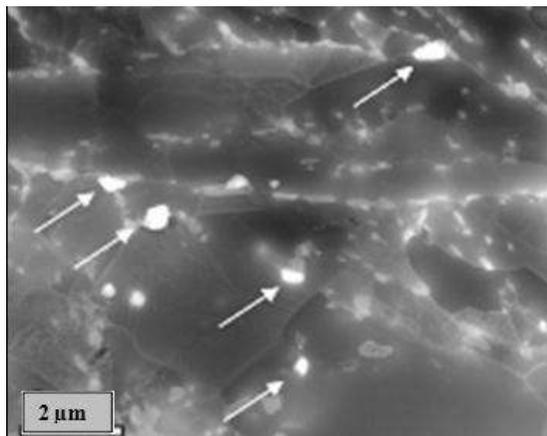


Figura 2.2 Fases de una aleación base Ni, las flechas indican las fases aciculares [17].



2.5 Aleaciones de aporte base Níquel (clase NI)

Las aleaciones de aporte base Ni producen soldaduras fuertemente unidas y resistentes a la oxidación para servicio a elevada temperatura. Los procesos de soldadura fuerte con estos materiales usados como intercapa son particularmente útiles en la unión de súper aleaciones Ni/Cr, tales como INCONEL y algunas aleaciones NIMONIC y UDEMET, aplicadas en las industrias aeronáuticas y nucleares. La resistencia a alta temperatura de las súper aleaciones base Ni 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 composición del compuesto intermetálico γ' precipitado en una matriz γ [19].

2.5.1 Súper aleación Inconel

Inconel 600 es una aleación de Ni-Cr-Fe que tiene aplicaciones extendidas en las industrias química, aeronáutica y nuclear. Las aplicaciones de estas aleaciones son muy amplias, tales como: recipientes para tratamiento térmico, turbinas de avión, plantas nucleares generadoras de energía, aspas, sellos y quemadores de turbinas de gas, así como en rotores y sellos de turbocompresores sujetos a alta temperatura, naves a presión, tubos de intercambiadores de calor, generadores de vapor en reactores nucleares de agua presurizados y en sistemas de escape de fórmula uno. Los sellos de turbina utilizados en una industria aeronáutica están compuestos de Inconel 600 debido a su alta resistencia a la corrosión y mayor trabajabilidad. El alto contenido de Ni de la aleación proporciona una excelente resistencia a la corrosión y la presencia de alto contenido de Cr ofrece tenacidad a la oxidación en aleación a altas temperaturas. El Ni y el Cr actúan también en conjunto para resistir oxidación, carburación y otras formas de deterioro a altas temperaturas. Por otra parte, en cuanto a propiedades mecánicas, estas aleaciones no se tornan quebradizas a temperaturas criogénicas, poseen buena resistencia a la tracción y a la fatiga a temperaturas moderadas, y presentan excelentes propiedades de resistencia al flujo y rotura a altas temperaturas [19]. Estas aleaciones presentan propiedades superiores a altas temperaturas



entre 150°C y 1500°C en términos de mayor resistencia [20]. La composición química del Inconel 600 se muestra en la Tabla 2.3 [21].

Tabla 2.3

Muestra la

Ni	Cr	Fe	Mn	Cu	Si	C	S	Al
75.1	15-72.	8.63	0.16	0.04	0.18	0.078	0.001	0.06

composición química del Inconel 600 [21].

2.6 Soldadura *brazing*

El *brazing* es un método versátil de soldadura de metales y no metales, debido a que tiene la capacidad de unir materiales disímiles, por citar un ejemplo, la unión de acero y latón, el primero tiene alto punto de fusión (> 1500°C) con respecto al segundo (\cong 910°C).

Las uniones por *brazing* son fuertes, diseñadas apropiadamente se obtienen fuertes cohesiones metálicas iguales o mayores que las del metal base. Además, presentan alta ductilidad y resistencia al impacto. Este tipo de soldadura rara vez requiere de algún tipo de acabado debido a que son soldaduras limpias. La unión por *brazing* se puede realizar a temperaturas relativamente bajas, lo cual reduce las posibilidades de deformación, recalentamiento o fusión del material base. El mecanismo del proceso *brazing* consiste en lo siguiente: se funde el material de aporte y, se distribuye entre las superficies estrechas empalmadas en la junta. En consecuencia, por



atracción capilar fluye para interactuar químicamente (procesos de atracción atómica y difusiva).

El flujo capilar, es el principio básico en donde el metal de aporte fundido moja ambas superficies del ensamble. La unión deberá espaciarse de modo que permita una acción capilar eficiente. La capilaridad es el resultado de la tensión superficial entre el metal base y el metal de aporte que es promovido por el ángulo de contacto entre ambos. En el flujo del metal de aporte influyen consideraciones dinámicas como: viscosidad, presión de vapor, fuerza de gravedad, reacciones de transformación metalúrgicas y fenómenos difusivos entre el metal base y la soldadura. De lo anterior, es evidente que se requiere que las superficies a soldar se limpien para eliminar películas de óxidos, posteriormente, se cubren con un fundente capaz de disolver los óxidos metálicos y evitar una nueva oxidación.

La soldadura fuerte debe satisfacer tres criterios:

- a) Las piezas deben unirse sin fusión de los metales base.
- b) El metal de aporte debe tener un punto “líquidus” menor que los materiales base a unir.
- c) El metal de aporte debe mojar las superficies del metal base y penetrar en la unión o mantenerse en ella por acción capilar.

Para lograr una buena unión empleando cualquiera de los diversos procesos de soldadura fuerte, las piezas deberán limpiarse bien y protegerse con fundente o una atmósfera inerte durante el proceso de calentamiento para evitar oxidación. Las piezas deben diseñarse de modo que cuando estén correctamente alineadas provean un capilar para el metal de aporte, y se debe escoger un proceso de calentamiento que mantenga la temperatura de soldadura fuerte apropiada y distribuya debidamente el calor [22].

2.6.1 Efecto del ángulo de contacto para que haya mojado

En la Figura 2.3 se presenta en forma idealmente el concepto de mojado. Un ángulo de contacto menor de 90° entre el sólido y el líquido por lo regular identifica una característica de mojado positiva. Los ángulos de contacto mayores de 90 grados indican que no hay mojado, en algunos procesos de soldadura fuerte, el mojado y el flujo se promueven con la adición de fundente.

En la soldadura *brazing* al vacío, el flujo y el mojado dependen por completo de las interacciones superficiales entre el metal y el metal base. La mayor parte de los óxidos se desplaza o elimina con fundente y la rapidez de disolución del metal base por el metal de aporte depende de los límites de solubilidad mutuos, de la cantidad de metal de aporte disponible en la unión, por *brazing* y de la potencial formación de aleaciones eutécticas de más baja temperatura.

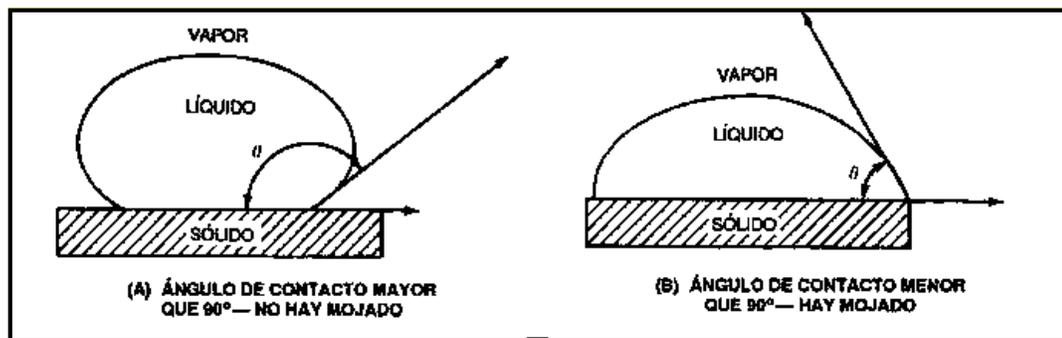


Figura 2.3 Ángulos de mojado de metales de aporte para soldadura *brazing* [22].

2.7 Diseño de la junta soldada por *brazing*

Una unión sólida es aquella en la que el 100% del área de la unión es mojada por el material de aporte y además está completamente llena de él. Existen muchos tipos de uniones, pero las más típicas utilizadas en el *brazing* son las traslapadas. En el caso de que sean planas o tubulares, se unen a tope Figuras 2.4 (a) y (b).

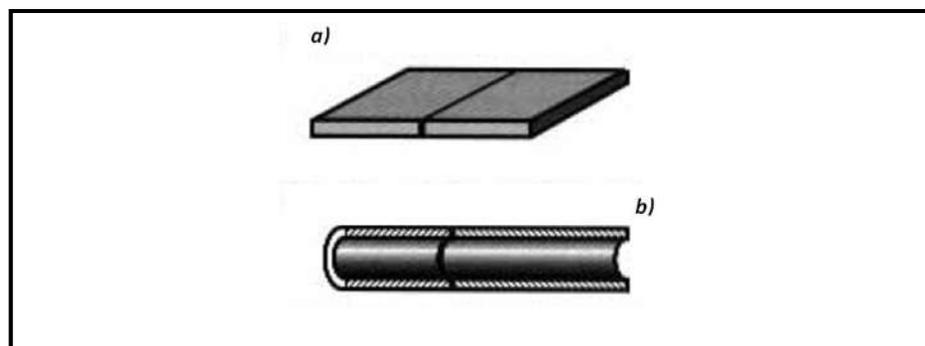


Figura 2.4 Junta a tope acomodada traslape (a) y (b) [22].

La holgura tiene un marcado efecto en la resistencia de la junta, si la holgura es muy pequeña, inhibe la distribución del material de aporte entre el conjunto a soldar; este efecto reduce la resistencia de la unión, y si es demasiado ancho disminuye la capilaridad del sistema. Este último fenómeno mecánico no favorece el llenado en la junta, disminuyendo la resistencia a valores propios del material de aporte. Por lo tanto es, fundamental mantener una holgura adecuada y uniforme a lo largo de la unión.

Por otro lado, una unión con *brazing* involucra procesos termodinámicos de transformación y coeficientes de expansión térmica, ya que durante el proceso de solidificación se obtienen cavidades debido a la contracción del material (rechupes/shrinkage cavities), estos defectos de solidificación disminuyen la resistencia de la unión, el aumento en el volumen del material de aporte aumenta la susceptibilidad de formación de cavidades. Es evidente que, una disminución



en la holgura retiene menor volumen de material de aporte. En consecuencia, la cantidad y tamaño de cavidades que se obtendrán serán en menor proporción durante la solidificación.

Para calcular el área de unión en la unión a tope, se considera la sección transversal del elemento más delgado, por el contrario, en uniones con traslape, las dimensiones varían longitudes largas o pequeñas, es decir, requiere ser tres veces más largo que el grosor del elemento más delgado en el conjunto a soldar [22].

2.8 Difusión

El estudio de las transformaciones de fase incluye el de los mecanismos por los cuales un sistema trata de alcanzar el estado de equilibrio y cuánto tarda en ello. Precisamente uno de los procesos más fundamentales que determina la velocidad a que tienen lugar esas transformaciones, es la difusión de los átomos.

Como todo cambio espontáneo, la razón por la cual tiene lugar la difusión es que se produce una disminución de la energía libre de Gibbs en el sistema. Un ejemplo es al colocar dos bloques de la misma solución sólida de los componentes A y B, pero de distintas composiciones, se juntan íntimamente (contacto atómico) y se calientan a una temperatura suficientemente elevada para que se produzca difusión de largo alcance.

Si el diagrama de energía libre molar-composición para la aleación a esa temperatura fuese el B, la energía libre molar de cada bloque de aleación estará dada por G_1 y G_2 inicialmente la energía libre del conjunto de ambos bloques será G_3 . Sin embargo, si tiene lugar la difusión, para eliminar la diferencia de concentración, la energía libre del sistema disminuirá a G_4 energía libre de la aleación homogénea.



El fenómeno de la difusión puede demostrarse mediante un par difusor, el cual está formado por la unión de dos metales de distinta naturaleza, de tal forma que exista un íntimo contacto entre las dos caras, como se ilustra en la Figura 2.5 para el Cu y Ni, además de unas representaciones esquemáticas de las posiciones de los átomos y de la composición a través de la intercara, Figura 2.5 (a) y (c). Este par se calienta durante un largo período de tiempo a elevada temperatura por debajo del punto de fusión de ambos metales y enfriado a temperatura ambiente. El resultado de la activación térmica se muestra en la Figura 2.5 (b).

Las representaciones de los análisis químicos se muestran en la Figura 2.5 (d) con la distancia se indica que los átomos de Cu han difundido dentro de los de Ni, y que el Ni ha difundido dentro del Cu. Éste proceso en el que los átomos de un metal difunden dentro de otro se denomina interdifusión o difusión atómica.

La interdifusión puede ser descrita desde una perspectiva macroscópica, por los cambios de concentración que se producen con el tiempo, como es el caso del par difusor Cu/Ni donde existe transporte de átomos a través de la red desde las regiones de alta concentración a las de baja concentración. La difusión también se produce en metales puros, pero todos los átomos que cambian sus posiciones son del mismo tipo, y es denominado autodifusión [23].

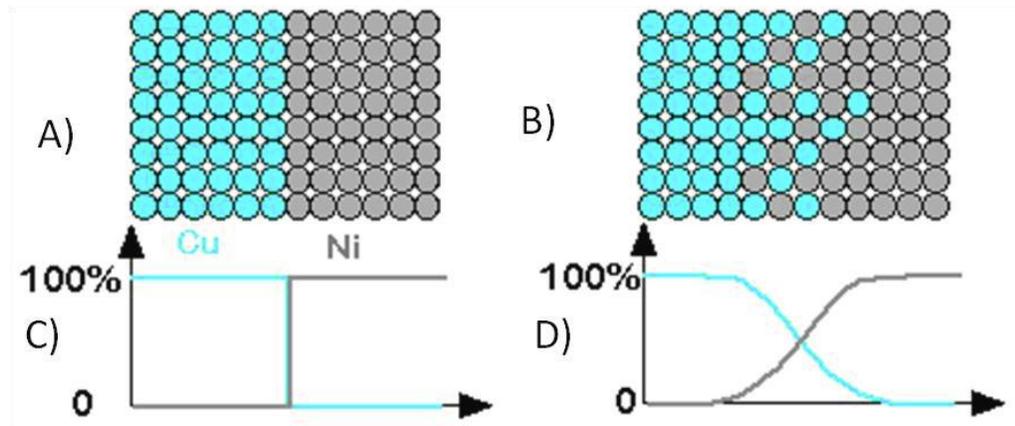


Figura 2.5 (a) Par difusor Cu/Ni antes de someterlo a elevada temperatura, (b) Representación esquemática de la posición de los átomos de Cu y Ni en el par difusor, (c) Concentración de Cu y Ni en función de la posición a través del par antes de someterlo a elevada temperatura y (d) Concentración de Cu y Ni en función de la posición a través del par difusor [24].

La interdifusión en un metal policristalino se puede producir por varios procesos de difusión:

- Movimiento de átomos a través de la red.
- Difusión por superficies libres.
- Difusión a lo largo de los límites de grano.
- Difusión a lo largo de dislocaciones y por otros defectos lineales o planares.

Para que un proceso de difusión tenga lugar es necesaria la activación térmica, para obtener una información significativa acerca de algún proceso concreto. Si utilizamos monocristales bien recocidos o policristales de gran tamaño de grano, es posible reducir la difusión del material por



los límites de grano o por las dislocaciones a una fracción muy pequeña del total y podemos suponer que el flujo observado es debido solamente a la difusión por la red [23].

2.8.1 Mecanismos de difusión

Desde una perspectiva atómica, la difusión es la migración de los átomos de un sitio a otro en la red. De hecho, los átomos en materiales sólidos están en constante movimiento, cambiando rápidamente de posiciones. Para que un átomo se mueva se deben de cumplir dos condiciones:

- a) Debe haber un sitio adyacente vacío.
- b) El átomo debe tener suficiente energía para romper los enlaces con átomos vecinos.

Además, durante el desplazamiento se produce distorsión en la red siendo la energía de naturaleza vibracional, a una temperatura dada una pequeña fracción de átomos son capaces de difundir en virtud de la magnitud de sus energías de vibración, aumentando dicha fracción con el aumento de la temperatura Figura 2.6 representación esquemática tipos de difusión atómica [23].

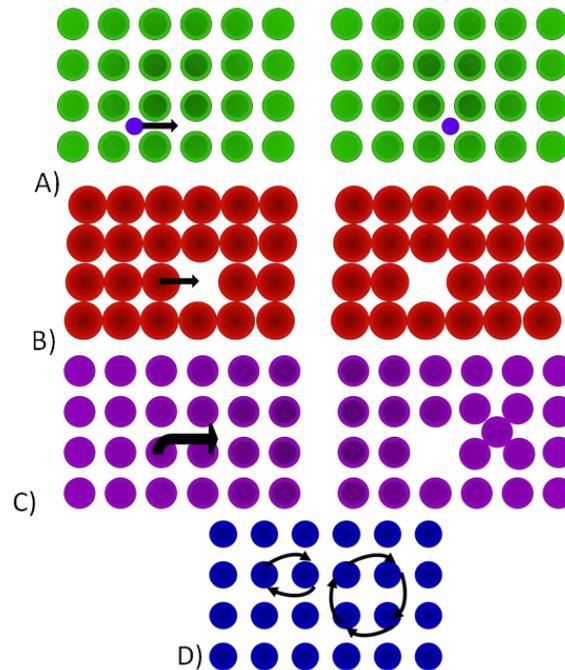


Figura 2.6 Representación esquemática de (a) Difusión intersticial, (b) Difusión por vacantes (c) Átomo sustitucional que pasa a posición intersticial. (d) Difusión de átomos por intercambio directo o por anillo [23].

2.8.1.2 Difusión intersticial

El primer tipo de difusión se basa en la migración de átomos desde una posición intersticial a otra del mismo tipo que está vacía, este mecanismo se produce en la interdifusión de impurezas tales como H, C, N y O, cuyos átomos son lo bastante pequeños para acceder a las posiciones intersticiales; los átomos solventes raramente son intersticiales y normalmente no difunden por este mecanismo, denominado difusión intersticial [23].

Supongamos una solución sólida intersticial diluida, en la que los átomos del metal base disolvente forman una red cúbica simple y los átomos de soluto B encajan perfectamente en los intersticios sin producir distorsión alguna en la red, también la solución es tan diluida que todo



átomo intersticial está rodeado por seis huecos. Si la concentración de B varía según una dirección (x) a través de la solución, **Figura 2.6** mostrada anteriormente, los átomos de B pueden difundir a través del sólido hasta igualar la concentración [23].

2.8.1.3 Difusión por vacante

Este mecanismo está basado en el intercambio de un átomo desde su posición normal en la red a un lugar vacante. Por supuesto, este proceso necesita la presencia de vacantes y la difusión es función del número de estos defectos que están presentes, las concentraciones significativas de vacantes pueden existir en metales a elevadas temperaturas. Cuando los átomos difunden, las vacantes cambian de posición, y la difusión de los átomos en una dirección corresponden al movimiento de las vacantes en la dirección opuesta. La autodifusión y la interdifusión se producen por este mecanismo [23].

El movimiento de átomos más sencillo corresponde al intercambio directo, este movimiento implica el desplazamiento hacia afuera de los átomos que rodean al par durante el periodo de movimiento. No parece muy factible que esto sea así, ya que la probabilidad de que dos átomos adyacentes alcancen la energía necesaria para el salto es muy baja y en consecuencia no es un mecanismo probable. Otro mecanismo que podría explicar la difusión atómica es el anillo de Zener, se supone que las vibraciones térmicas son suficientes para que cuatro átomos que forman un anillo, alcancen simultáneamente la energía necesaria para el salto y que este se produzca simultáneamente y totalmente sincronizado [23].

En muchos metales y aleaciones la difusión intersticial se produce mucho más rápidamente que la difusión por vacantes puesto que los átomos intersticiales son más pequeños y más móviles. Además, existen más posiciones intersticiales vacías que vacantes, por lo tanto, la probabilidad de movimiento atómico intersticial es mayor que el movimiento por vacantes [23].



En diversos metales y aleaciones la difusión intersticial se produce mucho más rápidamente que la difusión por vacantes puesto que los átomos intersticiales son más pequeños y más móviles. Además, existen más posiciones intersticiales vacías que vacantes, por lo tanto, la probabilidad de movimiento atómico intersticial es mayor que el movimiento por vacantes [23].

2.9 Efecto de la activación térmica

Como consecuencia de la energía térmica del sólido, todos los átomos estarán vibrando en sus posiciones de equilibrio en reposo, ocasionalmente por oscilación particularmente violenta de un átomo de soluto, o bien por coincidencia de movimientos adecuados de los átomos de soluto y solvente produciendo un salto **Figura 2.7 (a), (c)**. Puesto que el coeficiente de difusión está relacionado con la frecuencia de los saltos M_B , es importante conocer los factores que afectan a esa frecuencia y el efecto sobre ella de la temperatura del sistema.

}

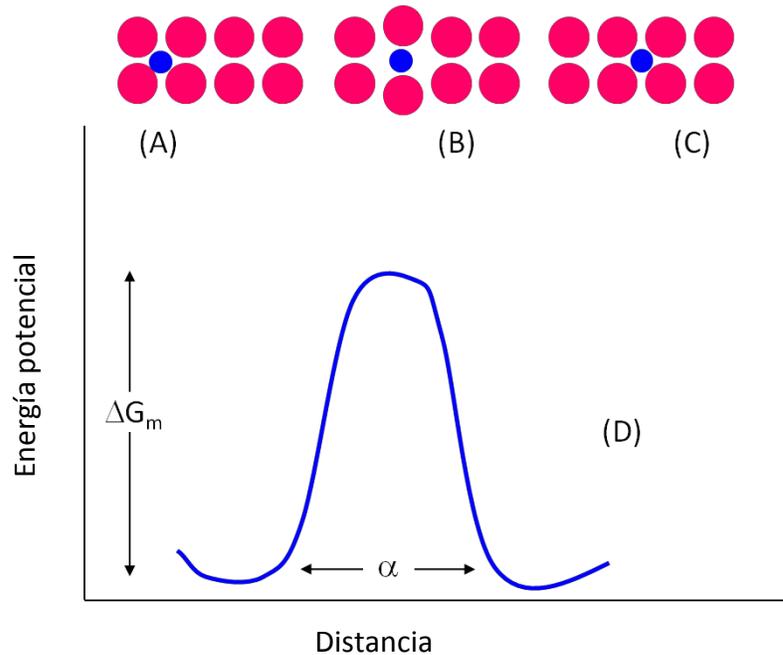


Figura 2.7 Activación térmica para la difusión intersticial, (a) posición de equilibrio antes de la difusión, (b) posición de máxima distorsión, (c) posición de equilibrio después de la difusión y (d) variación de la energía libre de la red en función de la posición del intersticial [23].

Las posiciones en reposo de los átomos intersticiales son posiciones de energía potencial mínima. Para desplazar un átomo de soluto a otro intersticio adyacente los átomos de la red del disolvente deben separarse, ocupando así, posiciones de mayor energía. Para ello habrá que realizar un trabajo lo cual significa un aumento de la energía libre del sistema ΔG_m que se conoce como energía de activación para la migración de un átomo intersticial [23].

2.10 Efecto Snokel

El estudio de la difusión intersticial por los métodos de fricción interna se hace uso de un efecto explicado primero por Snokel en un metal cúbico centrado en el cuerpo (BCC), tal como el Fe los átomos intersticiales como el C y/o N, toman posiciones en los centros de las aristas del cubo o en los centros de las caras del mismo. **Figura 2.8** naturaleza de los lugares que ocupan los átomos de C intersticiales en la red del Fe cúbico centrado.



Ambas posiciones son equivalentes cristalográficamente. Un átomo intersticial en los ejes (x) y (w) quedaría entre dos átomos de Fe alineados en una dirección $\langle 100 \rangle$. El hueco que deja la red de Fe es más pequeño que el diámetro del átomo de soluto, de tal forma que el átomo situado en la posición (x) separa a los dos átomos de solvente A y B, al igual que las posiciones (y) ó (z). En un cristal cúbico centrado en el cuerpo que contiene átomos intersticiales libres de esfuerzo se encontrará un número de átomos de soluto estadísticamente igual en los tres tipos de lugares. Ahora si se aplica una fuerza exterior al cristal para producir un estado de tensión paralelo al eje [100] tendrá el efecto de deformar la red. Este efecto de esfuerzo es para dar a los átomos de soluto una preferencia mayor en lugares intersticiales cuyos ejes son paralelos al esfuerzo. Después tiende a aumentar el número de átomos en estos lugares, por lo que ya no hay un reparto igual entre los tres tipos de lugares [23].

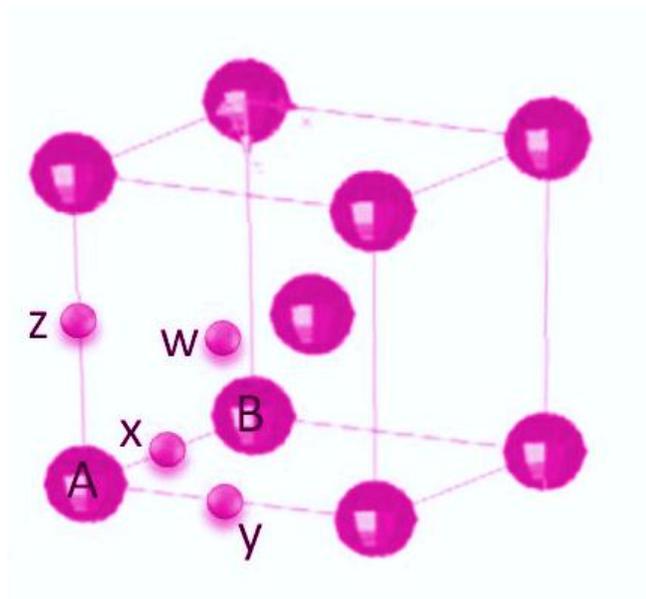


Figura 2.8 Naturaleza de los lugares que ocupan los átomos de C intersticiales en la red del Fe cúbico centrado [23].



2.11 Influencia de la concentración de soluto

El coeficiente de interdifusión química adquiere una forma más simple cuando la concentración de soluto se vuelve muy pequeña, examinándose la ecuación de Darken, el coeficiente de difusión se muestra en la ecuación uno, donde B es el soluto, si la concentración de B es baja en todos los puntos del par difusor se acercará a la difusibilidad intrínseca del soluto.

$$D = N_A D_B + N_B D_A \quad \text{Éc. (1)}$$

Si la concentración del soluto es mucho más pequeña que el límite de solubilidad, se puede considerar que los átomos del soluto están distribuidos uniforme y ampliamente a través de la red del solvente, pueden desestimarse las consideraciones sobre las interacciones entre átomos de soluto individuales y se supone que, todos los vecinos de cada átomo de soluto serán átomos solventes [23].

2.12 Influencia de la estructura cristalina

Debido a la importancia de la difusión en el Fe se ha estudiado la influencia de la transformación alotrópica en la difusión y el cambio de estructura (BCC, por sus siglas en inglés cubica centrada en el cuerpo) a (FCC, por sus siglas en inglés cubica centrada en las caras) a alta temperatura y la velocidad a la cual difunden los átomos de soluto. A una temperatura dada estos procesos de difusión y autodifusión se producen 100 veces más rápidamente en la ferrita (BCC) que en la austenita (FCC).

Otro efecto importante de la estructura cristalina es la variación del coeficiente de difusión con la dirección del cristal en un monocristal de metal solvente. Dicha anisotropía no se manifiesta en los metales cúbicos, pero hay otros metales como el romboédrico que presenta un factor de



aproximadamente 1000 en las constantes de autodifusión medida paralela y perpendicularmente al eje (c) [23].

2.13 Influencia de los límites de grano y de las superficies libres

El movimiento de los sólidos no está limitado al interior de los cristales, sino que la frecuencia de los saltos de los átomos migrantes por estos defectos es mayor que cuando difunden por la red. Medidas experimentales han demostrado que las formas de difusión por superficies libres y límites de grano obedecen a la activación, es decir leyes de tipo Arrhenius, luego su dependencia con la temperatura sea de la forma; $D_S = D_{S0} e^{\frac{-Q}{R}} DL = DL e^{\frac{-Q}{R}}$ donde D_S y D_L son las difusividades de superficie y de límite de grano, D_{S0} y D_{L0} son los factores de frecuencia y Q_S y Q_L son las energías de activación. Figura 2.9 se muestran los coeficientes de difusión.

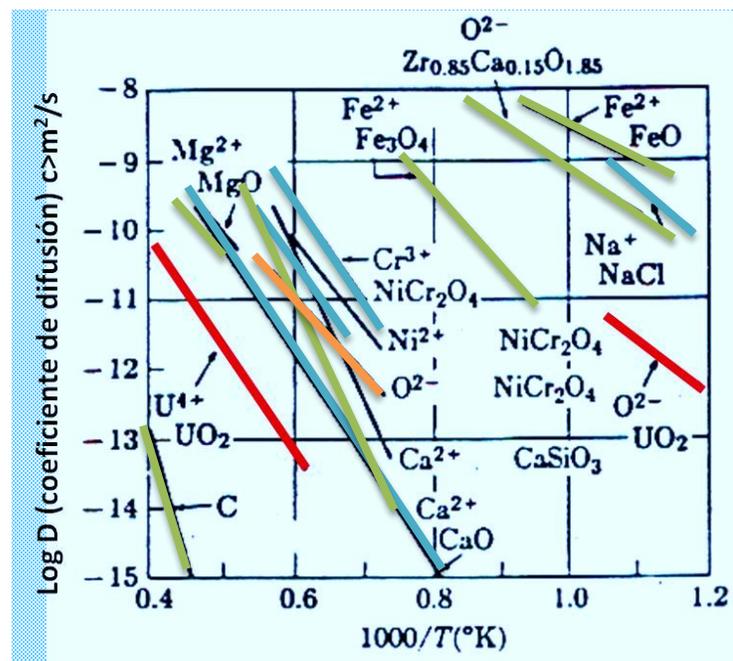


Figura 2.9 Coeficiente de difusión [23].



En general a cualquier temperatura las difusividades por defectos con relación a la red son mayores $D_S > D_L > D_{red}$. La difusión por la superficie es importante en muchos fenómenos metalúrgicos, pero en una pieza metálica corriente es mucho mayor el área de límite de grano que el de superficie libre, por ello la difusión por límite de grano es más importante.

La difusión por límite de grano puede representarse por la Figura 2.10 Átomos de A difunden por el límite de grano que penetrarán mucho más que los átomos que sólo difunden por la red. Además, la concentración del soluto que se acumula en los límites y difunden por la red de los granos, aumenta [23]. En la Tabla 2.4 se dan los coeficientes de difusión de algunos sistemas [23].

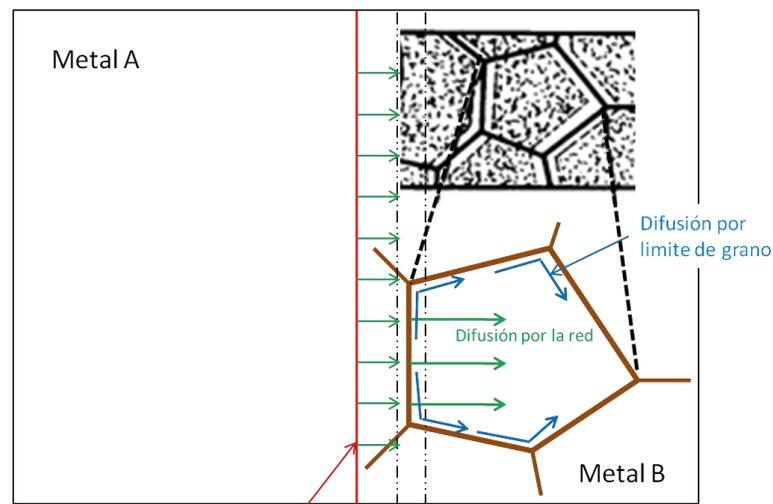


Figura 2.10 Efecto combinado de difusiones de límite de grano y volumétricas [23].



Coefficientes de difusión	D_0 (m/s)	Q (kJ/mol)
Ni	1.30×10^{-4}	279
Cu	2.00×10^{-5}	197
Ag	4.00×10^{-5}	184
Au	9.10×10^{-5}	174
Fe	1.18×10^{-2}	281
Si	1.80×10^{-1}	460
Cu en Al	1.50×10^{-5}	126
Zn en Ag	5.40×10^{-5}	174
Zn en Cu	3.40×10^{-5}	191
Ni en Cu	2.70×10^{-4}	236
Ni en Fe	7.70×10^{-4}	280
C en Fe cc	2.00×10^{-6}	84
C en Fe ccc	2.00×10^{-5}	142
N en Fe	3.00×10^{-7}	76

Tabla 2.4 Datos de coeficientes de difusión de algunos sistemas [23].

2.14 Tipos de corrosión

La corrosión se puede clasificar en distintos aspectos: el mecanismo por el cual ocurre la corrosión, tomando en cuenta, el medio en el que se desarrolla y la morfología que se presenta en la zona de afectación [24]. De acuerdo al medio donde se desarrolla se clasifican en: corrosión



química y corrosión electroquímica; de acuerdo a la manifestación morfológica se clasifica en: generalizada y localizada (por picaduras, intergranular y galvánica).

Dentro de los tipos de corrosión se encuentra la generalizada que se presenta de forma uniforme en toda la superficie con una penetración constante en todas las caras del material. Si se trata de medir el nivel de degradación en este caso resulta por demás sencillo y se podría aumentar el tiempo de vida de un material con solo aumentar sus dimensiones. Por otra parte, el ataque localizado es uno de los mecanismos corrosivos más peligrosos, pues se concentra en puntos aislados muy críticos que en ocasiones conduce a la falla catastrófica y repentina del material. La zona que realmente se afecta no guarda relación con las consecuencias de la falla en general de ahí la importancia en controlar este problema. El picado es el caso más crítico de ataque localizado, ya que afecta en puntos más aislados de superficies metálicas pasivas. Los puntos se propagan en dirección de la gravedad, formando túneles microscópicos que son capaces de almacenar solución de electrolito convirtiéndose en un proceso catalítico altamente destructivo ya que puede perforar la estructura de lado a lado provocando una falla estructural. La corrosión en grietas es una variación de la corrosión por picado que se presenta en zonas de unión donde las juntas permiten la acumulación de solución acuosa que actúa como electrolito y mantiene la pila de corrosión activa.

La picadura continúa avanzando de manera autocatalítica (en un círculo vicioso), la misma genera condiciones que promueven su propio crecimiento. Para ello, el metal sufre picaduras por la acción de cloruro de sodio dándose una rápida disolución en el interior de la picadura, y se reduce el oxígeno sobre una superficie adyacente. Este proceso estimula y propaga los efectos de la picadura, la rápida disolución en el interior de la picadura y la mínima concentración de oxígeno libre tienden a producir un exceso de cargas positivas en el área, que provoca la migración de los iones de cloro hacia el interior de la misma para mantener la neutralidad eléctrica. Los iones metálicos reaccionan con los iones de cloro y forman los cloruros metálicos, según la reacción:



Las sales metálicas, incluyen cloruros y sulfatos, se hidrolizan por la acción del agua y forman hidróxido metálico y ácido libre, de acuerdo con la siguiente reacción:



El ácido libre introduce iones de hidrógeno (agentes altamente oxidantes), por lo cual el proceso se transforma en autocatalítico. Tanto el hidrógeno como los iones de cloro estimulan la disolución de la mayoría de los metales y aleaciones, acelerando los procesos con el tiempo. Al interior de la picadura no ocurre la reducción del oxígeno ya que, en soluciones concentradas, la solubilidad del oxígeno es virtualmente cero. La reducción catódica del oxígeno sobre la superficie adyacente a la picadura tiende a suprimir la corrosión. En otras palabras la picadura ejerce una especie de protección catódica sobre el resto de la superficie metálica, a costa de su avance [25].

2.14.1 Corrosión por picadura

Ataque extremadamente localizado que se presenta en una superficie cubierta por óxido. La picadura ocurre por un proceso de disolución local anódica, donde la pérdida de metal puede ser agravada por la presencia de un pequeño ánodo y de un gran cátodo.

Generalmente, se dificulta la detección de las picaduras ya que son cubiertas por los productos de corrosión. Por rompimiento de la película pasiva, la presentan los metales pasivos tales como los aceros inoxidable y el aluminio. Las causas de las picaduras pueden ser inclusiones no



metálicas, depósitos de productos de corrosión y rompimiento de películas pasivas por iones Cl^{-1} , Br^{-1} , I^{-1} , Fe^{3+} .

Requieren de un gran periodo de iniciación, los problemas de picado, antes de que las primeras picaduras se hagan visibles y este tiempo depende de dos factores principales; las características de la aleación metálica y del tipo de solución corrosiva [26]. La mayoría de estos problemas se asocian a iones de haluros, cloruros, bromuros e hipocloritos. Casi todos los mecanismos de ataque por cloruros coinciden en la formación del ácido clorhídrico en el interior de la picadura, es la fuerza impulsora del avance de la picadura.

La picadura se inicia por la adsorción de iones activos, particularmente iones de cloro (Cl^{-1}), sobre ciertos defectos en la película formada de óxido: los sitios de defecto pueden ser: partículas de escoria, precipitados de fases secundarias, inclusiones no metálicas, heterogeneidades estructurales, heterogeneidades de composición alcanzando el potencial de picado Figura 2.11 el intenso campo eléctrico sobre las partes más delgadas de la película de óxido será tan alto que los iones de cloro, podrían penetrarla. Los iones que penetran, forman cloruros metálicos y, como consecuencia, la disolución local de la película de óxido del metal.



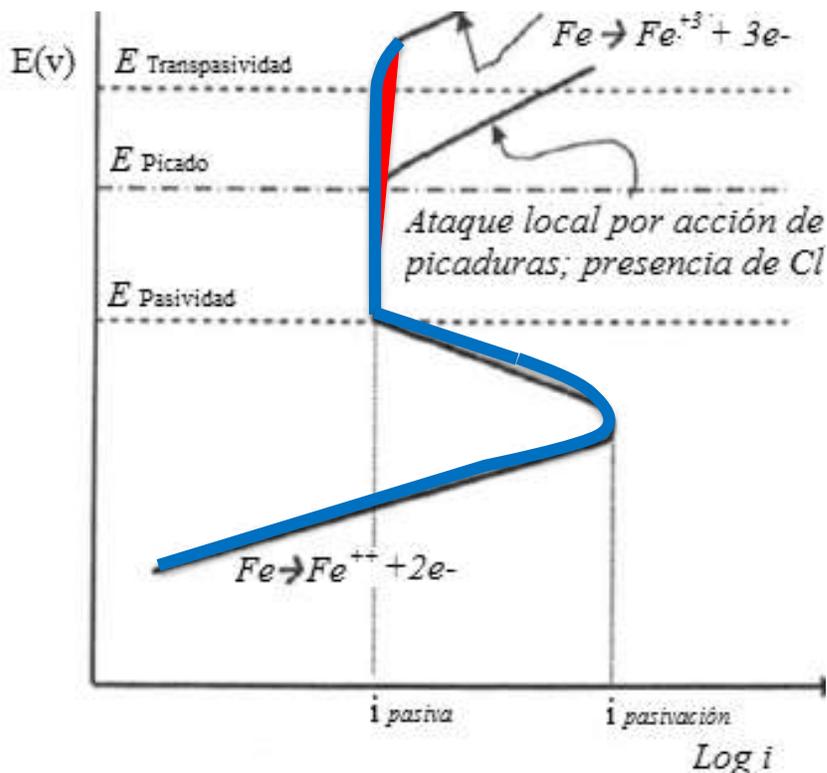


Figura 2.11 Curva de polarización anódica de metales con películas pasivas. La corrosión por picaduras se presenta cuando estas son de tal grado que rompen la película pasiva [26].

2.15 Ruido electroquímico

El ruido electroquímico es la técnica que estudia las fluctuaciones de las señales de potencial (E) y de corriente (I) que se generan cuando un metal se corroe en un determinado electrolito. Cuando se mide una magnitud experimental, el valor de ésta puede fluctuar en función del tiempo. Normalmente a estas fluctuaciones se les denomina ruido si son interferencias producidas por la instrumentación de medida o por otros sistemas ajenos a lo estudiado, por lo tanto, no contienen información acerca del sistema que se pretende estudiar. Sin embargo, la definición de ruido puede extenderse a fluctuaciones que se producen como consecuencia de cambios en el tiempo del estado del sistema estudiado. Cuando dichos cambios son de naturaleza electroquímica originan fluctuaciones de corriente y potencial que se denominan ruido electroquímico (EN por sus siglas en inglés). La mayoría de los procesos de corrosión de metales



son de naturaleza electroquímica, por tanto, son susceptibles de generar ruido electroquímico. El registro y posterior análisis de ruido electroquímico forma la base de la técnica denominada Electrochemical Noise Measurements (ENM, por sus siglas en inglés medida de ruido electroquímico). Desde un punto de vista experimental, existen tres configuraciones básicas mediante las cuales se pueden obtener señales de (E) y de (I). Estas configuraciones se han esquematizado en la Figura 2.12 donde (WE por sus siglas en inglés, electrodo de trabajo), WE1 y WE2 electrodos, preparados a partir de muestras de la aleación que se desea estudiar. Por su parte, RE es el electrodo de referencia y CE el electrodo auxiliar [27].

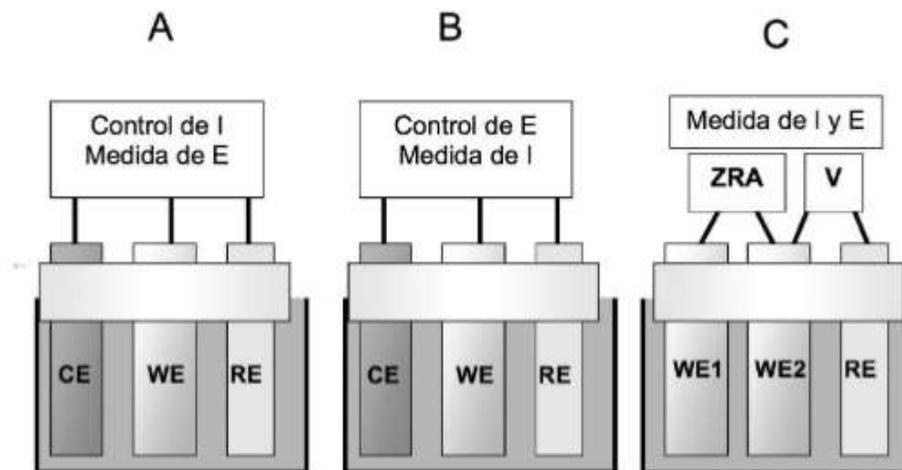


Figura 2.12 Configuraciones básicas para la medición de ruido electroquímico [27].

Esencialmente hay dos métodos de medición de ruido de potencial: el potencial de un electrodo de trabajo es medido contra un electrodo de referencia de bajo ruido. El potencial entre dos electrodos de trabajo nominalmente idénticos. En este caso los dos electrodos estarán produciendo cantidades iguales de ruido, por lo tanto, el poder de ruido se suma, y la desviación estándar del ruido será $\sqrt{2}$ veces la de un electrodo simple [27].



El método utilizado puede tener una influencia importante en la medición del ruido en potencial. Cuando se usa un electrodo de referencia, la diferencia de potencial de DC usualmente es relativamente grande, en el rango de 100mV – 1V o más. La medida de pequeñas fluctuaciones en este gran voltaje es relativamente difícil. Por otra parte, el uso de dos electrodos idénticos tenderá a perder algún tránsito inicial del cambio de potencial que se debe, por ejemplo, al desarrollo de productos de corrosión, porque los dos electrodos idénticos tenderán a sufrir el mismo cambio en el potencial. Esta es una pregunta interesante, pero en gran parte sin respuesta en cuanto a si o no este tránsito inicial debería ser incluido en el verdadero ruido electroquímico. Una aproximación lógica, pero que ha sido poco utilizado, es hacer ambas mediciones [27].

Se puede registrar la corriente que fluye en un electrodo de trabajo controlado potencioestáticamente. Este tiene algunas ventajas en interpretación, especialmente cuando están siendo analizados los transitorios individuales. Debido a que el potencial del electrodo es constante, poca o nada de corriente está involucrada en la carga o descarga de la capacitancia de la doble capa (algo de dicha corriente puede ser observado debido a los cambios de potencial localizado causado por altas densidades de corriente en picaduras y características similares).

En la Figura 2.12 (A) se muestra que cada uno de estos métodos mencionados tiene dos propósitos: el primero es mejorar la medición de transitorios individuales de corriente y el estudio de iniciación de corrosión por picadura, mientras que el segundo es mejorar la medición simultánea de ruido en corriente y potencial [28]. Una reciente modificación del segundo arreglo Figura 2.12 (B) usa dos electrodos idénticos los cuales tienen su potencial separado por una pequeña cantidad de corriente, esto tiene un número de efectos interesantes: en general, los registros temporales de una determinada señal se pueden clasificar atendiendo a criterios de aleatoriedad surgiendo así dos tipos de procesos [28].



- a) Deterministas. Estos procesos son aquellos en los que puede establecerse una relación causa-efecto. Estos procesos pueden ser descritos por una función del tiempo. A su vez, de acuerdo con las características de dicha función, los procesos deterministas pueden ser periódicos o no periódicos [28].

- b) No deterministas (aleatorios o estocásticos). En estos procesos no puede establecerse una relación causa-efecto debido al elevado número de parámetros que influyen en los mismos. Por esa razón, dichos procesos no pueden ser descritos por una función de tiempo. La evolución de las variables características de estos procesos se describe por funciones de densidad de probabilidad o de distribución. Los procesos no deterministas se clasifican en:

- c) Estacionarios. Estos procesos son aquellos en los que las características de la señal no varían con el tiempo [28].

- d) Transitorios. La característica de la señal varía con el tiempo [28].

Las señales de ruido electroquímico son registros temporales. De acuerdo con lo anterior, el carácter aleatorio o determinista de los registros temporales de ruido electroquímico vendrá condicionado por la posibilidad o no de establecer una relación entre los distintos parámetros que gobiernan el proceso de corrosión que se esté estudiando [28].



En consecuencia, a pesar de conocer el mecanismo de este proceso de corrosión y las causas que lo producen, resulta imposible en la práctica abordar su estudio desde un punto de vista determinista, por lo que es necesario recurrir a consideraciones de aleatoriedad para poder llevar a cabo su análisis [28].

En consecuencia, al igual que en el caso anterior, tampoco es posible llevar a cabo una predicción determinista de la forma de la señal de ruido electroquímico [28].

Una situación semejante se produce en los restantes tipos de procesos de corrosión, y aunque pareciera evidente el carácter determinístico del ruido electroquímico, hay que aceptar que presenta un comportamiento no determinístico por lo cual se recomienda emplear un tipo de análisis estadístico para la interpretación de los resultados [28].

Cabe hacer notar que, a diferencia de las técnicas electroquímicas usuales, el ruido electroquímico es una técnica que no perturba el sistema, es decir, que no aplica ningún tipo de señal; además permite obtener información acerca de la dinámica de la reacción, o sea de cambios en la velocidad de corrosión; siendo posible la identificación del tipo de corrosión ya sea: uniforme o localizada. Estos son motivos por los cuales se tiene sumo interés en aplicar esta técnica [29,30].

2.16 Nanoindentación

La técnica de nanoindentación consiste simplemente en una prueba de indentación cuya escala de longitud de la penetración de indentación es medida en nanómetros (10^{-9}); caso contrario a los ensayos de dureza convencionales donde las escalas se dan en milímetros (10^{-3}) y en varios casos micras (10^{-6}). Otra característica que se aprecia en esta técnica es la medición indirecta de la zona de contacto, que es el área de contacto entre el indentador y la muestra. La impresión residual por



esta técnica es del tamaño del orden de micras y/o demasiados pequeños para ser medidos directamente. El área de contacto se determina mediante la profundidad de la indentación del indentador en la superficie del espécimen. Y, con la geometría del penetrador se mide de manera indirecta la zona de contacto [31].

Los datos experimentales de carga del indentador y la profundidad de penetración dan una medida indirecta de la zona de contacto a plena carga, de los cuales se puede estimar la presión media de contacto, y por lo tanto, la dureza. Debido a la caracterización mecánica de películas delgadas y materiales con pocos volúmenes, en la actualidad se utilizan las pruebas de indentación. El procedimiento de prueba con penetradores piramidales implica una secuencia de carga y descarga elástoplástico. Las fuerzas que involucra la prueba están en un rango de mili-newton (10^{-3} N) y se mide en una resolución de unos nano-newtons (10^{-9} N). Las profundidades de penetración son del orden de micras con una resolución de menos de un nanómetro (10^{-9} m). Además, cabe mencionar que por medio de esta técnica se determina el módulo de elasticidad, exponente de endurecimiento por deformación, tenacidad a la fractura (en caso de los materiales frágiles), y propiedades viscoelásticas [31].

La profundidad máxima de penetración para una carga en particular, junto con la pendiente de la curva de descarga al punto en la carga máxima, conduce a una medida de dureza y módulo de elasticidad del material de muestra [31].

En términos de contacto elástico, en los penetradores piramidales Berkovich de tres lados se aplica directamente las ecuaciones de Hertz. Para los cuales el área de contacto se encuentra en las dimensiones del perímetro de contacto (punta del indentador) [31].

El indentador Berkovich posee un ángulo de cara de 65.27° , el radio de punta para un nuevo indentador oscila alrededor de 50-100 nm y con el uso aumenta aproximadamente 200 nm. El área proyectada para este penetrador piramidal es:



$$A = \pi h_p^2 \tan^2 \alpha$$

Donde h_p , es la profundidad de penetración medida desde el borde del círculo o área de contacto que es $A = 24.5h^2$ En la Figura 2.13 se observan los parámetros de indentadores Berkovich [31].

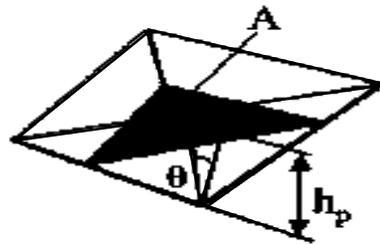


Figura 2.13 Parámetros de indentación para penetradores Berkovich [31].

El objetivo principal de la prueba es determinar el módulo de elasticidad y la dureza del material de los datos experimentales de la carga del indentador y la profundidad de penetración. La Figura 2.14 describe una curva carga-penetración obtenida con base en el ensayo donde se presentan diferentes zonas en la curva: A) es el límite elástico que al dejar de aplicar la carga, el material regresaría a su forma inicial sin presentar deformación, B) representa la zona elastoplástica donde podrían presentarse varios cambios de acuerdo al material, esto dependerá de su homogeneidad, C) es el punto de máxima carga aplicada y D) en esa curva es donde se aplica el método de Oliver y Pharr, que al dejar de aplicar la carga si el material fuese elástico recuperaría su forma original [31].

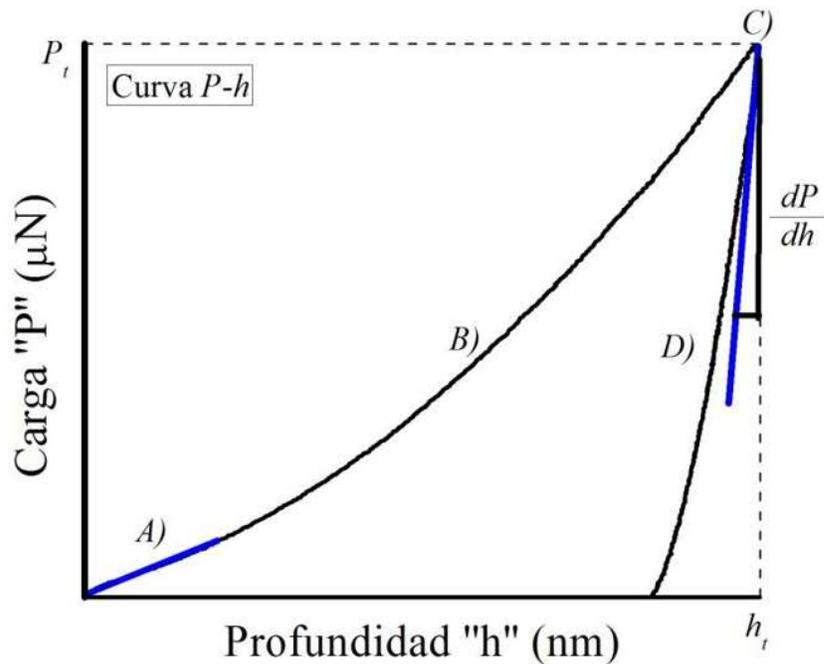


Figura 2.14 Curva carga-desplazamiento para un sólido elástico [31].

2.17 Discusión del estado del arte

Verduzco y colaboradores [7] investigaron uniones con un acero inoxidable AISI 316L usando como elemento de unión una cinta amorfa de composición $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_8\text{P}_{10}\text{B}_7$ a temperaturas de 900 y 1000°C a tiempos de permanencia de 5, 10, 15, 20 y 40 minutos, se realizó caracterización microestructural y pruebas electroquímicas de corrosión en NaCl en cada una de las uniones. En cuanto a la temperatura de fusión de la cinta se determinó un análisis térmico diferencial obteniendo el punto de fusión de la misma de 1571°C. Las uniones las llevaron a cabo en un horno de resistencias con atmosfera de gas Ar y estas las realizaron mediante el mecanismo de unión por difusión. De acuerdo a sus resultados las uniones con tiempos de permanencia a 40 minutos no muestran porosidades en las zonas de reacción y presentaron una mejora en la calidad de las uniones a 900°C a partir de periodos de 20 minutos de permanencia. Estas uniones



presentaron en las interfaces una cantidad mínima de porosidad, para las muestras a 40 minutos desapareció totalmente la porosidad, incluso la presencia de partículas precipita la zona de unión reflejándoles una aceptable resistencia a la corrosión localizada en electrolitos no agresivos. Por lo tanto el estudio de microscopia electrónica de barrido les reveló las partículas de formas irregulares y otras fases formadas en la zona intermedia de las uniones. La presencia de fases en las muestras unidas a 1000°C les mostró una disolución preferencial en la zona de unión durante los ensayos de polarización potenciodinámica en una solución NaCl.

Srinivasan y colaboradores [32] realizaron uniones al vacío por soldadura en fase líquida, soldadura fuerte (*brazing* por su traducción en inglés) con Inconel 600/AISI 316L usando como elemento de unión BNi₂. Estos autores discutieron la optimización de las condiciones de soldadura al vacío a alta temperatura para la unión, así como los resultados de la evaluación de estas juntas soldadas y sometidas a ciclos térmicos para simular sus condiciones de operación de temperatura elevada. En la investigación partieron de un cable triaxial helicoidal revestido de acero inoxidable AISI 316L. Los núcleos internos del alambre de acero inoxidable AISI 316L, los depositan con hasta un 97% de óxido de magnesio puro antes de las uniones por *brazing*, posteriormente el arreglo lo cortaron en especímenes pequeños y fue tratado térmicamente a 1273 K, para estudiar los efectos del tratamiento térmico sobre el núcleo de alambre de cobre. Por calorimetría diferencial se determinó que el punto de fusión del cable era de 1357 K. La caracterización microestructural en la zona transversal de las uniones soldadas confirmó que se consigue una buena soldabilidad con los parámetros utilizados por *brazing*. En la Figura 2.15 (a), (b) y (c) se muestran las juntas soldadas entre Inconel 600 y acero inoxidable AISI 316L estas revelan una difusión completa con el interior del acero inoxidable AISI 316L con el Inconel 600 en las cuales observaron dos poros muy pequeños aislados, que no afectaron ya que éstos se aislaron. Concluyeron que mediante la técnica de soldadura *brazing* a alta temperatura pueden lograrse uniones de un acero inoxidable AISI 316L con un Inconel 600.

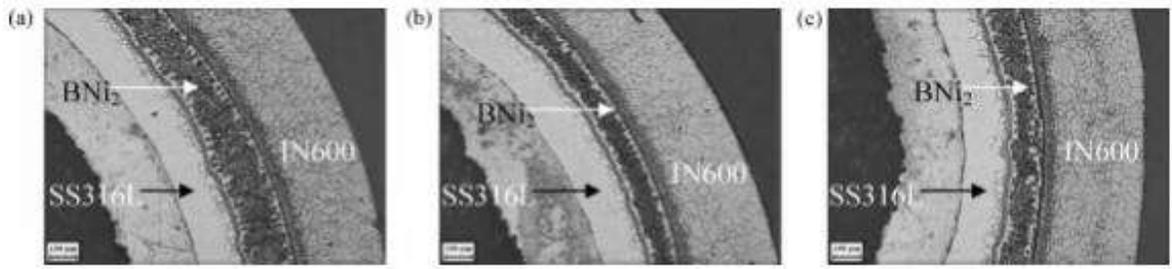


Figura 2.15 Metalografía de la sección transversal de las juntas soldadas entre Inconel 600 y acero inoxidable 316L del cable triaxial en: (a) unión; (b) después de la prueba de tracción de una junta asfáltica; (c) después de la prueba de tracción de la junta termocíclica [32].

Xiaowei Wu y colaboradores [33] reportan el efecto del tiempo y temperatura de trabajo en una junta de unión de súper aleaciones base Ni Inconel 718 a un Inconel X-750, empleando como elemento de unión una aleación amorfa Ni-7Cr-3Fe-3.2B-4.5Si de 1100 a 1150°C en un tiempo de 0 a 300 segundos, las uniones se llevaron a cabo en un horno de inducción. Encontraron condiciones de mojado con el material base, sin embargo, a tiempos de permanencia cortos existe formación de fase eutéctica e intermetálicos duros y frágiles en la línea de unión. Con el fin de mantener una matriz dúctil y evitar precipitación de intermetálicos, se incrementó la temperatura de soldadura y el tiempo de permanencia, lo que permitió eliminar los compuestos intermetálicos formados, mejorando las propiedades mecánicas de la junta de unión en la Figura 2.16 (a) y (b) donde muestran las micrografías unidas por *brazing* de las interfaces en las uniones Inconel 718/ Inconel X-750 en la cual se observa buena difusión entre la intercapa sin porosidad en la línea central de la unión. La microestructura presenta una solución sólida eutéctica base Ni. Al aumentar el tiempo y la temperatura de permanencia la solución sólida eutéctica se disolvió pero al unir a temperatura de 1373K a un tiempo de cero segundos, gran porcentaje de fases eutécticas permanecen en el centro de la unión incluso en tiempos cortos de 300 segundos persistiendo esas fases duras en la unión, el elemento B también está presente en la unión, al aumentar la temperatura a 1423K éstas fases eutécticas no se disuelven; el B se difunde sobre la línea de unión formando boruros intermetálicos en el límite del grano. Estas fases, cuando se encuentra en



grandes cantidades, son perjudiciales para la resistencia a la corrosión puesto que la solubilidad de B es muy baja en el metal y en la aleación.

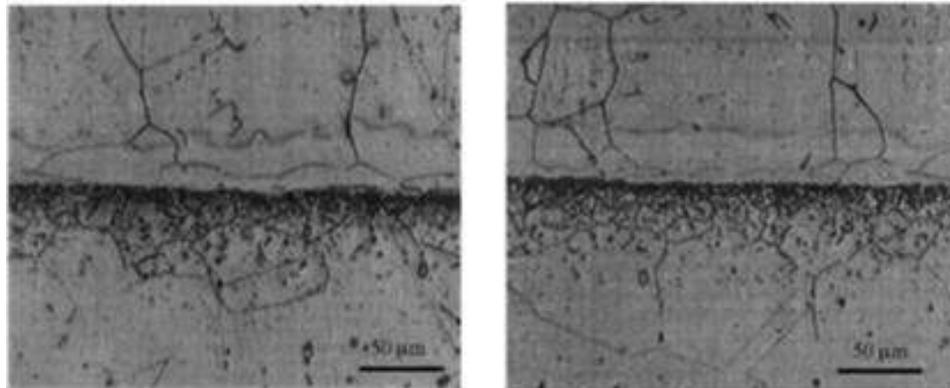


Figura 2.16 (a) Microestructura de la unión por *brazing* a 1423 K por 0 segundos, (b) 1473 K por 300 segundos [33].

He y colaboradores [34] realizaron uniones con un material intermetálico avanzado TiAl con una aleación CrMo₃₅ por inducción usando el método de unión *brazing* y como elemento de unión la aleación Ag₅₄-Cu₂₇-Ni₁-Li_{0.5} con un espesor de 50 μm a 850°C y 910°C con tiempo de permanencia de 1 a 10 minutos. Realizaron cortes en especímenes cilíndricos de 10mm \times 30mm de largo. La soldadura *brazing* por inducción tiene ciclos térmicos más rápidos generando menos daño a la aleación, puesto que a alta temperatura puede acelerar significativamente la evolución microestructural de la unión. Las uniones se llevaron a cabo en atmósfera controlada con gas Ar, la velocidad de calentamiento a 2000°C/minutos durante todo el experimento. Todos los especímenes fueron precalentados a 600°C con tiempo de permanencia de 2 minutos antes de someterse a la temperatura *brazing* ya establecida. Posteriormente, las muestras se prepararon metalográficamente y se analizaron por SEM por su parte la Figura 2.17 muestra la microestructura de la zona de reacción en la superficie de la unión por *brazing* a temperatura de 900°C a tiempo de 1 minuto, observándose entre TiAl/CrMo₃₅ una interfase con intermetálicos, la



cual se divide en regiones A-B-C-D-E-F, representando la zona de reacción. Por lo tanto, concluyen que los constituyentes de la zona de reacción A son compuestos intermetálicos frágiles que son llamados AlCuTi, en la capa B observaron intermetálicos frágiles llamados AlCu₂Ti, en la región C fue difícil determinar componente que define esta región, por lo cual solo se dirá que es rica en fase Cu y las regiones D, E y F contienen principalmente Al, Ti, Cu, Ni y Fe.

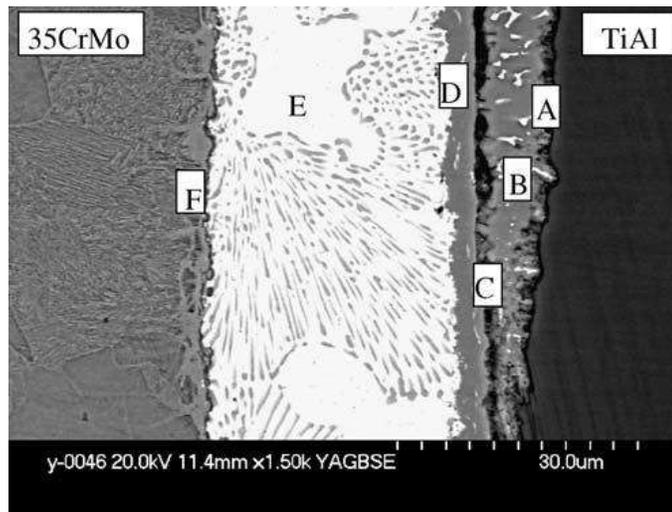


Figura 2.17 Microestructura de la zona de reacción por *brazing* sobre la superficie a temperatura de 900 °C por tiempo de 1 minuto [34].

Wen y colaboradores [5] realizaron uniones exitosas con un vidrio metálico en bulto de composición $Zr_{55}Cu_{30}Ni_{15}Al_{10}$ con materiales base Cu y Al llevaron a cabo varias uniones a temperaturas de 410°C, 430°C y 440°C con tiempos de permanencia de 30, 50 y 70 minutos a presiones de 70 y 90MPa, usando método de unión por difusión, los especímenes del vidrio metálico en bulto fueron cortados en dimensiones de 4 x 4 x 1.2mm³, el enfriamiento de las muestras lo realizaron dentro del horno. En la Figura 2.18 (a), (b) se muestra el esquema de la cámara de vacío del horno y (b) muestra los parámetros experimentales.

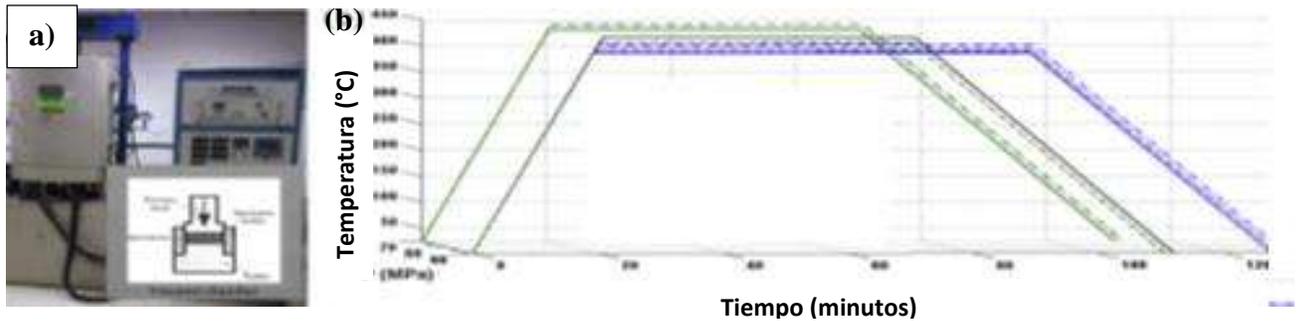


Figura 2.18 (a) esquema de la cámara de vacío del horno y (b) parámetros experimentales [5].

La unión compuesta por BMG /Al /Cu /Al /BMG (BMG por sus siglas en inglés, vidrio metálico en bulto) fue cortada en secciones para examinar su microestructura por SEM, y los perfiles de concentración, las interfaces se midieron por EDS. En cuanto al tratamiento de recocido a temperaturas de 450°C, se encuentra un pico exotérmico en la curva de flujo de calor a 60 minutos, estos resultados muestran que a temperatura de 410°C la intercapa amorfa en bulto usada como elemento de unión mantienen el estado amorfo durante al menos 120 minutos, cuando la temperatura aumenta de 430 a 440°C, los especímenes se mantienen amorfos después de 90 minutos. Sin embargo, si el recocido aumenta a 450°C, ocurre la cristalización en el espécimen cuando se mantienen durante 60 minutos. Como sabemos, la alta temperatura dará lugar a una capacidad de difusión atómica fuerte durante el proceso y el exceso de calor hará que ocurra la cristalización en BMG durante el proceso de unión. La dureza del BMG fue de 2160 MPa, en la unión fue de 663 MPa. Los cambios de concentración de los elementos Zr, Cu, Ni y Al a través de las interfaces tienen afinidad química, por lo cual se tuvo buena difusión entre los elementos químicos que se muestran en la Figura 2.19 (b) y (c).

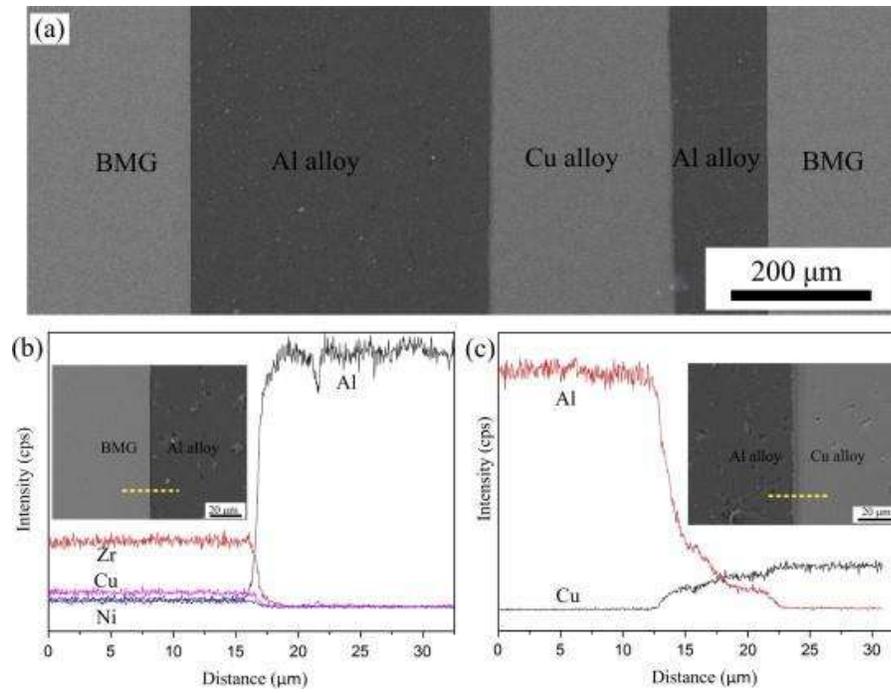


Figura 2.19 Intercapa difusa de BMG/Al/Cu (a) y (b) análisis químico lineal [5].

Lemus y colaboradores [35] estudiaron la microestructura de la capa intermedia formada después de la autoadhesión de acero inoxidable AISI 304, utilizando una cinta metálica amorfa comercial como elemento de unión y su efecto sobre la resistencia a la cizalladura y a la corrosión en la zona interfase, en la cual se utilizaron diferentes tiempos de unión y temperaturas variando de 25 a 90 minutos a 800°C, 900°C y 1000°C. La Figura 2.20 muestra la sección transversal de las uniones AISI 304/interfase a 900°C el inciso (a) 25 minutos y (b) 30 minutos. En todos los casos, las uniones desarrollaron una zona de reacción homogénea sin porosidades o grietas. Sin embargo, es evidente la interacción entre los elementos del acero y los de la cinta de vidrio metálica. En la Figura 2.20 (c) a temperatura de unión de 1000°C, se formaron diferentes fases en la zona de unión, caracterizadas como zonas oscuras en formas alargadas. Estos posibles intermetálicos pueden ser partículas precipitadas de Cr y Ni, relacionadas a las altas concentraciones de estos elementos en ambos materiales, además de las elevadas temperaturas de unión. El proceso de unión indujo una interdifusión de elementos de aleación del acero a la cinta



amorfa ($\text{Ni}_{76.5}\text{Fe}_{4.2}\text{Cr}_{13}\text{Si}_{4.5}$), generando así formaciones de intermetálicos y segundas fases en la zona interfase, usando SEM por EDS, se caracterizó esta muestra unida a 900°C durante 30 minutos, observándose en la Figura 2.21 (a) y (b) el análisis químico puntual en el cual están presentes los elementos Fe, Cr, Ni, Si y Mn. Por su parte los ensayos electroquímicos en solución de NaCl al 3.5% en peso, presentaron corrosión por picadura a temperatura ambiente bajo condición de potencial de circuito abierto en forma de disolución preferencial. En cuanto a las pruebas de corrosión para el acero inoxidable presentó susceptibilidad a la corrosión intergranular en la zona de unión, ellos relacionaron la corrosión intergranular con la cantidad de carburos de Cr en los límites de grano como consecuencia del tratamiento térmico a 900°C .

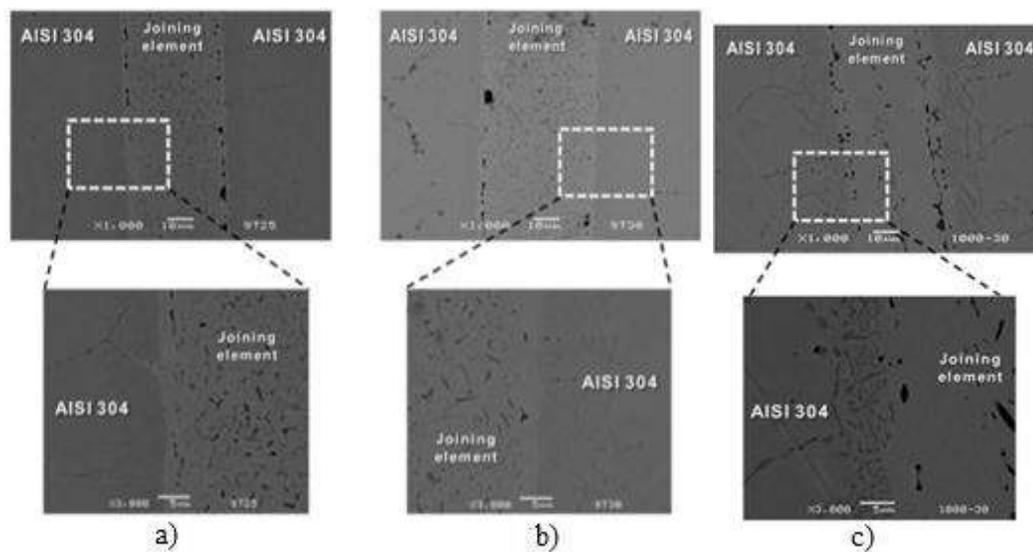


Figura 2.20 Secciones transversales de muestras unidas a 900°C para (a) 25, (b) 30 y (c) 100 minutos [35].

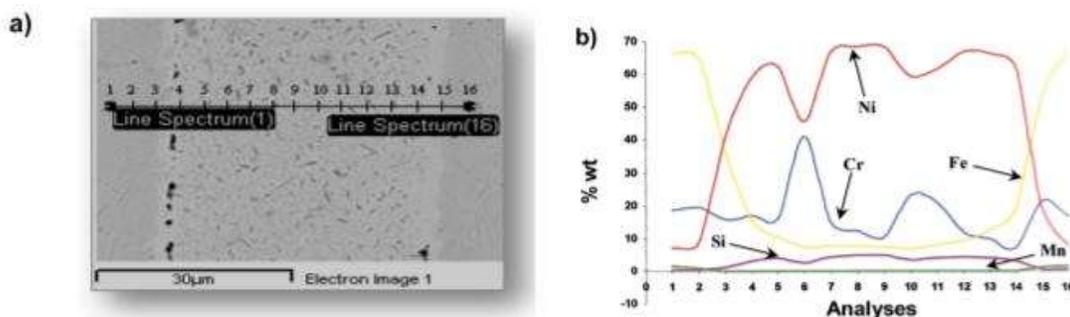


Figura 2.21 Análisis químico puntual por EDS del AISI 304/cinta amorfa/AISI 304 para una muestra unida a 900°C durante 30 minutos; (a) imagen SEM y (b) espectros de análisis [35].

Hoseinieh y colaboradores [36] evaluaron la corrosión bajo depósito en ambientes marinos utilizando los análisis combinados por electroquímica, impedancia y ruido electroquímico por espectros de Hilbert. Se estudiaron dos electrodos diferentes AISI 316L y un acero ST-10 cubiertos por depósito calcáreo y expuestos en una solución de NaCl al 3% en peso, empleando el método de medición de Hilbert, junto con observaciones microscópicas también utilizaron placas de acero ST-10 y acero inoxidable (stainles steel por sus siglas en inglés, SS) como electrodo de trabajo. Cada muestra se limpió en un baño ultrasónico de etanol durante 3 minutos y se decapó mediante el uso de 18% en peso de HCl durante 30 segundos. Las superficies de cada muestra se prepararon metalográficamente y dejando aproximadamente 1 cm² de área expuesta al electrolito. Las mediciones electroquímicas las realizaron usando un potencióstato galvanostato AUTOLAB PGSTAT302N en una configuración de tres electrodos; utilizaron electrodos de platino, un electrodo de calomel saturado y un electrodo de trabajo, como electrodos de referencia, respectivamente. En todos los experimentos electroquímicos, encontraron descomposición instantánea de frecuencia de tránsitos en las señales de ruido electroquímico la Figura 2.22 muestra las gráficas de resistencia al ruido espectral de los depósitos formados sobre el acero inoxidable AISI 316L en solución de NaCl al 3% en peso. El cual revelo cambios en el proceso de corrosión a lo largo del tiempo para ambos electrodos incluyendo dos etapas diferentes: el inicio de la formación de fosas seguido de un gran proceso de escala temporal en términos de comportamiento pasivo/activo de los sustratos, estas etapas se identificaron mediante el análisis



de las señales (EN electrochemistry noise por sus siglas en inglés, ruido electroquímico), junto con la investigación de las micrográficas de la superficie dañada. Estos, datos electroquímicos obtenidos se correlacionaron con la morfología de la superficie física examinadas en las muestras por (MEB microscopía electrónica de barrido, por sus siglas en inglés). En la Figura 2.23 se observó visualmente que, la corrosión por picaduras a través del ataque localizado ocurrió inmediatamente después de la inmersión. Estas picaduras cambian a hendiduras al volverse más amplias con el aumento de los tiempos de exposición.

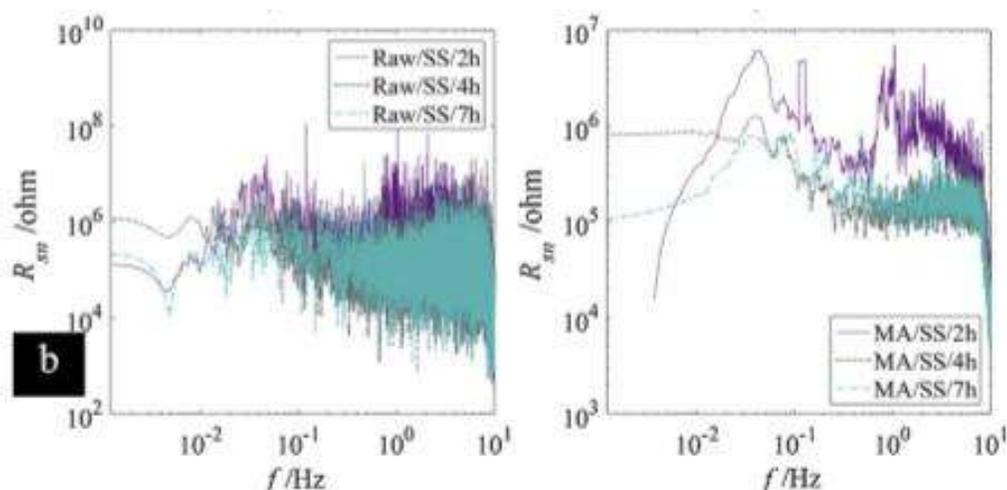


Figura 2.22 La resistencia espectral al ruido del electrodo AISI 316L después de diferentes tiempos de exposición en una solución de NaCl al 3% en peso [36].

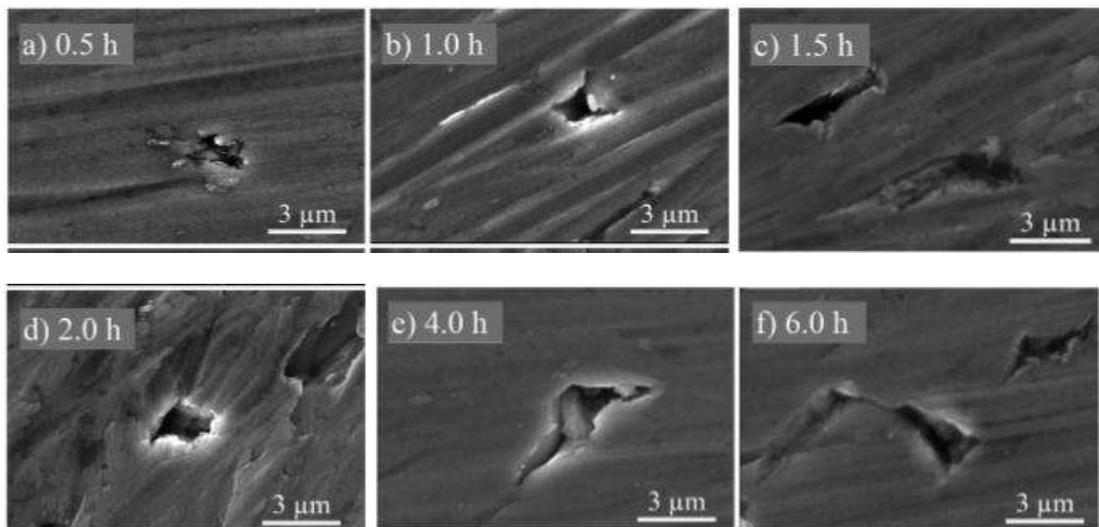


Figura 2.23 Micrografías SEM del electrodo AISI 316L después de diferentes tiempos de exposición en una solución de NaCl al 3% en peso [36].

Homborg y colaboradores [37] investigaron la combinación de análisis de formas transitorias, de los espectros y tiempo-frecuencia obtenidos por prueba electroquímica de ruido (EN), para AISI 304, acero al carbono y AA2024-T3, examinaron en detalle mediante la introducción de análisis de tránsito a través de espectros de Hilbert para la identificación de la corrosión localizada. Los tránsitos en señales de ruido electroquímico (EN) están asociados con la corrosión localizada típicamente que contienen información de frecuencia en el tiempo. Por lo tanto, estudiaron estos tránsitos utilizando procedimientos de análisis con alta capacidad de intensidad en el tiempo y frecuencias simultáneamente. Las mediciones de ruido electroquímico las realizaron en una configuración clásica de circuito abierto con dos electrodos de trabajo y un electrodo de referencia. Las superficies de los electrodos de trabajo las prepararon metalográficamente. Posteriormente, los electrodos de trabajo se mantuvieron en un ambiente seco a 20°C durante un día, llevándose a cabo bajo condiciones aireadas, usaron un electrodo de referencia de KCl. Para el acero inoxidable AISI 304, acero al carbono y AA2024-T encontraron la presencia de múltiples tránsitos de dirección opuesta a la corriente en la señal (EN), esto se observa en la Figura 2.24 muestra una ampliación de los tránsitos de estas señales, después de un procedimiento de identificación transitoria. Ellos concluyen que, en el dominio del tiempo, el



“CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR RUIDO
EN UNIÓN DE ACERO INOXIDABLE
AISI 316L CON INCONEL 600
CON CINTA METÁLICA VÍTREA BASE Fe/Ni”



análisis de la forma transitoria puede usarse como un primer paso global de identificación de la corrosión con respecto a su cinética de transferencia de carga, antes de un análisis de datos adicional. Es una técnica adecuada para permitir la diferenciación de procesos de corrosión en un sentido amplio, sin la necesidad de herramientas de análisis de datos más sofisticadas.

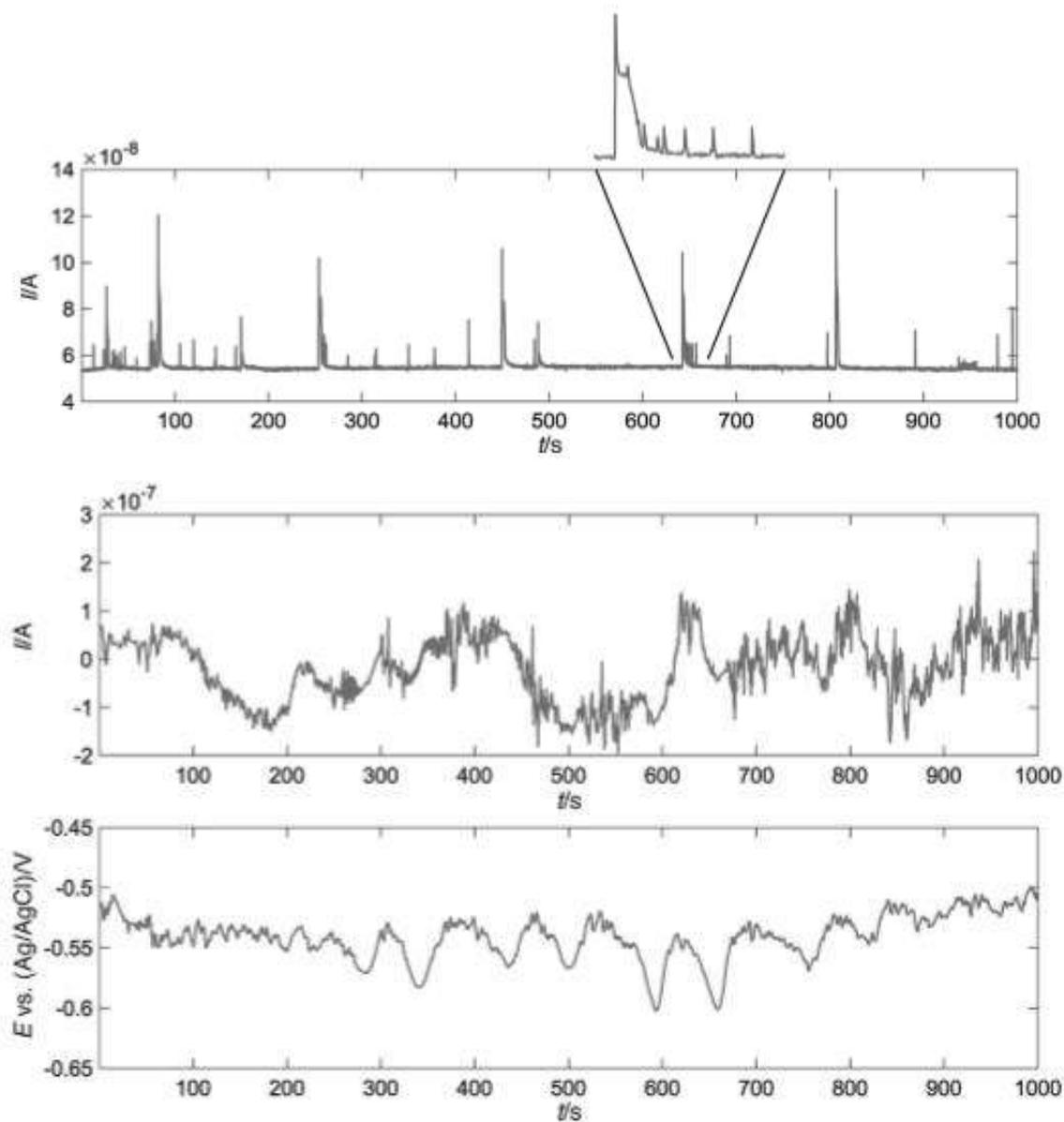


Figura 2.24 EN señal de tiempo por corrosión en picadura de (a) acero al carbono (b) AA2024 debido a MIC después de 13 días de inmersión para una duración de 1000 segundos [37].



Cao y colaboradores [38] investigaron un sistema ternario Fe-Cr-Ni a 700, 800, 900 y 1200°C comparando las mediciones experimentales actuales con simulaciones Thermo-Calc, en las cuales realizaron dos arreglos múltiples de difusión Fe-Cr-Ni-Co-Mo de geometría idéntica, como se muestra en la Figura 2.25 (a), (b) y (c), ensamblaron piezas de metal puro de Fe 99.8%, Co 99.9%, Cr 99.9% y Mo 99.95% en peso, las colocaron juntas en un cilindro de Ni puro 99.9% de 19 × 25 mm de largo y la altura de 38 mm del eje cilíndrico. Las dimensiones de los arreglos múltiples de difusión se muestran en la Figura 2.25 (d). Cada difusión múltiple empleó dos barras de Mo y una barra de Cr de 6.3 x 6.3 x 38 mm, así como una placa de Fe, dos placas de Co y una placa de Cr con dimensiones de 9.5 x 6.3 x 38 mm. Todas las piezas de metal puro fueron cortadas y colocadas en dos placas de Ni en la parte superior, con las piezas de metal puro de cada elemento en el interior y aplicaron el proceso de soldadura por haz de electrones. El prensado isostático en caliente se realizó a 1200°C durante 8 horas bajo presión de Ar de 207 MPa para conseguir buenos contactos interfaciales entre las piezas metálicas.

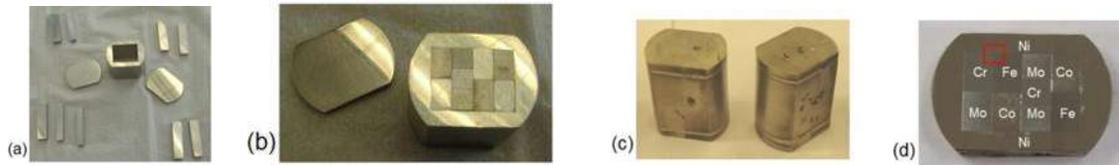


Figura 2.25 Fabricación múltiple de difusión; (a) componentes antes del ensamblaje; (b) piezas metálicas juntas; (c) muestras después de la soldadura, pero antes del tratamiento térmico; (d) trozo de muestra cortado con EDM paralelo a la tapa de Ni después del tratamiento térmico [38].

Experimentalmente para la muestra número uno de múltiple difusión de un solo recubrimiento tratada térmicamente durante 500 horas 1200°C enfriada hasta temperatura ambiente resultaron fases estables en el sistema ternario Fe-Cr-Ni las cuales son α y γ que coexisten en un amplio rango de composición mostrada en la Figura 2.26 está es una imagen SEM del área de la difusión del Fe-Cr-Ni. La interfase que separa las dos fases α y γ , del contraste entre Cr y Fe se debe al pronunciado gradiente de composición cerca de Cr puro en lugar de una transición de fase. Esta micrografía la realizaron a través de la interfase γ/α para obtener perfiles de composición.



Obsérvese que no se presentan precipitados, indicando que el enfriamiento con agua permite que las fases γ/α de alta temperatura sean retenidas a temperatura ambiente sin descomposición.

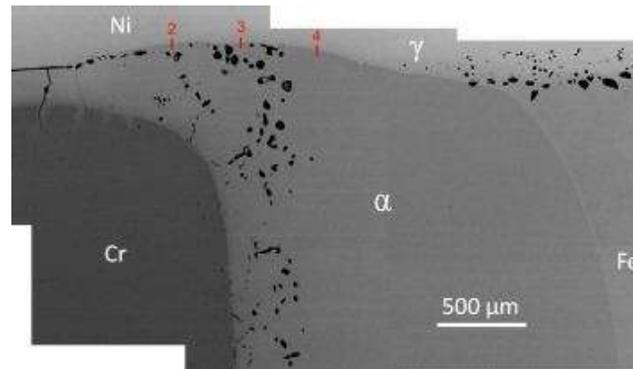


Figura 2.26 SEM muestra las fases γ/α y su interfase de composición ternaria Fe-Cr-Ni en la unión por difusión a 1200°C durante 500 horas [38].

De acuerdo a Lashgari y colaboradores [39] investigaron el efecto del tratamiento térmico y la carga cíclica sobre el comportamiento de nanoindentación de la aleación amorfa $\text{Fe}_{80.75}\text{Si}_8\text{B}_{11.25}$ fabricado por el método de hilado por fusión. La naturaleza amorfa del espécimen se examinó usando espectroscopia de alta resolución, microscopia electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). Pulieron las superficies de la muestra hasta un grano final de 0.04μ . Llevaron a cabo la prueba de nanoindentación utilizando un instrumento Tribo Indenter (Hysitron Inc.) a temperatura ambiente, empleando una punta Berkovich pirámideal a carga de $8\mu\text{N}$ realizando múltiples experimentos de carga-descarga, para las pruebas experimentales obtuvieron curvas de carga-desplazamiento de las muestras amorfas tratadas térmicamente, obtuvieron así resultados de nanodureza y módulo de elasticidad, que se representan gráficamente en la Figura 2.27 (a) y (b). En las curvas carga-penetración observaron eventos de pop-in (carga repentina durante la carga de un indentador), mencionan que los pop-in están asociados con la actividad de las bandas de cizallamiento debajo del indentador, especifican que la aparición del primer desplazamiento pop-in podría estar relacionado con el punto de rendición del material, sin embargo, es difícil determinar la primera dispersión de desplazamiento en la curva, ya que podría ocurrir debido al error instrumental y/o rugosidad de la superficie en la etapa inicial del proceso de carga. Para las



diferentes muestras tratadas por recocido encontraron diferentes comportamientos, como disminución de la profundidad máxima de la indentación de $178,58 \pm 1,92$ nm en la cinta amorfa a $159,45 \pm 1,16$ nm en la muestra recocida a 500°C por tiempo de permanencia a 1 hora aumentó la pendiente de la porción de descarga de la curva Ph, indicando mayor rigidez.

En cuanto al tratamiento térmico de recocido para la cinta amorfa $\text{Fe}_{80.75}\text{Si}_8\text{B}_{11.25}$ mencionan que los elementos Si y B podría fortalecer la aleación en las primeras etapas de recocido, pero el tiempo de recocido prolongado genera precipitación de compuestos tales como Fe_2B y/o Fe_{23}B_6 de acuerdo al patrón de difracción XRD, que son extremadamente frágiles y puede proporcionar una interfase débil que fomenta la nucleación y propagación de grietas.

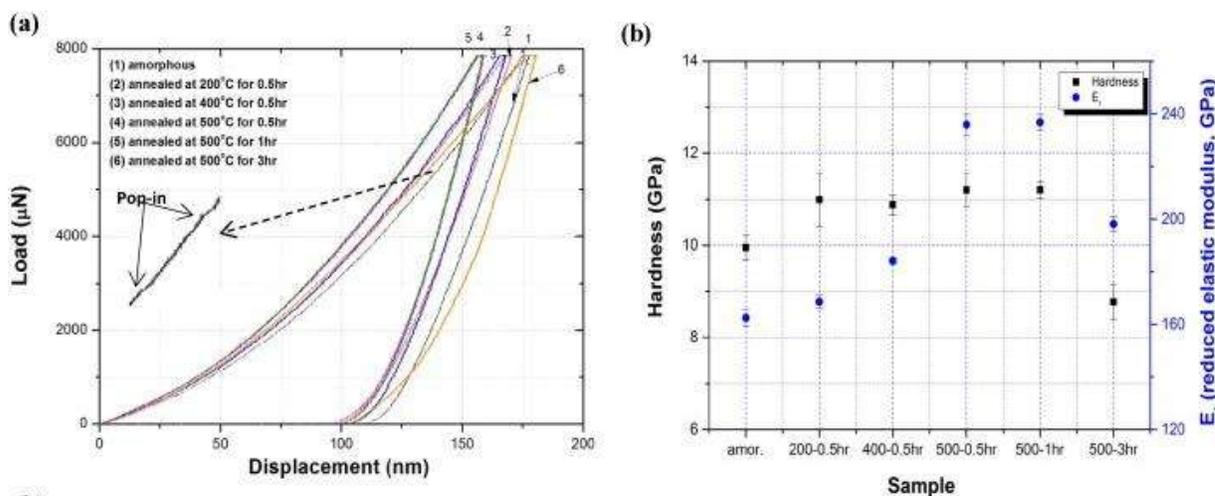


Figura 2.27 (a) y (b) Curvas de carga-desplazamiento de las muestras amorfas tratadas térmicamente y los resultados de dureza y módulo de elasticidad, gráficamente [39].



CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTA

En este capítulo se describe inicialmente la metodología en la cual se presentan las seis diferentes etapas durante la experimentación de la presente investigación.

3.1 Metodología

El desarrollo experimental en este trabajo de investigación se llevó a cabo en cinco etapas que se muestran en el siguiente diagrama en la Figura 3.1, se desglosa la ruta experimental seguida para la obtención de uniones con cintas vítreas base Fe y/o Ni.

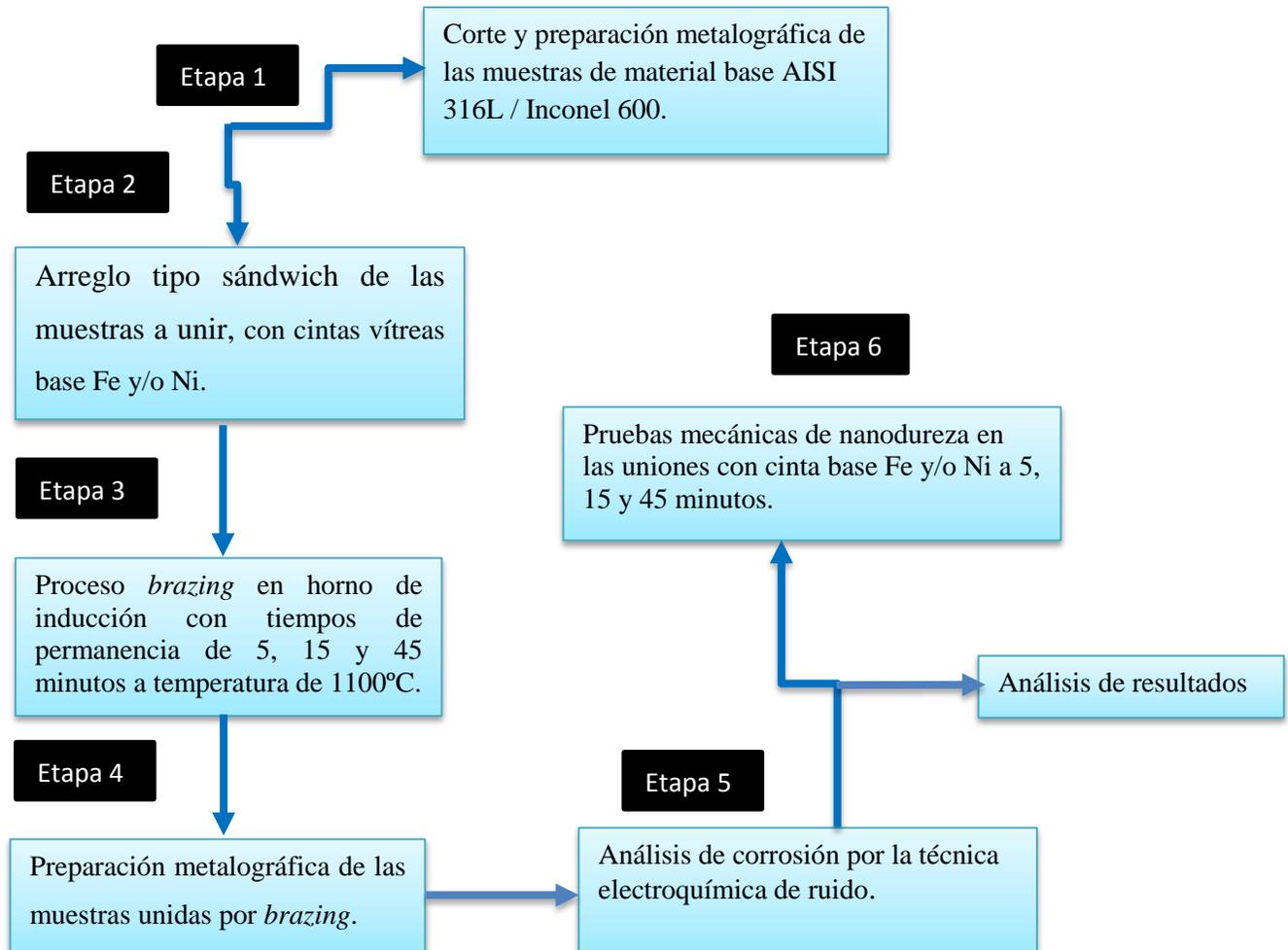


Figura 3.1 Etapas del desarrollo experimental.



3.1.1 Etapa 1 : Corte y preparación metalográfica de las muestras base AISI 316L / Inconel 600

Los materiales utilizados en el presente trabajo fueron: acero inoxidable 316L/Inconel 600 y dos cintas metálicas vítreas con diferente composición química. Algunas características químicas de los materiales de inicio se muestran a continuación en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Características químicas de los materiales base de inicio.

Material	% atómico									
	Fe	Cr	Ni	Mo	Cu	C	S	P	B	Si
Cinta base Fe	60	8	12	--	--	--	--	13	7	--
Cinta base Ni	4	12	76.5	--	--	--	--	--	3	4.5
% en peso										
316L	---	16-18	10-14	2-3	--	0.03	--	--	--	--
Inconel 600	8.6	14-10	72	---	0.5	0.15	0.05	--	--	0.5

3.1.1.2 Rectificación y preparación de materiales base

Inicialmente, se partió de una placa de acero inoxidable AISI 316L/Inconel 600 se cortaron 16 muestras de cada uno de los materiales en dimensiones de 10 mm de largo por 5 mm de ancho por 3 mm de espesor, después de los cortes se rectificaron de sus caras en una rectificadora ESG-3818 para obtener superficies con mayor área de contacto, promoviendo así mojado durante el proceso de unión y se prepararon las caras por desbaste con diversas lijas de carburo de silicio: 80, 120, 200, 600, 800, 1200 y 2400. El pulido a espejo se llevó a cabo sobre paños microcloth y empleando pasta de diamante de 3 μm , 1 μm , 0.5 μm y alcohol etílico para eliminar residuos de pulido. Finalmente, se limpiaron con algodón y se secaron con aire caliente. Se realizó un análisis térmico diferencial (DTA) para comprobar la temperatura de fusión de cada material base y establecer la temperatura de unión brazing.



3.1.2 Etapa 2: Fabricación de dados de grafito y arreglo de las muestras a unir AISI 316L/cinta/Inconel 600

Se fabricaron 8 dados, partiendo de una barra de grafito solida de GSP-250 de 4.5 cm diámetro x 50 cm de largo usando una fresadora FANAMHER y un torno SN-50B, finalmente se recubrieron con una capa de nitruro de boro (BN) en polvo de 99.9% de pureza. El polvo de BN evitó la contaminación de las piezas durante el proceso de unión.

Posterior se realizó el ensamble tipo sándwich se colocaron las cintas vítreas sobre la superficie de los materiales base AISI 316L/INCONEL 600 perfectamente pulida, esto para obtener un mojado de las cintas sobre la superficie del material base. Las cintas metálicas base Fe y base Ni, ambas de 40 μm de espesor y 3mm de ancho, solo se lavaron y se desengrasaron con acetona durante 10 minutos y, finalmente, fueron secadas con aire caliente. Posteriormente se prepararon los ensambles tipo sándwich, colocando una segunda muestra sobre la cinta que previamente se había colocado sobre la primera muestra del inoxidable AISI 316L Figura 3.2.



Figura 3.2 Dados de grafito y arreglo de las muestras a unir AISI 316L/cinta/Inconel 600

3.1.3 Etapa 3: Proceso brazing en horno de inducción

Los arreglos tipo sándwich se introdujeron en un horno de inducción. El calentamiento por inducción producido por una bobina de cobre refrigerada por agua, recibió hasta 15 kW de potencia. La potencia fue suministrada con una fuente de poder genérica. La bobina se colocó alrededor del dado de grafito para inducir el aporte calórico hacia la muestra a unir. Se midió la temperatura y tiempo de permanencia mediante el uso de un termopar infrarrojo digital y software (Termoflu) para monitorear el calentamiento hasta llegar a 1100°C durante 5, 15 y 45 minutos Figura 3.3 (a), (b), (c) y (d)

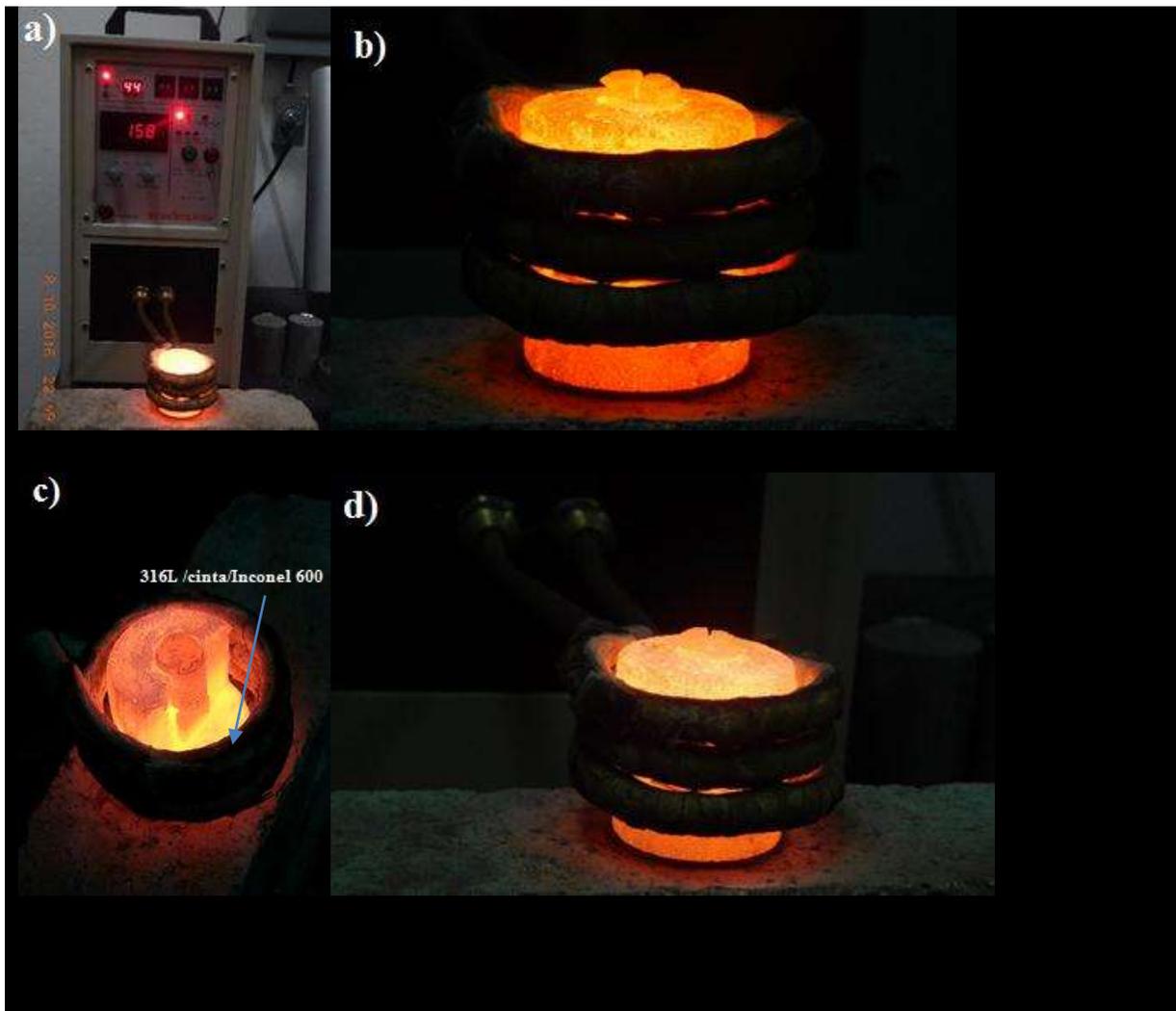


Figura 3.3 Muestras en horno de inducción proceso de unión por brazing a 1100 °C a 5 min.



En esta etapa se realizaron las seis uniones a 1100°C se observan en la table Tabla 3.2. Esto con la finalidad de observar el efecto que ejercen las variables del proceso sobre los fenómenos de difusión de elementos que participan en la difusión de enlace de los materiales en cuestión. Previo a alcanzar estas temperaturas de unión, las muestras se calentaron a 1100°C con permanencia de 5, 15 y 45 minutos. Finalmente, las muestras se enfriaron dentro del horno

Tabla 3.2 Condiciones de composición química de las cintas y tiempos empleados en el proceso. Todas las uniones se realizaron a 1100°C y se enfriaron en medio ambiente.

Unión brazing	Composición química de la cinta	Tiempo de permanencia (min)
Fe-5	Fe ₆₁ Ni ₁₂ Cr ₈ P ₁₃ B ₇	5
Fe-15	Fe ₆₁ Ni ₁₂ Cr ₈ P ₁₃ B ₇	15
Fe-45	Fe ₆₁ Ni ₁₂ Cr ₈ P ₁₃ B ₇	45
Ni-5	Ni _{76.5} Fe ₄ Cr ₁₂ B ₃ Si _{4.5}	5
Ni-15	Ni _{76.5} Fe ₄ Cr ₁₂ B ₃ Si _{4.5}	15
Ni-45	Ni _{76.5} Fe ₄ Cr ₁₂ B ₃ Si _{4.5}	45

La Figura 3.4 muestra los ciclos de calentamiento que se estableció en el proceso de unión por *brazing*, donde se incrementa la potencia generada de la fuente de poder. El calentamiento se inició desde la temperatura ambiente con una potencia de 5kW, seguido se incrementó de 5 en 5 kW hasta llegar alrededor de 15kW para alcanzar la temperatura de trabajo, 1100°C. Una vez



alcanzando esta temperatura, se mantuvo constante durante todos los tiempos de permanencia para continuar con el enfriamiento hasta temperatura ambiente y extraer las uniones fabricadas.

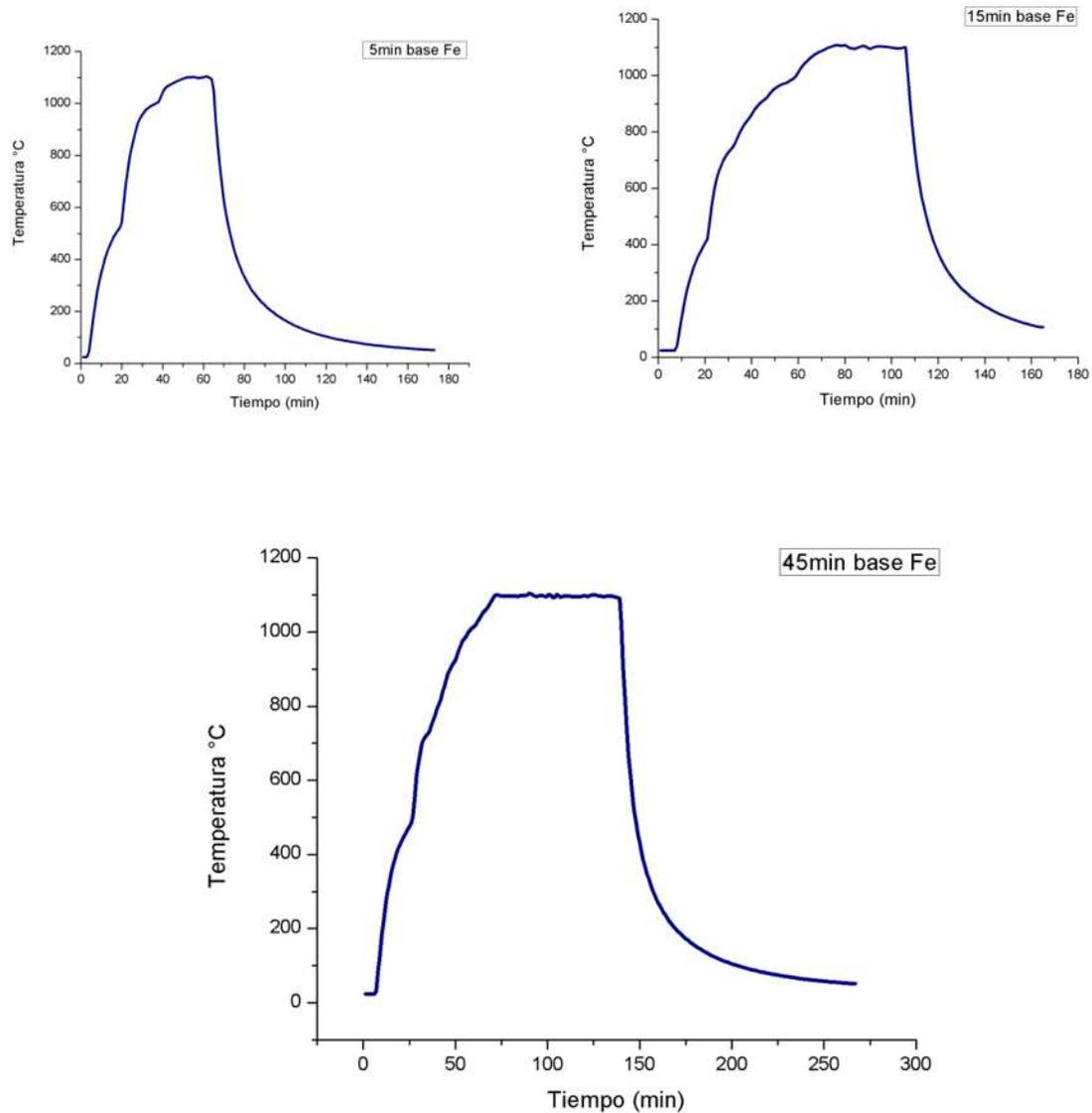


Figura 3.4 Muestra el ciclo de calentamiento en unión AISI 316L/Cinta base Fe/Inconel 600.



3.1.4 Caracterización metalográfica y mecánica de las uniones por *brazing*

La preparación metalográfica de las muestras se llevó a cabo para inspeccionar las microestructuras resultantes de las uniones y aplicar el ensayo de nanodureza y corrosión. Las muestras se cortaron transversalmente con una cortadora de disco de diamante marca ISOMET BUEHLER. Se lijaron las superficies transversales de las mismas aplicando lijas de carburo de silicio de granulometría 80, 100, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500 y 2000 lubricado con agua. El pulido a espejo se llevó a cabo sobre paños microcloth empleando pasta de diamante de 3 μm , 1 μm , 0.5 μm , 0.1 μm , sálica coloidal, alcohol etílico para eliminar residuos de pulido y se secaron con aire caliente.

3.1.5 Etapa 4 : Pruebas electroquímicas de corrosión en agua de mar

Se realizaron ensayos de corrosión a las uniones para ver su comportamiento electroquímico, así las muestras fueron sometidas a experimentos de ruido electroquímico (ENM) con la finalidad de evaluar el tipo de corrosión de las uniones: Fe-5, Fe-15, Fe-45, Ni-5, Ni-15, Ni-45 en agua de mar. El parámetro más importante a ser determinado en las fluctuaciones de corriente es el índice de localización (IL).

Estas muestras también fueron encapsuladas en resina en frío. El contacto eléctrico entre el espécimen (WE) y la celda electroquímica fue con un cable de cobre alrededor de la unión previa al encapsulado con resina, como se muestra en la Figura 3.5. La superficie transversal a ensayar en las uniones fue preparada antes de hacer las pruebas de la siguiente manera: desbastando con lijas de SiC 400, 600, 800, 1000, 1200, 2000. Después del desbastado se pulieron con pasta de diamante de 3 μm la superficie de las muestras fue lavada con agua desionizada y desengrasada con acetona previo a la realización de las pruebas electroquímicas.

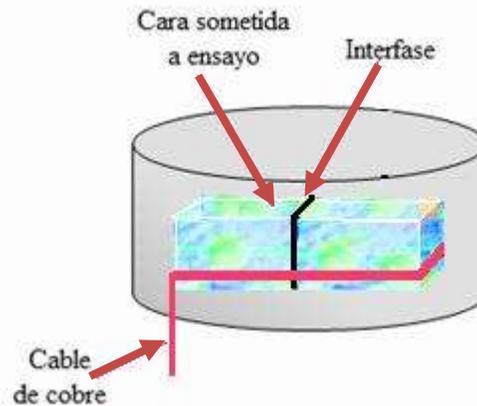


Figura 3.5 Montaje de las muestras unidas en resina para realización de pruebas electroquímicas.

Las pruebas electroquímicas de las uniones AISI 316L/Cinta/inconel 600 se llevaron a cabo usando un potencióstato modelo SOLARTRON 1280C controlado por computadora. Los datos de prueba se procesaron usando el software CorrView 2. A un tiempo de 1084 segundos a velocidad de muestreo de 2 puntos por minuto.

Así mismo, se consideró la posibilidad de contaminar las superficies con los componentes del encapsulado, por lo tanto, la celda electroquímica utilizada para la prueba permite exponer un área determinada de la muestra al electrolito sin la necesidad de embeberla. La celda consta de un sistema de tres electrodos: la cara expuesta de la muestra operó como electrodo de trabajo, una barra de grafito como electrodo auxiliar y un electrodo de Calomel saturado como electrodo de referencia; el contacto iónico entre el electrodo de referencia y la solución se logró mediante un puente salino de agar al 3% y KCl 1M. Figura 3.6

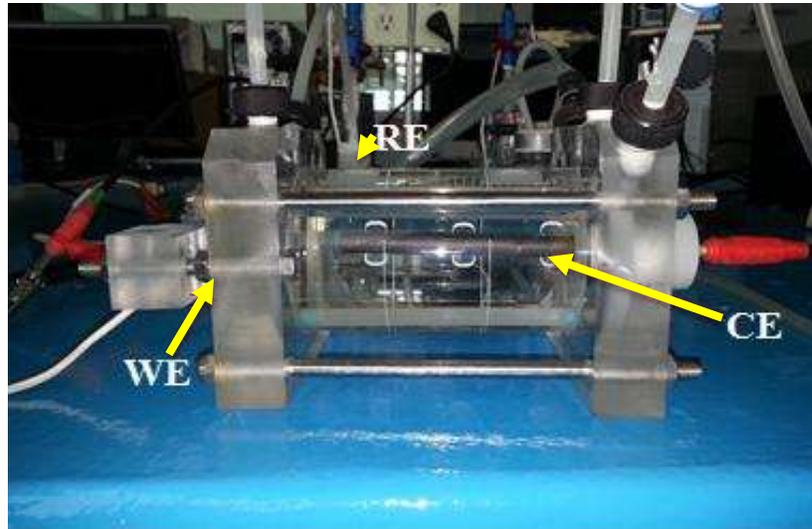


Figura 3.6 Celda electroquímica.

3.1.5.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se trabajó con un microscopio electrónico de barrido, MEB (JEOL). Por medio de esta técnica se analizó:

- 1) La sección transversal de la muestra para observar la interfase (AISI 316L/cinta/Inconel 600).
- 2) Mapeo cualitativo de los elementos presentes de la interfase.



3.1.6 Etapa 5 : Ensayos mecánicos de nanodureza

Los valores obtenidos por la técnica de nanoindentación para obtener nanodureza (H), fueron determinados conforme el uso la ecuación $H = P/A$, donde P es el valor de la carga máxima y A es el área de contacto (πa^2), donde a es el radio del círculo de contacto a P máxima, método establecido por Oliver y Pharr [31].

El método de Oliver y Pharr [31]. (Método de descarga de múltiples puntos) usa la pendiente de la porción inicial de la curva de descarga para determinar la profundidad del círculo contacto y así determinar el módulo combinado o reducido (E_r) a través de la ecuación 5:

Donde A = Área de contacto (πa^2) y dp/dh es la pendiente al inicio de la curva de descarga. Obteniendo como resultado curvas de carga profundidad de penetración y tabla de valores de nanodureza (H), módulo reducido (E_r), mediante el método y posteriormente el módulo real (E_s).

El módulo real se obtiene mediante la ecuación (5), dónde:

E_r = Módulo de elasticidad reducido (GPa)

E_s = Módulo de elasticidad de la muestra (GPa)

E_i = Módulo de elasticidad del indentador (GPa)

V_s^2 = Módulo de Poisson de la muestra



ν_i^2 = Módulo de Poisson del indentador

$$E_r = \frac{1}{2} \left(\frac{dP}{dh} \right) \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A}} \right)$$

Éc.(4)

$$E_s = \frac{(1-\nu^2)}{\left(\frac{1}{E_r} - \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \right)}$$

Éc.(5)

Los valores de los módulos de Poisson correspondientes a cada una de las zonas fueron de:

$\nu_{\text{AISI 316L}} = 0.31$, para las cintas fueron tomados como $\nu_{\text{base Ni}} = 0.38$, $\nu_{\text{base Fe}} = 0.32$. Los datos de la punta del indentador (diamante) fueron $E_i = 1140$ GPa y $\nu_i = 0.07$.

Para llevar a cabo el ensayo, se colocaron las muestras en el interior del nanoindentador, bajo las condiciones ambientales de 24°C, humedad de 49%. Es muy importante realizar este ensayo con una humedad por abajo del 50% esto para evitar una vibración operacional del equipo y no afecte esto en los resultados.

En el ensayo se aplicaron 6 nanoindentación en las siguientes zonas de las seis uniones, zona inconel 600 y zona AISI 316L, por otra parte en la zona interfase (metal base/cinta vítrea) se aplicaron 12 nanoindentación sumando un total de 24 por cada muestra con una carga de 4000MNw. El tipo de indentación que se aplicó fue por puntos en cada una de las zonas.



CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos del desarrollo experimental de la presente investigación, se exterioriza conforme a la secuencia del diagrama mostrado con anterioridad en el capítulo III, Figura 3.1.

Primeramente, se presentan los resultados obtenidos del análisis microestructural de las uniones con cinta vítrea base Fe y/o Ni con AISI 316L e Inconel 600. Posteriormente se muestra la caracterización microestructural por MEB para uniones sometidas a pruebas electroquímicas de ruido y, por último, el análisis mediante nanoindentación muestra resultados de las propiedades mecánicas de cada una de las uniones tales como nanodureza (H) y Modulo de Young (Er).

4.1 Análisis termico diferencial (ATD) de los materiales base AISI 316L/Inconel 600

La Figura 4.1 representa el análisis termico diferencial (ATD) para el material base Inconel 600 de acuerdo a las temperaturas de fusión obtenidas durante el análisis, se observan picos endotérmicos a las temperaturas de 1128.23°C, enseguida se tienen un pico exotérmico a la temperatura de 1294°C, por último, un pico endotérmico a 1384.23°C y un exotérmico a 1403.37°C. Esta última temperatura es en la cual el Inconel 600 pasa al estado líquido, entonces se decidió trabajar a las temperaturas de 1100°C donde permanece en estado sólido y muestra una facilidad para unirse.

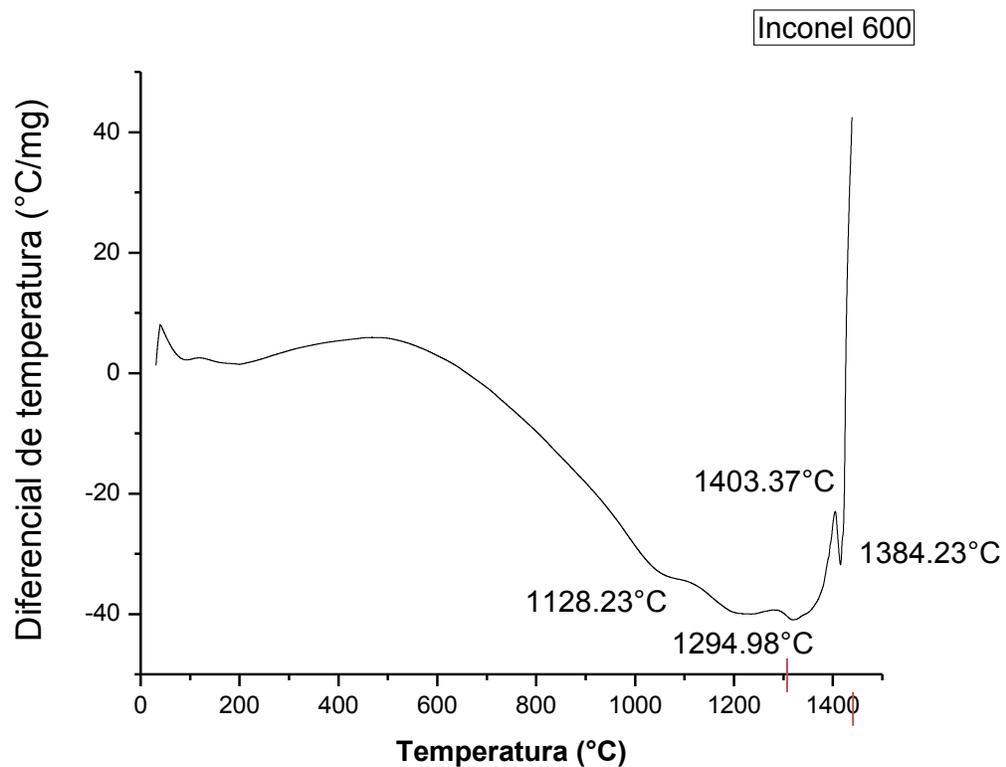


Figura 4.1 Análisis termico diferencial (ATD) Inconel 600.

La Figura 4.2 presenta el análisis termico diferencial (ATD) para el acero inoxidable AISI 316L, de acuerdo a las temperaturas de fusión obtenidas, observándose un pico exotérmico a temperatura de 1179.78°C, seguido de un pico endotérmico a la temperatura de 1229.84°C; a esta misma temperatura de 1229.84°C el material base AISI 316L pasa al estado líquido. Al obtener este resultado se decidió trabajar a la temperatura de 1100°C, durante el proceso térmico de unión a esta temperatura el material base permanece en estado sólido y muestra una facilidad para unirse. Figura 4.2.

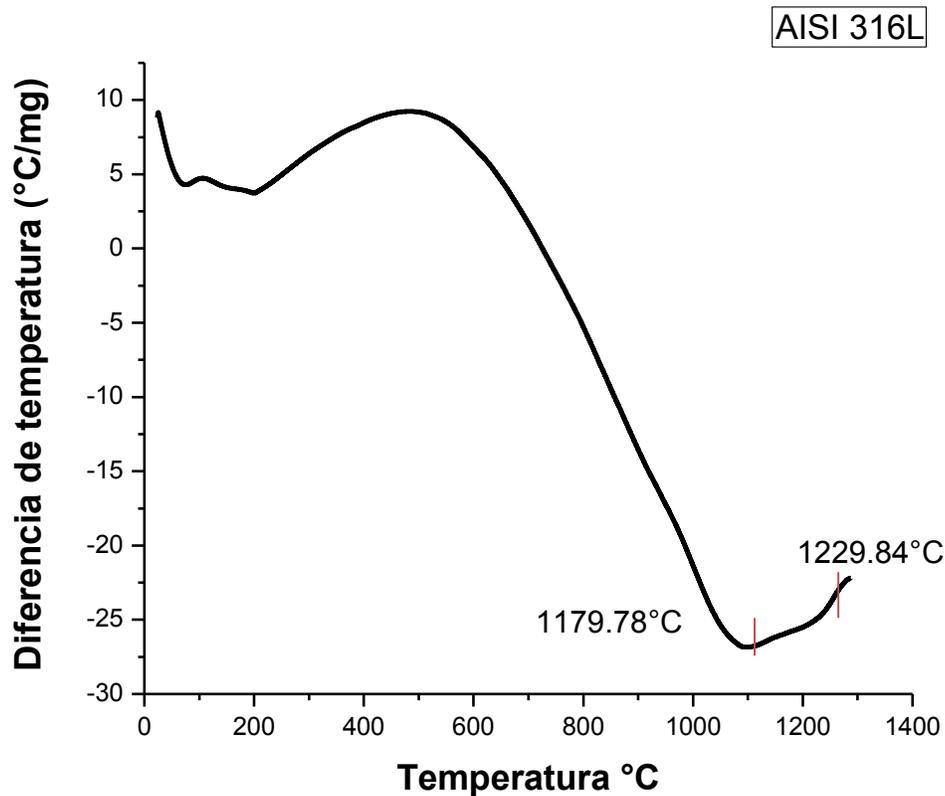


Figura 4.2 Análisis termico diferencial (ATD) AISI 316L.

4.2 Análisis microestructural de las uniones con cintas vítreas base Ni con AISI 316L/Inconel 600.

La Figura 4.3 muestra la interfase (AISI 316L/cinta/Inconel 600) de la unión por *brazing* a 5, 15 y 45 minutos de permanencia, en la microestructura se observan dos interfases localizadas transversalmente que continúan a lo largo de la muestra con un espesor muy delgado; se distingue debido a que presenta límites de grano y se observan formas irregulares oscuras posibles fases intermetálicas generadas posiblemente por difusión atómica de los elementos en común, tales como Cr y C. De la misma forma, se observa la formación de posibles intermetálicos dentro y fuera de la línea central de unión para todos los tiempos de permanencia. En las formas irregulares oscuras del interior de la zona A, B se aprecia que su tamaño aumenta conforme al



tiempo de permanencia se incrementa hasta 15 minutos y, posteriormente disminuye el tamaño de las formas irregulares a 45 minutos. Para las formas irregulares localizadas en zona D fuera de la fase central de unión se presentan zonas de plaquetas en los alrededores, principalmente en el lado del AISI 316L. También, se puede detectar la formación de islas globulares claras en el interior de la zona D que podrían formar parte de los mismos materiales base, estas islas aumentan de tamaño conforme que el tiempo de permanencia incrementa volviéndose claramente visibles a partir de un tiempo de 5 minutos. En las imágenes también se formaron algunas porosidades adjuntas a la interfase. Lemus y colaboradores [41] mencionan que, a temperaturas elevadas de unión, se forman diferentes fases en la zona de unión caracterizada como zona oscura de forma alargada. Estas posibles fases pueden ser partículas precipitadas de Cr y Ni, generadas por las altas concentraciones de estos elementos en ambos materiales, además de la alta temperatura en la cual se unió. El proceso de unión induce una inter-difusión de elementos de aleación del acero a la cinta amorfa, generando formación de intermetálicos y segundas fases en la interfase.

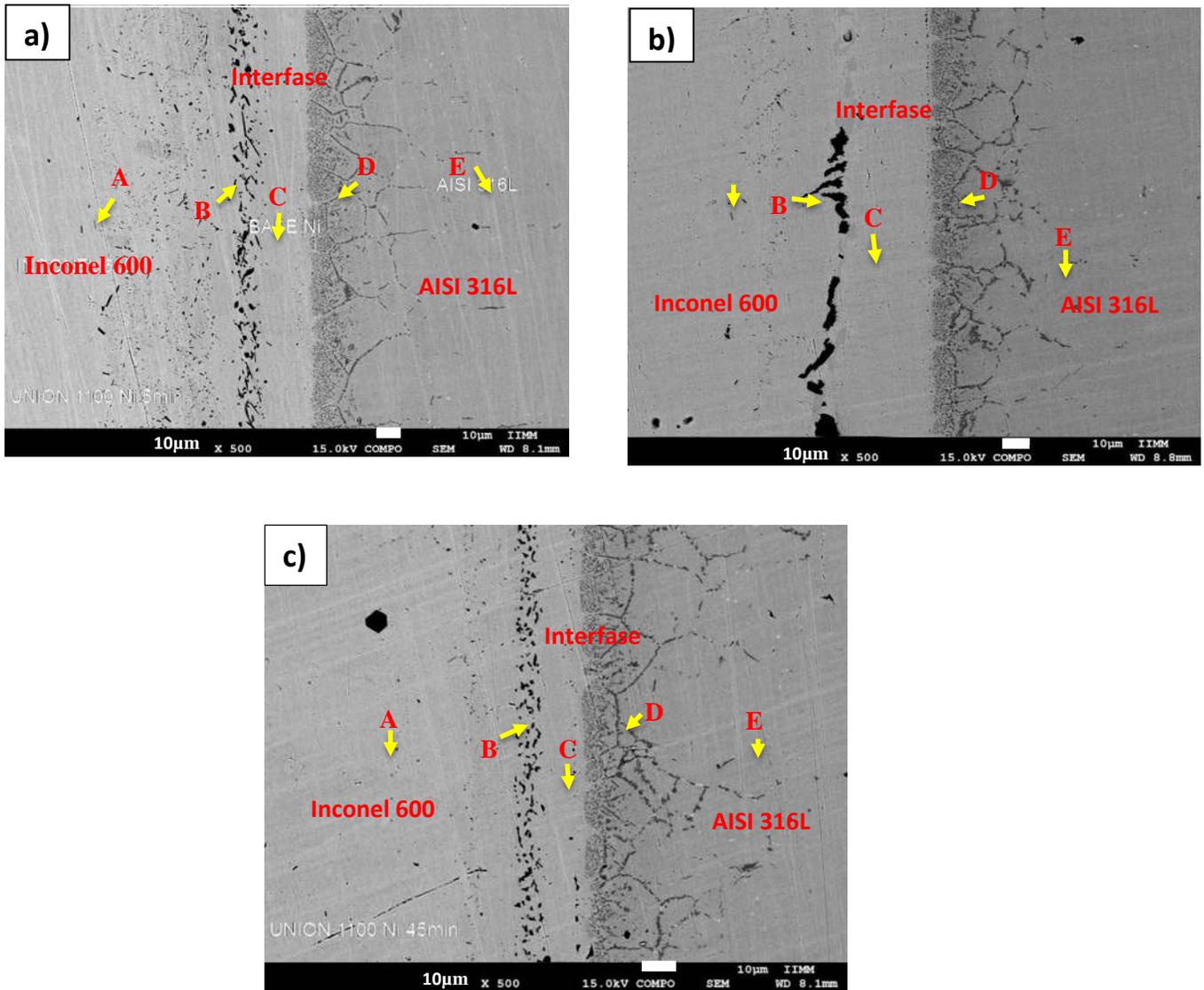


Figura 4.3 Imagen MEB de la sección transversal de la zona de unión *brazing* muestras unidas con cinta metálica vítrea base Ni a 1100°C durante tiempos de permanencia de (a) 5, (b) 15 y (c) 45 minutos.



4.2.1 Microanálisis químico puntual

Se realizaron microanálisis químicos puntuales por EDS en las diferentes zonas mostradas en la Figura 4.3 y los resultados son presentados en la Tabla 4.1. Los análisis químicos revelaron que la fase principal formada a lo largo de la línea central de unión marcada como zona interfase, abarcando las limitaciones B, C, D es rica en Fe-Cr-Ni, lo que indica que la fase central en la zona de unión está compuesta fundamentalmente por una solución sólida de Fe-Cr-Ni. Las formas aciculares que se encuentran en la zona Inconel 600 etiquetada como A son mayormente ricas en Cr y Ni con menor porcentaje en Fe junto con una mínima concentración de C.

En esta investigación de la zona del acero inoxidable AISI 316L se tiene una fase etiquetada como zona E, presentando en su composición altos contenidos principalmente de Fe, seguido de Cr, Ni y en mínima concentración C y Si. Estos resultados indican la posible formación de Carburos de Cr en la zona de unión. En la Figura 4.5 se muestran los espectrogramas para las distintas zonas marcadas como zona Inconel 600, zona interfase y zona AISI 316L de la muestra unida a 1100°C por un tiempo de 15 minutos de permanencia, las cuales son representativas en las mismas zonas para las demás condiciones de unión.



Tabla 4.1 Composición química % en peso realizada por EDS de las fases formadas en las muestras base Ni unidas a 1100°C por tiempos de 5, 15 y 45 minutos de permanencia.

Zona	Clasificación	Tiempo (min)	Ni	Cr	Fe	Si	C
Inconel 600	A	5	75.13	15	9.02	---	0.82
		15	73.83	15.33	9.05	---	1.76
		45	5.02	93.67	---	---	1.27
Interfase	B	5	43.45	50	4.95	0.97	0.61
		15	5.05	93.67	---	---	1.27
		45	29.26	63.67	4.34	1.09	1.64
Interfase	C	5	73.94	10.65	12.18	1.44	0.76
		15	75.11	12.58	12.58	2.15	1.83
		45	67.16	10.84	17.11	2.7	2.16
Interfase	D	5	11.16	18.84	67.88	0.22	0.52
		15	15.18	21.94	60.2	0.39	1.83
		45	12.52	18.52	66.15	0.47	1.48
AISI 316L	E	5	10.26	16.18	70.26	0.24	0.56
		15	10.13	16.25	68.08	0.39	1.62
		45	10.81	15.6	67.49	0.35	2.19

Surgieron diferentes fases para su caracterización más específica en cada unión de acuerdo a Raynor y Rivlin [40] se muestra la isoterma del diagrama de equilibrio ternario Fe-Cr-Ni para comprender los tipos de intermetálicos formados en las diferentes zonas de cada unión a otra condición en la isoterma a 650°C del diagrama Fe-Cr-Mo de acuerdo a Wada [41]. La Figura 4.3 fue utilizada para dicho propósito y los resultados son resumidos en la Tabla 4.2. De acuerdo al diagrama Fe-Cr-Ni la composición de la zona A presenta una fase “ γ ”, la cual es cúbica centrada en las caras, respectivamente. Las formas irregulares oscuras formadas en zona interfase, conocidas como zonas B y C, muestran una fase “ $\alpha + \gamma$ ” y “ $\alpha + \sigma$ ”. En lo que respecta a los precipitados formados en el acero 316L, indicados como la zona D presentan fase “ σ ” que de acuerdo al diagrama ternario Fe-Cr-Mo ver Figura 4.3 (b), presenta una fase “Fe-Cr” y fase “ σ ”



en esta zona. Con base en los contenidos de Fe- Cr-Ni en una relación 50:50 Fe-Cr, de acuerdo con la isoterma del diagrama Fe-Cr-Ni se presenta una fase “ σ ” en esta área.

Tabla 4.2 Fases determinadas en la zona interfase de las imágenes de la Figura 4.3 de acuerdo a las isotermas a 650°C de los diagramas ternarios de la Figura 4.4.

Zona	Fase	Símbolo
A	“ γ ”	■
B	“ $\gamma + \sigma$ ”	■
C	(Cr-Mo) + “ σ ”	★
D	(Cr-Mo) + “ σ ”	★

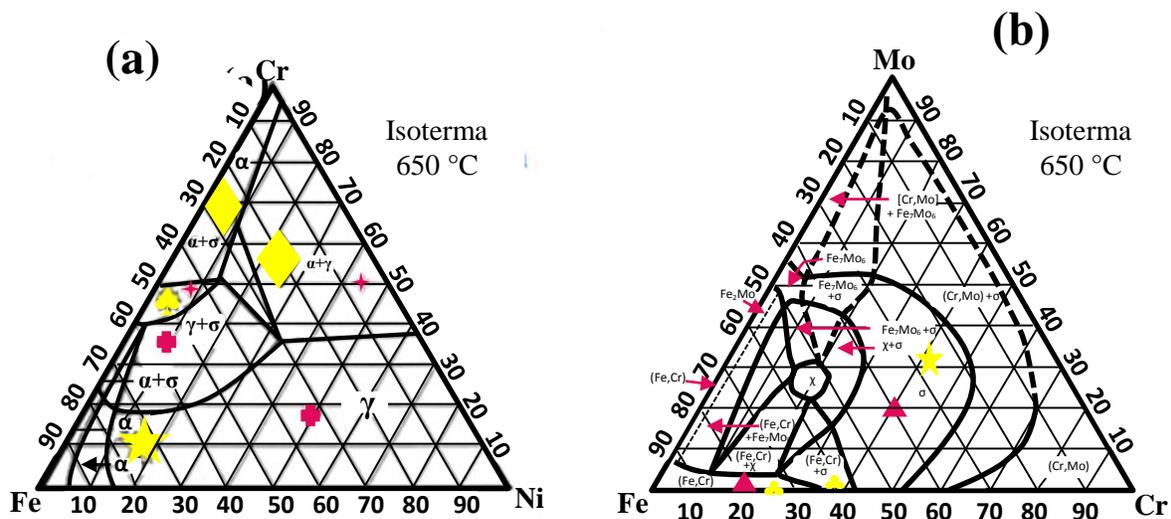


Figura 4.4 Isotermas a 650°C de los diagramas de equilibrio ternarios de: (a) Fe-Cr-Ni y (b) Fe-Cr-Mo, para determinar las fases presentes en las muestras a 1100°C. [40]

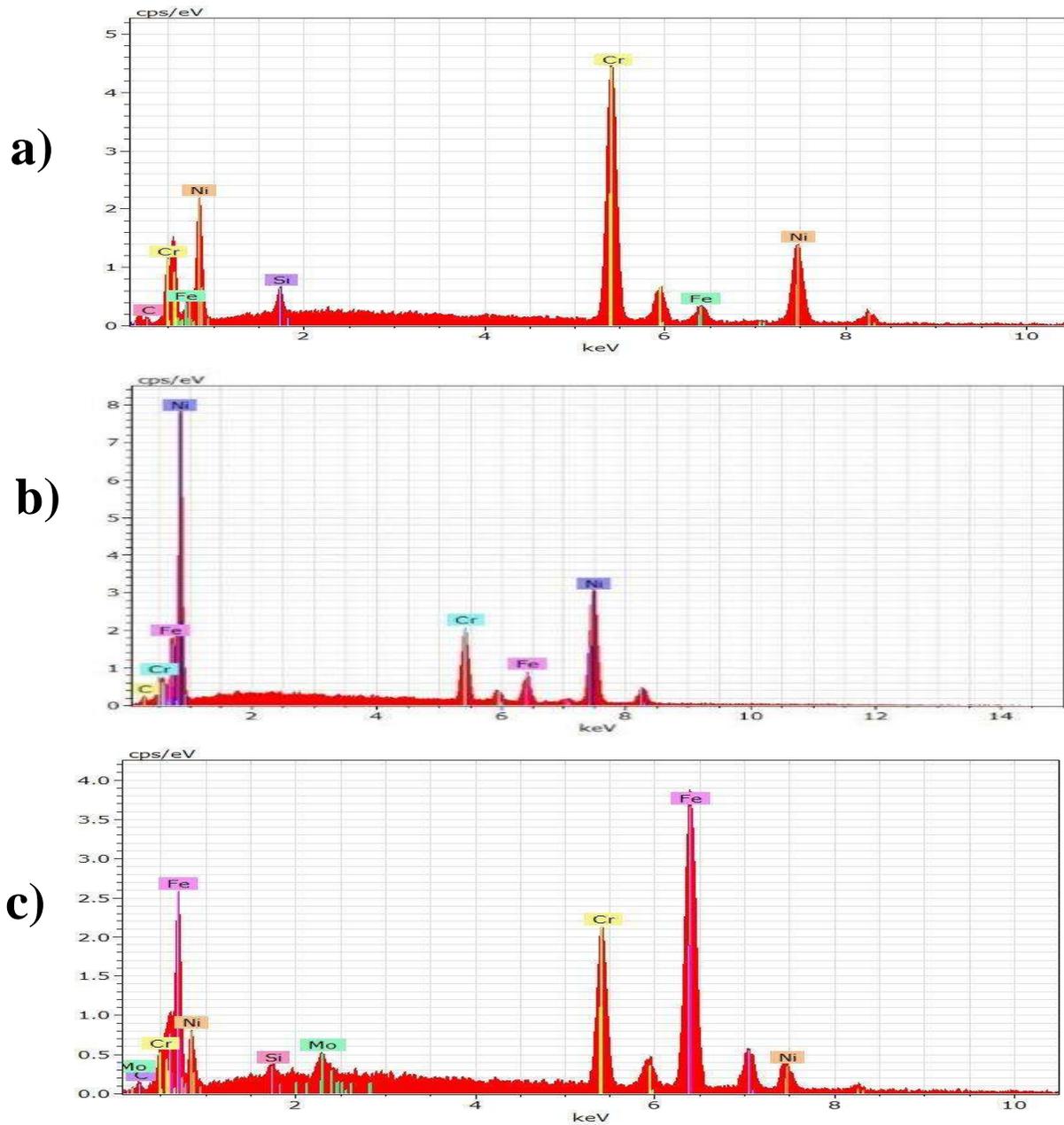


Figura 4.5 Espectrogramas obtenidos en las uniones con cinta base Ni (a) Inconel 600, (b) Interfase y (c) AISI 316L, a permanencia de 15 minutos los cuales son representativos de las mismas zonas para las demás condiciones.



4.2 Difusión del elemento de unión a través de la interfase

En la Figura 4.6 se observan los resultados del análisis químico lineal que se llevó a cabo en la unión por *brazing* usando como elemento de unión la cinta base Ni en las siguientes zonas delimitadas como: zona Inconel 600, zona interfase (inconel 600/cinta/AISI 316L) y zona AISI 316L. En la zona Inconel 600 y AISI 316L en condiciones de 5, 15 y 45 minutos no varió la composición de los elementos Cr, Fe, Mo, Ni, Si y C, en cambio en la zona interfase se presentó la particularidad de cambios muy notorios de composición química, se mantuvieron constantes los porcentajes de Si, Mo, C disminuyendo el porcentaje de Ni, e incrementando el porcentaje de Cr. Se observa también cómo en la zona de la interfase ocurren efectos y cambios que indican la difusión de la cinta en los materiales base; en la zona interfase el Fe disminuye en porcentaje comparado con los tres elementos ya mencionados, esto indica que están en contacto los elementos y se difunden entre sí.

Chi Wen y colaboradores [5] mencionan que a temperaturas bajas al usar un elemento de unión amorfo por *brazing* el espécimen mantiene el estado amorfo durante al menos 120 minutos, cuando la temperatura aumenta los elementos se mantienen amorfos después de cierto tiempo. Sin embargo, si el proceso térmico aumenta ocurre la cristalización. Por lo tanto, la alta temperatura dará lugar a una capacidad de difusión atómica fuerte durante el proceso, y el exceso de calor hará que ocurra cristalización en el vidrio metálico en bulto (BMG) utilizado como intercapa durante el proceso de unión, generando cambios de concentración de los elementos químicos a través de las interfases, si muestran afinidad química habrá buena difusión entre los elementos químicos.

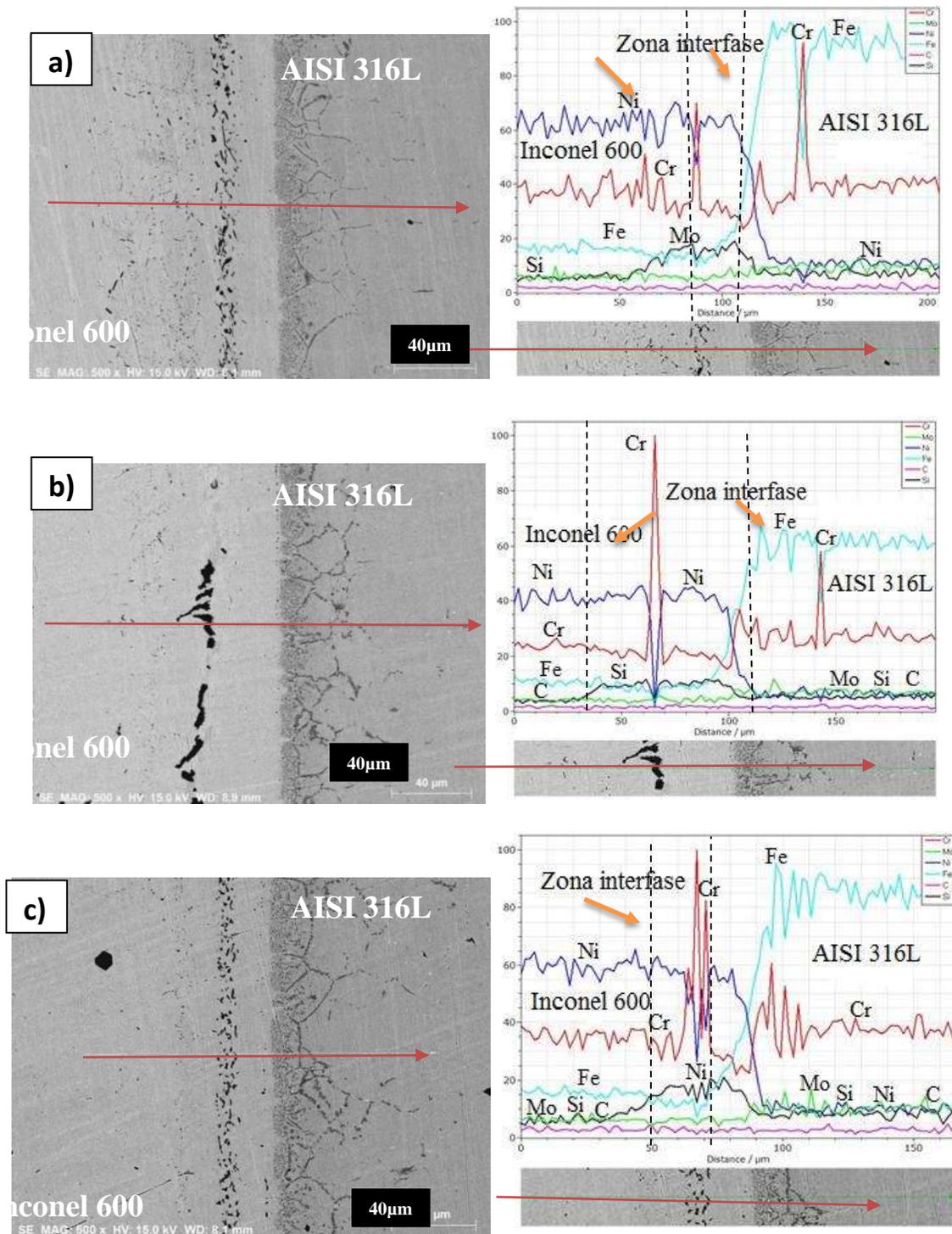


Figura 4.6 Muestra zonas de unión base Ni por análisis lineal (a) 5 minutos, (b) 15 minutos y (c) 45 minutos, los cuales son representativos.



Por medio de mapeos elementales se determinó la difusión de los elementos tanto en el material base como en el de aporte para cada una de las uniones a 1100°C a 5, 15 y 45 minutos de permanencia. La Figura 4.7 (g) muestra la unión a 5 minutos en la cual se observa, la distribución uniforme de los elementos Ni, Cr, Fe, Mo, C y Si, donde se puede observar una estructura homogénea con todos los elementos distribuidos por efecto de la difusión tanto en el material base como en la cinta vítrea, las uniones a 15 y 45 minutos presentan estos mismos elementos químicos. En la Figura 4.7 (a) se encontró el elemento Ni distribuido preferencialmente en la zona (Inconel 600/cinta vítrea) debido al alto porcentaje de Ni que conforman al material base y al elemento de unión. En las Figuras 4.7 (b), (c) y (e) muestran la distribución del Cr, Mo, Si y C distribuidos homogéneamente en todas las zonas de unión descritas con anterioridad en la Figura 4.3. Por otra parte, en la Figura 4.7 (d) se puede observar como el Fe se encuentra en mayor concentración en la parte del AISI 316L y ha difundido en pequeñas cantidades hacia la zona de la cinta, en el caso del Cr se encuentra distribuido homogéneamente, tanto en la cinta como en el inoxidable AISI 316L. La Figura 4.8 (b) a permanencia de 15 minutos preferencialmente en la interfase (Inconel 600/cinta vítrea) presenta formas aciculares ricas en Cr que fueron creciendo a un tiempo de permanencia de 5 a 15 minutos y después en 45 minutos disminuye su tamaño, pero aún siguen siendo ricas en Cr y Ni que se encuentra en mayor concentración en esa área, Figuras 4.8 (b) y 4.9 (b).

Wu y colaboradores [33] encontraron condiciones de mojado con el material base, sin embargo, a tiempos de permanencia cortos, existe la formación de fase eutéctica e intermetálicos duros y frágiles en la línea de unión también encontraron en la microestructura una solución sólida eutéctica base Ni, pero al aumentar el tiempo y la temperatura la solución se disolvió asociado esto a fenómenos difusivos sobre la línea de unión y el límite de grano.

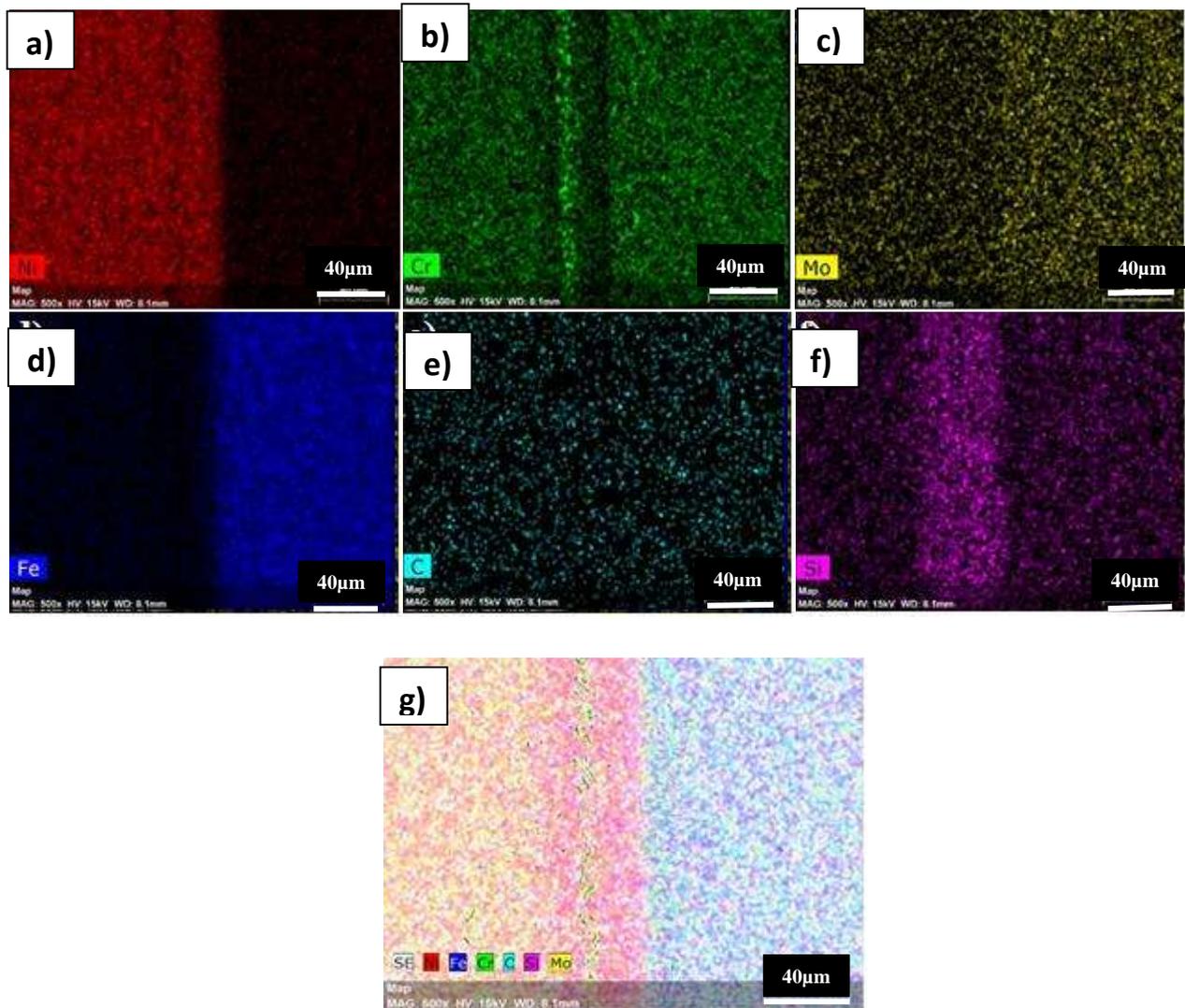


Figura 4.7 Mapeo cualitativo de unión base Ni a 5 minutos de permanencia (a) Ni, (b) Cr, (c) Mo, (d) Fe, (e) C, (f) Si y (g) distribución de los elementos Ni, Cr, Fe, Mo, C y Si.



“CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR RUIDO
EN UNIÓN DE ACERO INOXIDABLE
AISI 316L CON INCONEL 600
CON CINTA METÁLICA VÍTREA BASE Fe/Ni”

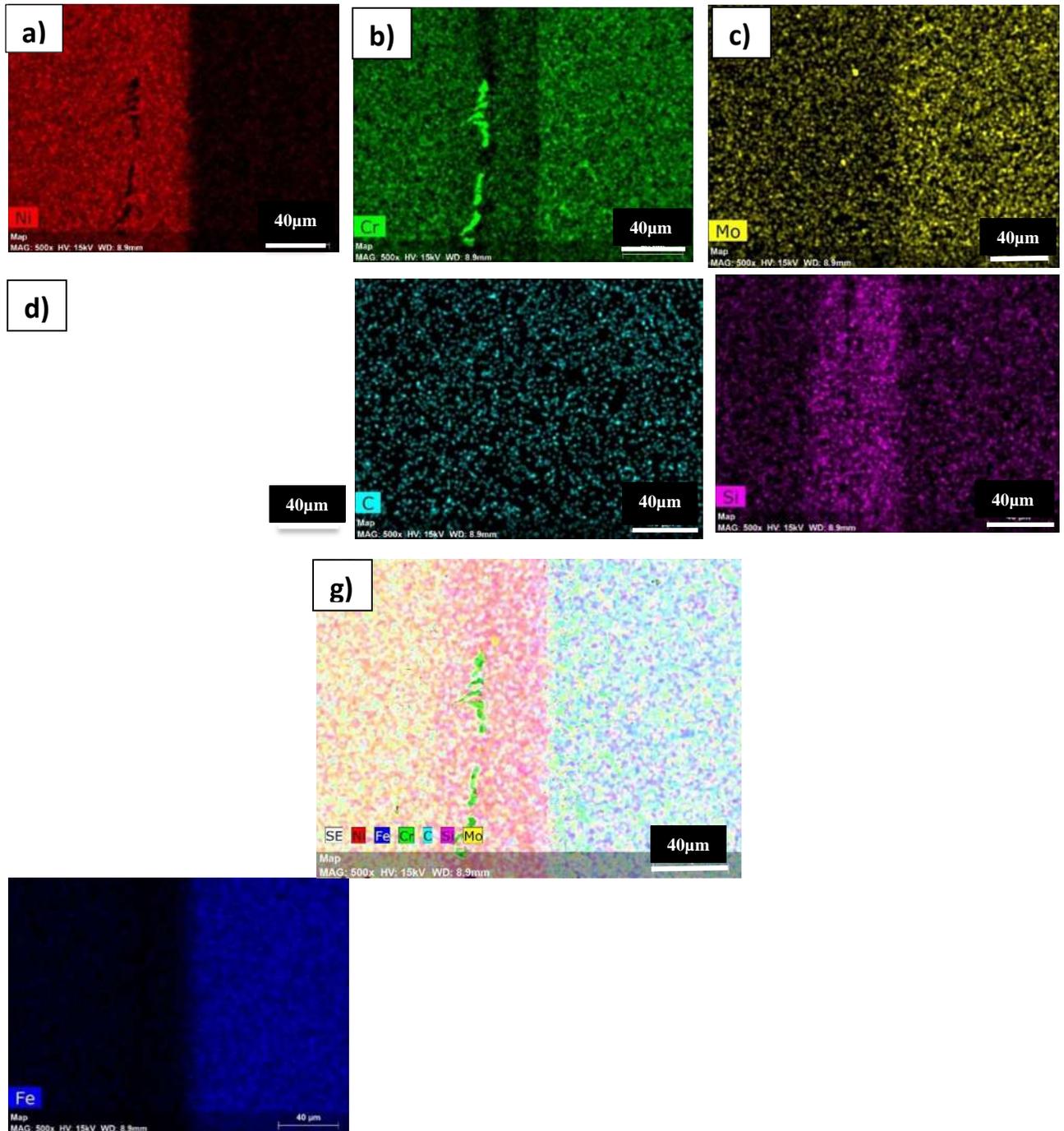




Figura 4.8 Mapeo cualitativo de unión base Ni a 15 minutos de permanencia (a) Ni, (b) Cr, (c) Mo, (d) Fe, (e) C, (f) Si y (g) distribución de los elementos Ni, Cr, Fe, Mo, C y Si.

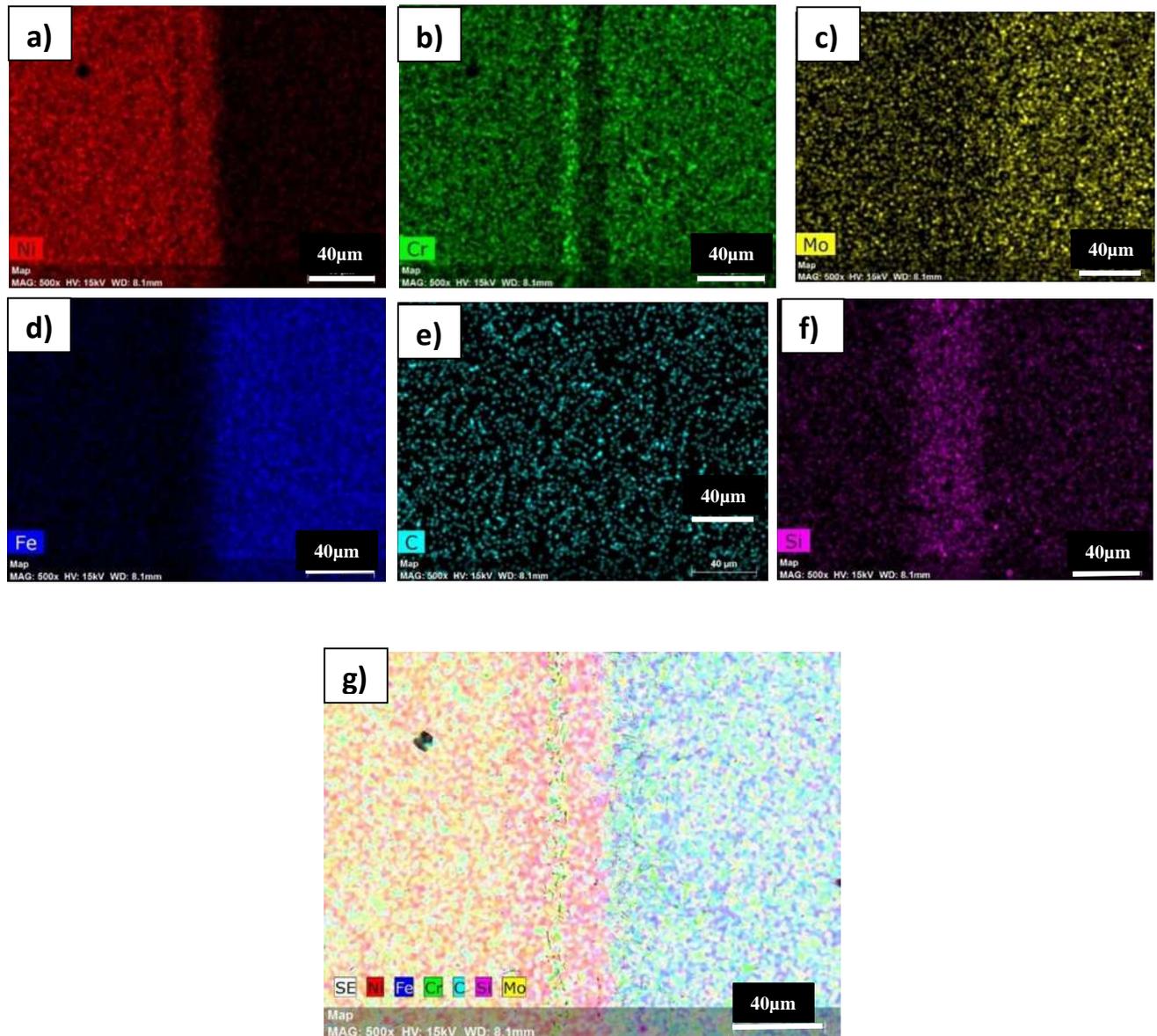


Figura 4.9 Mapeo cualitativo de unión base Ni a 45 minutos de permanencia (a) Ni, (b) Cr, (c) Mo, (d) Fe, (e) C, (f) Si y (g) distribución de los elementos Ni, Cr, Fe, Mo, C y Si.

4.3 Análisis microestructural de las uniones con cintas vítreas base Fe con AISI 316L/Inconel 600.



En la Figura 4.10 se observan las microestructuras a lo largo de la unión en la sección transversal en condiciones de unión con cinta amorfa base Fe a un tiempo de permanencia 5, 15 y 45 minutos. Comparando con las uniones obtenidas con cinta base Ni se muestra solo una interfase en la microestructura en la cual se delimita claramente la interfase localizada transversalmente que continúa a lo largo de la muestra con un espesor muy delgado, a pesar de esto se distingue debido a que presenta una zona con tonalidad más clara, esto permite delimitarla como zona interfase AISI 316L/Cinta base Fe/Inconel 600. Por lo tanto, en las uniones producidas a tiempos de permanencia de 5 y 15 minutos continúan apareciendo las formas irregulares oscuras o fases intermetálicas en los materiales base AISI 316L como en Inconel 600, al aumentar el tiempo de permanencia de 15 a 45 minutos estas formas irregulares oscuras no aumentan su tamaño y se mantienen en los materiales base AISI 316L/Inconel 600 por lo tanto, se observa una interfase libre de intermetálicos y como resultado una unión más homogénea. Estas formas irregulares o formaciones intermetálicas se clasificaron por zonas A, B, C, D y E de acuerdo a su forma o tamaño, mostradas en la Figura 4.10 (a), (b) y (c) para la fase A no aumenta de forma considerable conforme se incrementa el tiempo de permanencia de 5 a 15 minutos, sin embargo, a un tiempo de 45 minutos la fase A tiende a desaparecer, esto sugiere que, a dicha temperatura y tiempo de unión el Cr Fe y C pueden difundir de manera intensa fuera de la zona de unión y disolverse en el metal base debido al incremento de la difusividad.

Por otro lado, se observa la formación de formas irregulares de tipo B, C y D cerca de la línea central de unión para todos los tiempos de permanencia. A diferencia de las formas irregulares en el interior de la zona A de las muestras unidas con cinta Ni, se apreció que su tamaño aumenta conforme el tiempo de permanencia incrementa hasta 15 minutos y, posteriormente disminuye a 45 minutos mostrándose ahora de menor tamaño a un tiempo de permanencia mayor. En la Figura 4.10 (a) se puede apreciar la formación de estas formas irregulares oscuras.

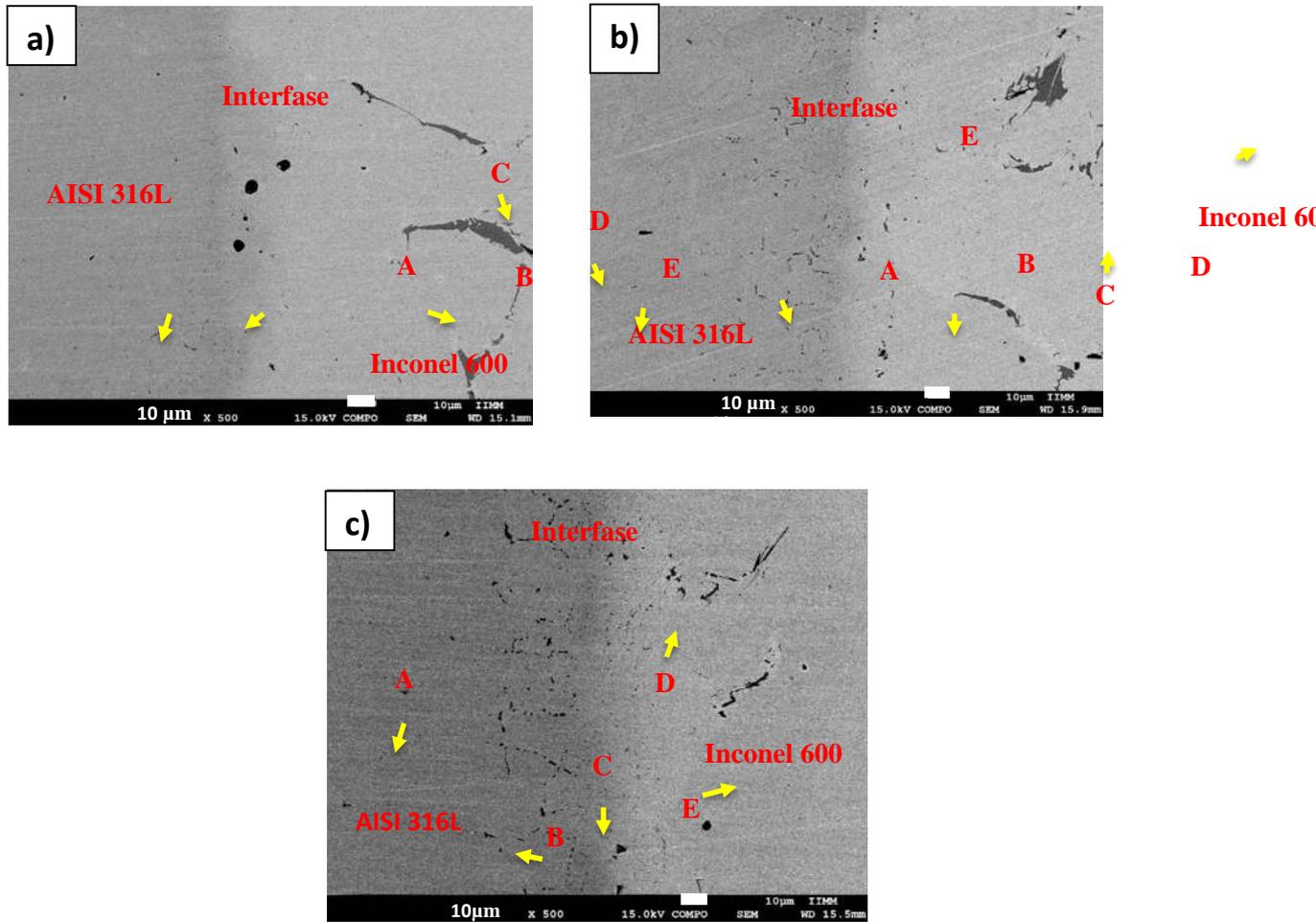


Figura 4.10 Imagen de la sección transversal de la zona de unión *brazing* muestras unidas con cinta metálica vítrea base Fe a 1100°C durante un tiempo de permanencia de (a) 5, (b) 15 y (c) 45 minutos de permanencia.



4.3.1 Microanálisis químico puntual unión con cinta base Fe

Los resultados de microanálisis químicos puntuales por EDS en las diferentes zonas mostradas y obtenidas del análisis microestructural con anterioridad en la Figura 4.10 los resultados obtenidos para las zonas delimitadas como AISI 316L/interfase/Inconel 600 se especifican en la Tabla 4.3. Se encontró que la fase principal formada a lo largo de la línea central de unión delimitada como la interfase corresponde a las limitaciones B, C y D que contienen mayor concentración Fe-Cr-Ni. Esto revela que la fase central en esa zona de unión está compuesta principalmente por una solución sólida rica en Fe-Cr-Ni. Las formas irregulares oscuras formadas en la zona AISI 316L, clasificada como A contienen mayor porcentaje de los elementos Cr y Ni pero con la particularidad de menor concentración de Fe y una pequeña concentración de C.

Para el Inconel 600 en la zona delimitada como E, presenta altos contenidos de Fe, seguido de un porcentaje en peso de Cr, Ni y una pequeña cantidad de C y Si. Mostrando la posibilidad de formación de Carburos de Cr en la zona de unión. La precipitación de carburo de Cr en la zona interfase, reduce el Cr en dichos bordes de grano, siendo la causa de la corrosión intergranular del acero inoxidable en las uniones. En la Figura 4.12 se muestran los espectrogramas para las distintas zonas marcadas como zona AISI 316L, zona interfase e Inconel 600 de la muestra unida a 1100°C por un tiempo de 15 minutos de permanencia, los cuales son representativos para las demás condiciones de unión.



Tabla 4.3 Composición química % en peso realizada por EDS de las fases formadas en las muestras unidas con cinta base Fe a 1100°C por tiempos de 5, 15 y 45 minutos de permanencia.

Zona	Clasificación	Tiempo (min)	Ni	Cr	Fe	Si	Mo	C
Inconel 600	A	5	9.86	15.88	67.56	0.40	2.59	2.92
		15	11.32	47.98	36.65	---	---	3.06
		45	4.98	43.03	47.50	0.18	---	2.94
	B	5	13.13	35.59	43.94	0.50	3.23	3.31
		15	6.30	48.74	39.56	0.74	1.31	3.35
		45	8.80	28.95	57.71	0.23	1.31	2.98
Interfase	C	5	33.07	9.64	54.08	---	---	3.19
		15	45.67	10.72	39.56	---	---	3.97
		45	40.86	34.10	5.11	---	3.98	15.21
	D	5	68.85	15.04	12.59	---	---	3.50
		15	49.13	25.15	19.43	1.14	---	4.17
		45	40.39	34.10	4.11	1.6	15.21	3.98
316L	E	5	17.37	29.81	44.66	1.11	2.94	4.07
		15	43.43	28.58	3.31	2.11	4.29	18.25
		45	46.11	27.82	3.52	1.69	16.63	4.21

Las formas irregulares dentro de la zona central de uniones etiquetada como interfase zona C, presenta en su composición altos contenidos de Fe, Cr, Ni, Mo y P. De la misma manera para identificar el tipo de fases generadas en las diferentes zonas de la unión, se recurrió a las isoterms a 650°C de los diagramas de equilibrio ternarios Fe-Cr-Ni y Fe-Cr-Mo [40,41] las fases encontradas se presentan en la Tabla 4.4 y los diagramas ternarios se muestran en la Figura 4.11.

Se obtuvieron resultados similares a los encontrados en la identificación de fases de las muestras unidas con cinta Ni. De acuerdo al diagrama de equilibrio ternario Fe-Cr-Ni, ver Figura 4.11 (a), la composición de la zona A presenta una fase “ γ ” y “ $\gamma + \sigma$ ”, las islas de morfología irregulares oscuras que se forman en su interior, marcadas como zona B, muestran una fase “ $\alpha + \gamma$ ” y “ $\gamma + \sigma$ ”. En lo que respecta a los formados en la zona C y D, presentan contenidos de Fe, Cr, Ni, P y



Sí. Recurriendo al diagrama ternario Fe-Cr-Mo, como se muestra en la Figura 4.11 (b), en esta zona se presenta una fase intermetálica (Fe, Cr) + σ por lo tanto, las muestras unidas con cinta Ni presentaron fase sigma.

Tabla 4.4 Fases determinadas en las diferentes zonas de las imágenes de la Figura 4.6. De acuerdo a las isotermas a 650°C de los diagramas ternarios de la Figura 4.11.

Zona	Fase	Símbolos
A	“ γ ” y “ $\gamma + \sigma$ ”	★ ■
B	“ $\alpha + \gamma$ ” y “ $\gamma + \sigma$ ”	◆ ■
C	(Fe, Cr) + σ	♣
D	(Fe, Cr) + σ	♣

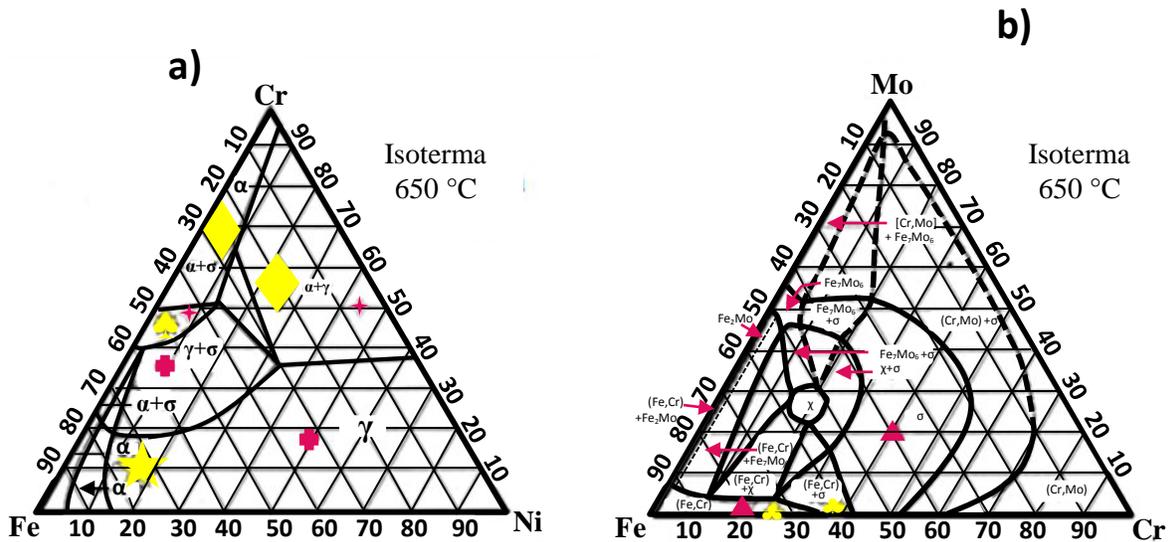
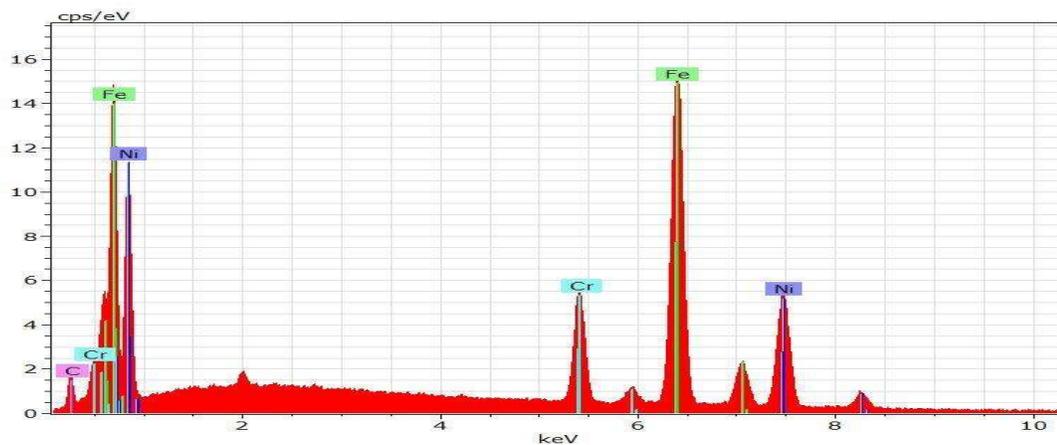


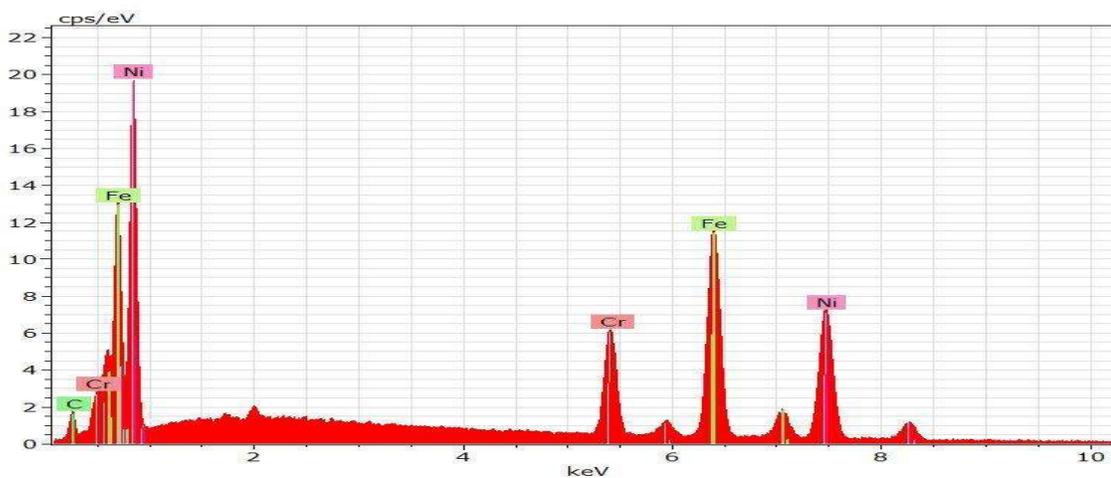
Figura 4.11 Isotermas a 650°C de los diagramas de equilibrio ternarios de: (a) Fe-Cr-Ni y (b) Fe-Cr-Mo, para determinar las fases presentes en las muestras a 1100°C [40].



a)



b)



c)

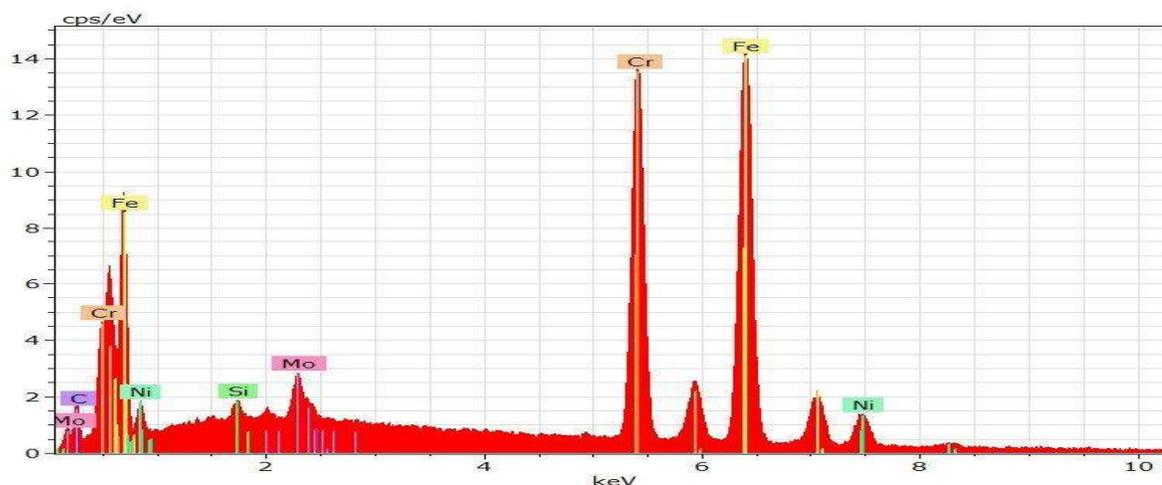


Figura 4.12 Espectrogramas obtenidos en las uniones con cinta base Fe a 15 minutos para la zona (A) Inconel 600, (B) Interfase y (C) AISI 316L, los cuales son representativos de las mismas zonas para las demás condiciones.



4.3.2 Difusión del elemento de unión a través de la interfase

En la Figura 4.13 (a), (b), (c). se exponen los resultados del análisis químico lineal con el fin de observar el comportamiento de difusión de los elementos en las uniones. Analizando las uniones a 5 (a), 15 (b) y 45 (c) minutos, iniciando en la zona AISI 316L, siguiendo en la interfase y finalizando con el Inconel 600 En la zona AISI 316L la composición de los elementos Fe, Cr, Ni, Mo, Si y Cr no varió, pero en la zona interfase se presentó la particularidad de cambios muy notorios de composición química, se mantuvieron constantes los porcentajes de Mo, C y Si. Pero se genera incremento en el porcentaje de Ni y Cr. Donde se observa también, como en la zona de la interfase ocurren efectos y cambios que indican la difusión de la cinta en el metal, en la zona interfase el Fe disminuye en porcentaje comparado con los elementos ya mencionados.

Se puede observar que, para todos los tiempos de permanencia, la concentración de Fe en la interfase fue más baja al transcurrir 5 minutos de permanencia de unión. Encontrando un aumento en la concentración de Cr a partir de los 15 minutos en la interfase y a un tiempo de 45 minutos de permanencia presentando mayor concentración de este elemento, pero siempre se mantienen por arriba del 10% atómico, lo cual indica que a este tiempo la difusión el Cr se intensifica. En cuanto al comportamiento del Ni, se detecta un aumento en las uniones a 5 y 15 minutos de permanencia específicamente en la zona interfase pero después disminuye solo un poco, en la muestra a 45 minutos se disuelve el Ni. En cuanto a la difusión del Si y Mo, se muestra que tiende a ser homogéneo en todas las muestras tanto en la interfase como en los materiales base AISE 316L/Inconel 600.

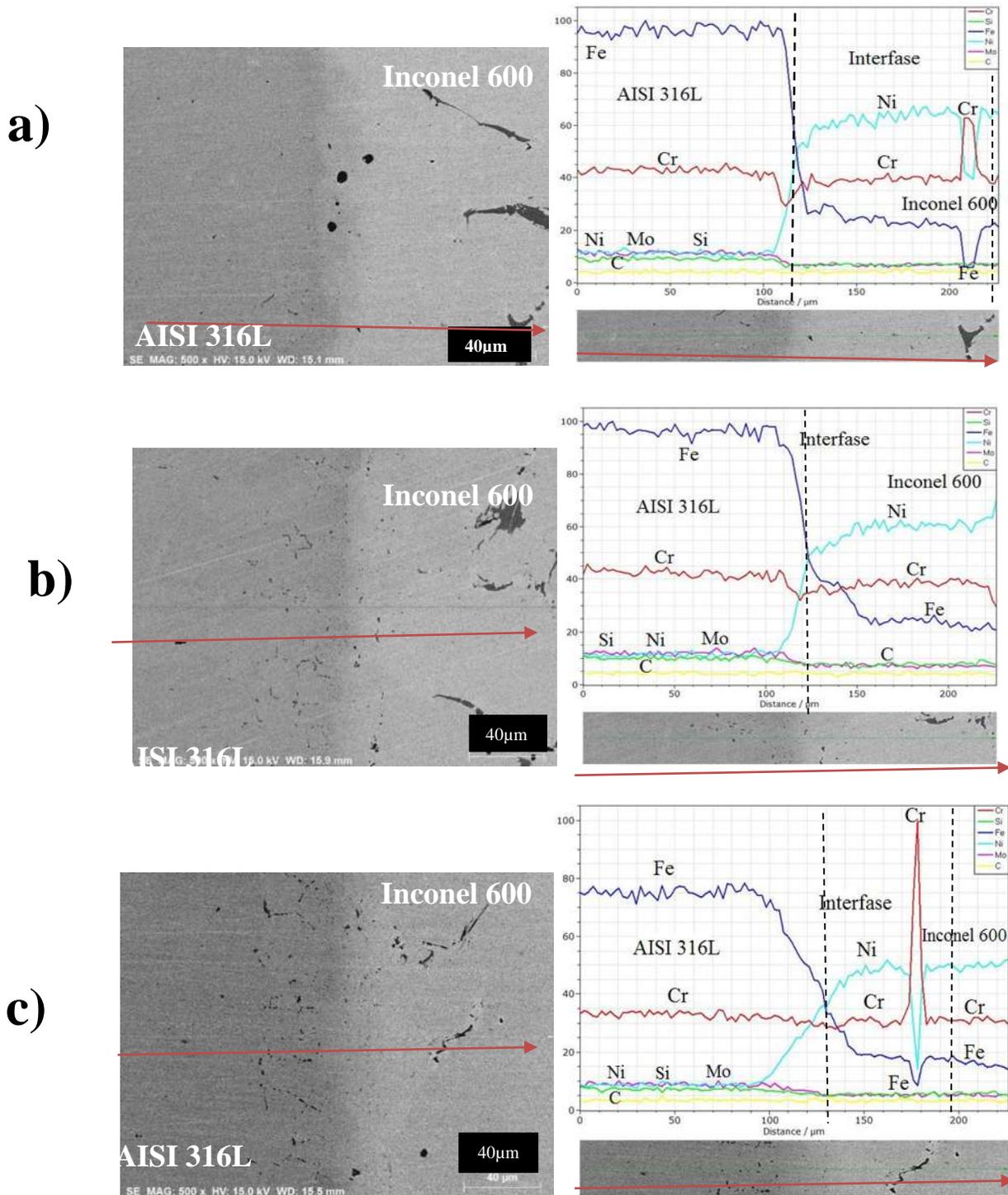


Figura 4.13 Muestra zonas de unión base Fe por análisis lineal (a) 5 minutos, (b) 15 minutos y (c) 45 minutos, los cuales son representativos.



De igual manera para las uniones con cinta base Ni, por medio de mapeos químicos elementales se determinó la difusión de los elementos, tanto en el material base como en el de aporte para cada una de las uniones con cinta base Fe a 1100°C en permanencias de 5, 15 y 45 minutos. La Figura 4.14 (g) muestra la unión a 5 minutos donde se observa la distribución de los elementos presentes Ni, Cr, Fe, Mo, C y Si, observándose una estructura homogénea con todos los elementos distribuidos por efecto de la difusión tanto en el material base y en la cinta vítrea. En la Figura 4.14 (a) se encontró el elemento Ni distribuido preferencialmente en la zona (AISI 316L/cinta vítrea) esto debido al alto porcentaje de Ni que conforman tanto al material base como elemento de unión, las Figuras 4.14 (b), (c) y (e) muestran la distribución del Cr, Mo, Si y C distribuidos homogéneamente en todas las zonas de la unión descritas con anterioridad en la Figura 4.3. Por otra parte, en la Figura 4.14 (d) se puede observar como el Fe se encuentra en mayor concentración en la parte del inoxidable 316L también difundido en pequeñas cantidades hacia la parte de la cinta, en el caso del Cr se encuentra distribuido homogéneamente, tanto en la cinta como en el AISI 316L. La Figura 4.15 (b) muestra preferencialmente que a 15 minutos de permanencia en la zona interfase presenta formas irregulares ricas en Cr las cuales fueron creciendo conforme aumentó el tiempo de permanencia partiendo de 5 a 15 minutos, pero a 45 minutos disminuyen su tamaño y aún siguen siendo ricas en Cr, por otra parte el elemento Ni se encuentran en mayor concentración en esa área comparando las uniones con cinta base Ni a 15 minutos, las formas irregulares oscuras formadas en la interfase presentan un menor tamaño y menor formación Figuras 4.16 (b) .

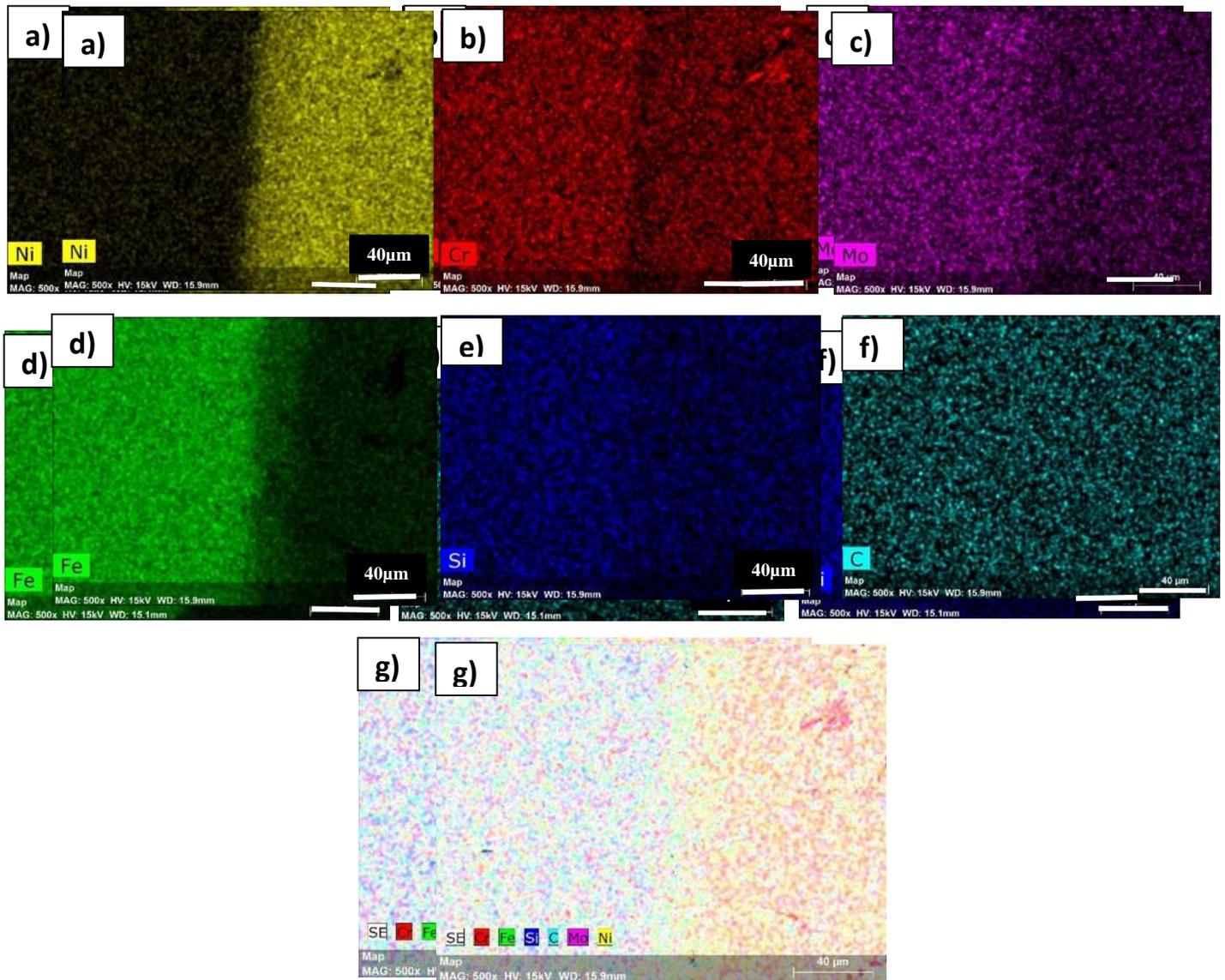


Figura 4.14 Mapeo cualitativo de unión base Fe a 5 minutos de permanencia (a) Ni, (b) Cr, (c) Mo, (d) Fe, (e) C, (f) Si y (g) distribución de Ni, Cr, Fe, Mo, C y Si.



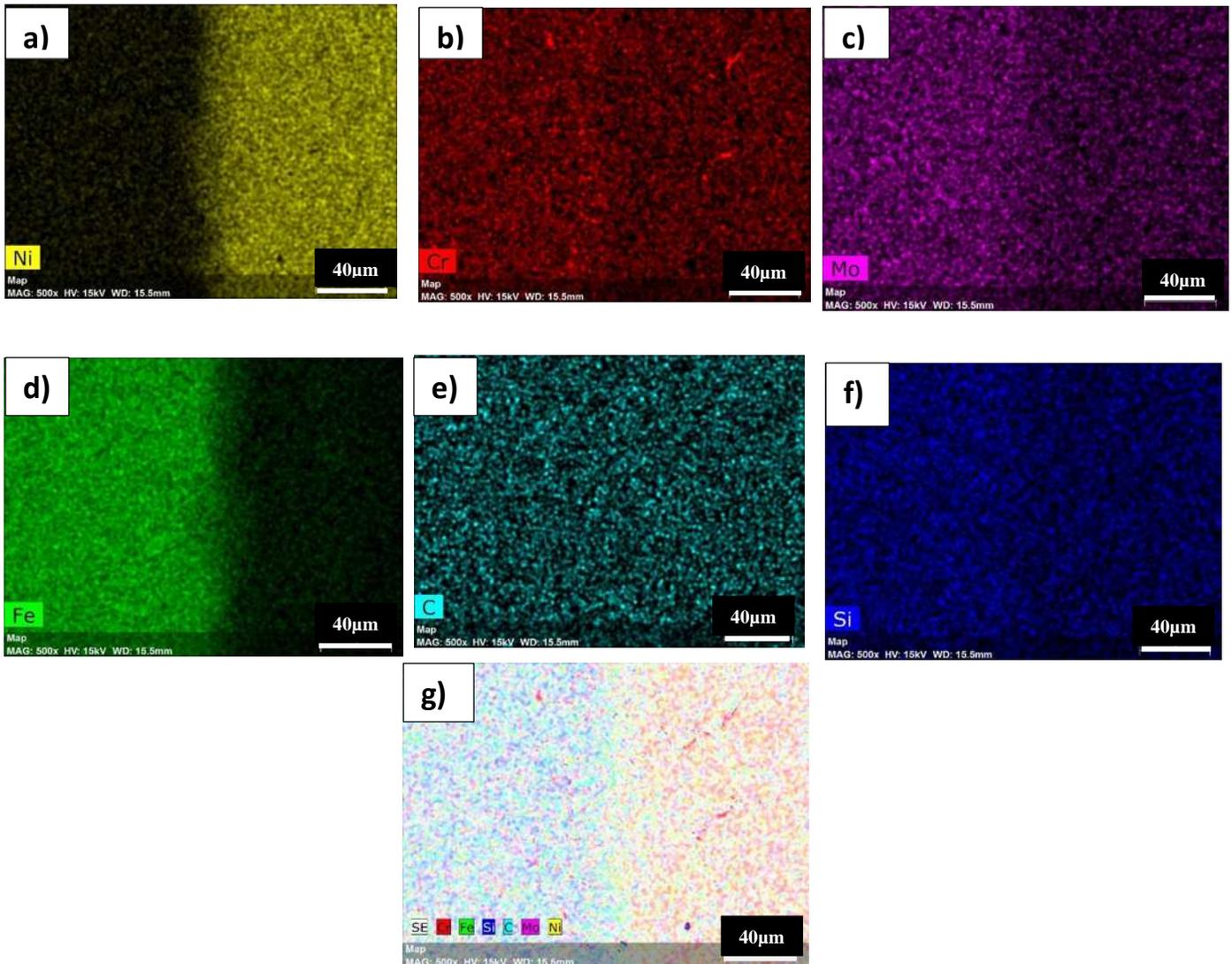
40µm

Figura 4.15 Mapeo cualitativo de unión base Fe a 15 minutos de permanencia (a) Ni, (b) Cr, (c) Mo, (d) Fe, (e) Si, (f) C y (g) distribución de Ni, Cr, Fe, Mo, C y Si.

40µm

40µm

Figura 4.16 Mapeo cualitativo de unión base Fe a 45 minutos de permanencia (a) Ni, (b) Cr, (c) Mo, (d) Fe, (e) C, (f) Si y (g) distribución de Ni, Cr, Fe, Mo, C y Si.



4.4 Resultados de ruido electroquímico

Se analizaron los datos obtenidos de las mediciones de ruido en corriente bajo control potencióstato para las uniones con una cinta amorfa base Ni y Fe a 1100°C con un tiempo de



permanencia de 5, 15, 45 minutos. Los resultados se presentan mediante gráficas de I vs tiempo. Los datos estadísticos de índice de localización se obtuvieron después de la remoción de tendencia por ajuste polinomial.

En las Figuras 4.17 (a), 4.18 (b) y 4.19 (c) se muestran las series de tiempo para uniones con cinta vítrea base Ni representadas en gráficas de I vs tiempo. Para la muestra de Ni 5 minutos se muestra la Figura 4.17 (a) se puede observar dos tipos de señales: a) Oscilaciones de baja amplitud asociados a un estado de pasivación y (b) señales transitorias, predominando las oscilaciones de baja amplitud Para la unión Ni a 15 minutos Figura 4.18 (b) se observan oscilaciones con número de eventos transitorios durante el tiempo de análisis Botana [27] señala que el comportamiento de este tipo de señal transitoria se asocia a la formación de picaduras metaestables. Para la muestra a tiempo de permanencia de 45 minutos se observan oscilaciones de baja amplitud asociados a un estado de pasivación, sin embargo, la amplitud de la señal es mayor que la muestra con tiempo de permanencia a 5 minutos Figura 4.19 (c). La corrosión generada en estas uniones es localizada por picaduras metaestables las cuales generan una capa pasiva por la presencia del Cr, específicamente en los límites de grano, las uniones con una cinta amorfa base Fe con dos materiales disimiles AISI 316L e Inconel 600 presentan una superficie con mínima susceptibilidad al ataque electroquímico en agua de mar.

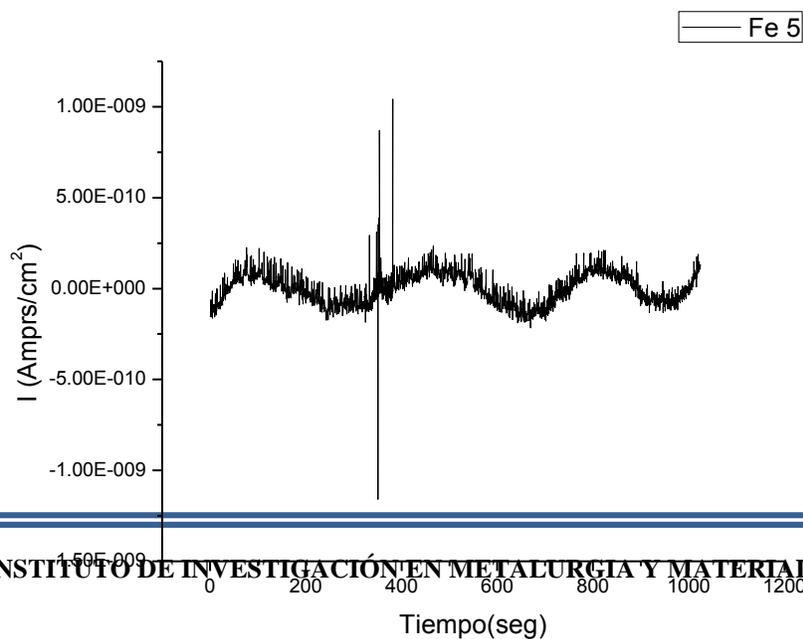




Figura 4.17 Tránsitos de ruido electroquímico de i vs t para las muestras unidas con cinta base Ni a 5 minutos de permanencia.

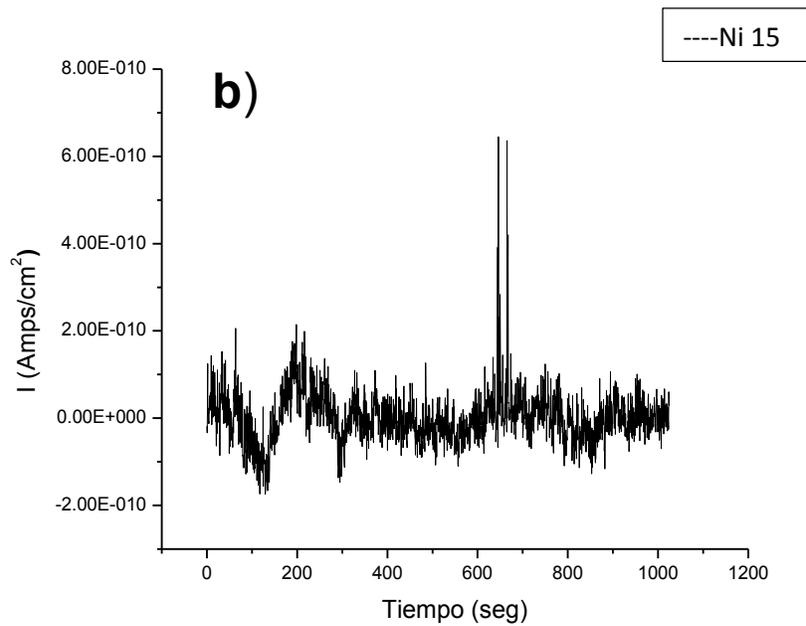


Figura 4.18 Tránsitos de ruido electroquímico de i vs t para las muestras unidas con cinta base Ni a 15 minutos de permanencia.

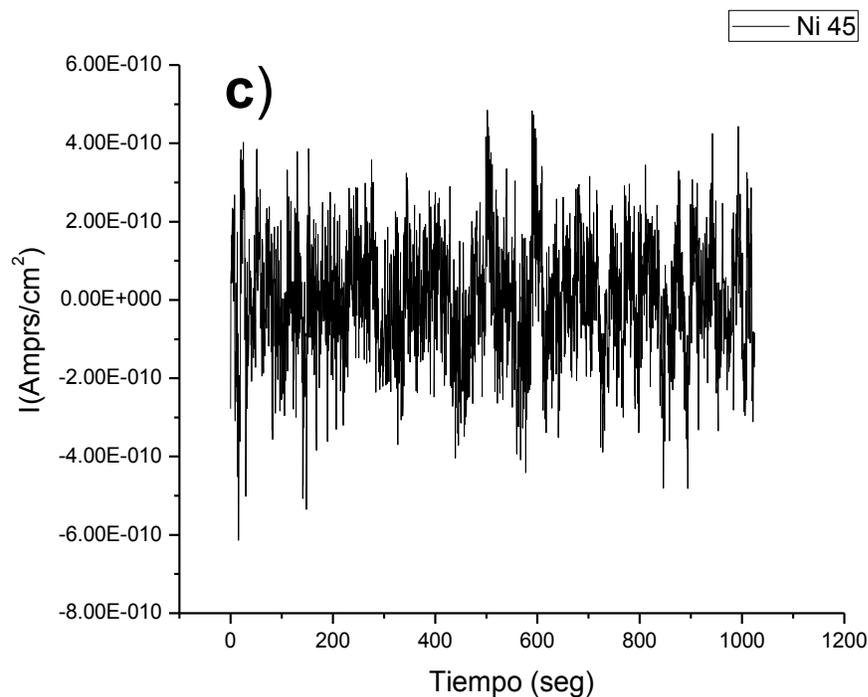


Figura 4.19 Tránsitos de ruido electroquímico de i vs t para las muestras unidas con cinta base Ni a 45 minutos de permanencia.

La Figura 4.20 representa una comparación entre las series de tiempo a permanencia de 5, 15 y 45 minutos, en el tiempo inicial de la medición se puede observar un tipo de señal: a) Señales transitorias. La presencia de tránsitos de forma característica se distingue con facilidad del resto del registro de ruido electroquímico por su intensidad y duración. Estos tránsitos se manifiestan por lapsos de tiempo seguidos de oscilaciones de baja amplitud durante el tiempo de análisis. De acuerdo a la literatura [27, 42, 43] la aparición de tránsitos depende de eventos específicos asociados a procesos de corrosión localizada. La ampliación de uno de los tránsitos revela que este evento se caracteriza por un incremento súbito de corriente seguido de una caída exponencial. Para las uniones con cinta base Fe la señal de corriente se compone de lapsos intermitentes de tránsitos y oscilaciones de baja amplitud. Los registros de ruido correspondientes a los procesos de corrosión localizada son similares a los de voltaje, distinguiéndose los tránsitos de una forma clara.

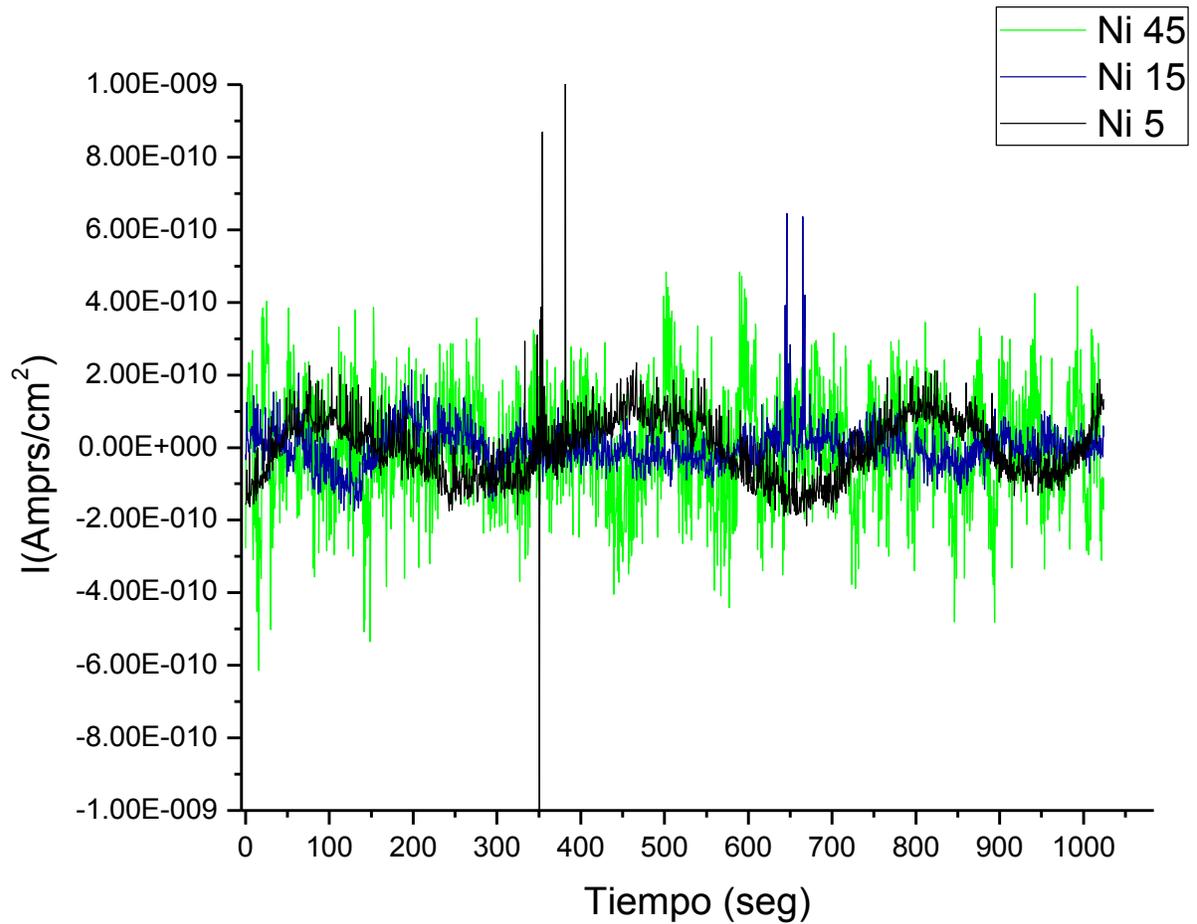


Figura 4.20 Tránsitos de ruido electroquímico general de i vs t para la muestra base Ni a 5, 15 y 45 minutos para pruebas de ruido en corriente.



En las Figuras 4.21 (a), 4.22 (b) y 4.23 (c) se muestran las series de tiempo de la muestra con cinta base Fe a 1100°C expuestas al electrolito agua de mar. Notoriamente se observan fluctuaciones de corriente de baja intensidad a través del tiempo de medida, lo cual sugiere que el proceso de corrosión que se lleva es localizado con comportamiento similar en las series de tiempo registrados en las uniones con cinta vítrea base Ni. En las Figuras 4.22 (b) y 4.23 (c), se han representado registros de ruido electroquímico medidos en las uniones a tiempos de permanencia de 15 a 45 minutos, se observa como destacan claramente tránsitos de dirección opuesta a la señal de corriente. Por su parte la Figura 4.24 representa una comparación entre las series de tiempo de permanencia de 5, 15 y 45 minutos; en el tiempo inicial de la medición se observa más claramente como destacan estos tránsitos de dirección opuesta a la señal de corriente. De acuerdo a Homborg y colaboradores [37] determinan que mediante la observación de tránsitos donde la amplitud no es cero en el dominio del tiempo, la forma transitoria puede usarse como un primer paso global de identificación de la corrosión con respecto a su cinética de transferencia de carga, por lo tanto, asocian tránsitos en dirección opuesta a corrosión localizada por picaduras.

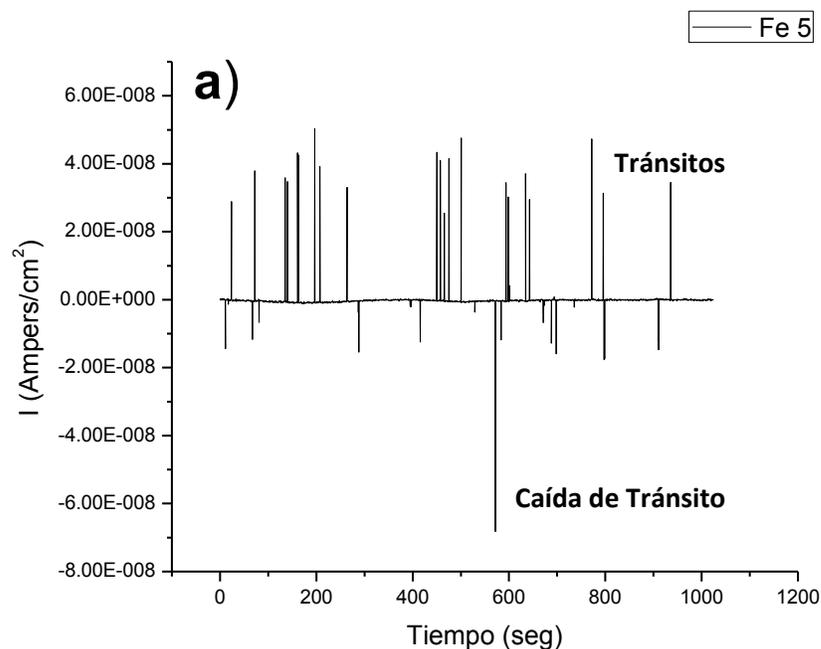




Figura 4.21 (a) Tránsitos de ruido electroquímico i vs t para las muestras unidas con cinta base Fe a 5 minutos de permanencia.

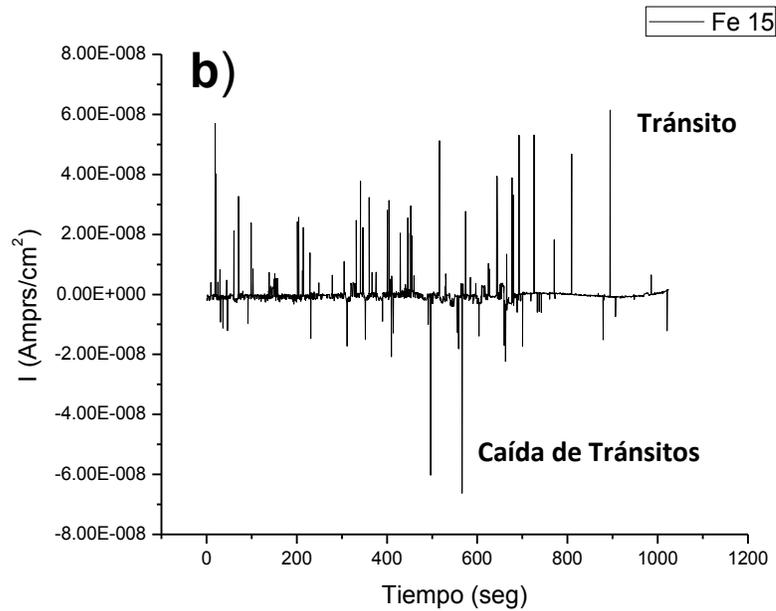


Figura 4.22 (b) Tránsitos de ruido electroquímico i vs t para las muestras unidas con cinta base Fe a 15 minutos de permanencia.

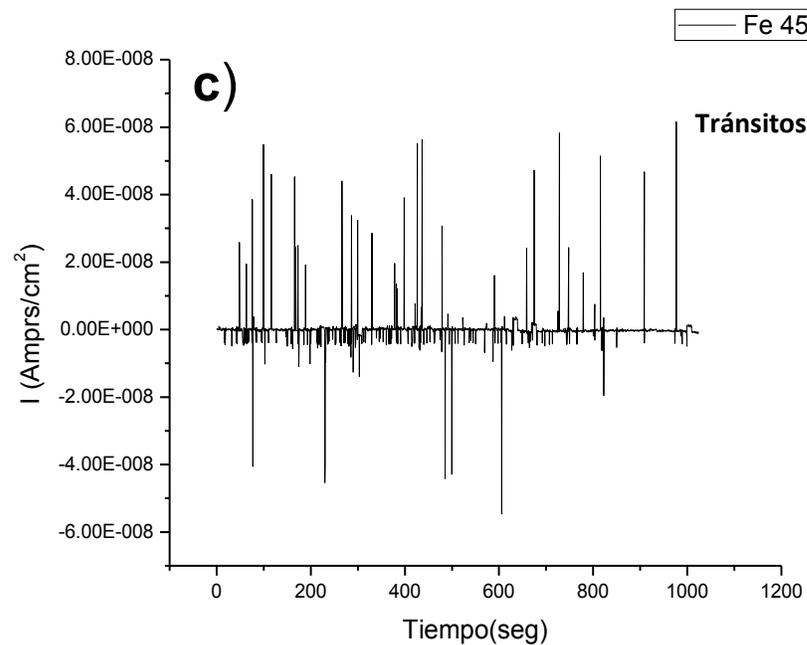




Figura 4.23 (c) Tránsitos de ruido electroquímico i vs t para las muestras unidas con cinta base Fe a 45 minutos de permanencia.

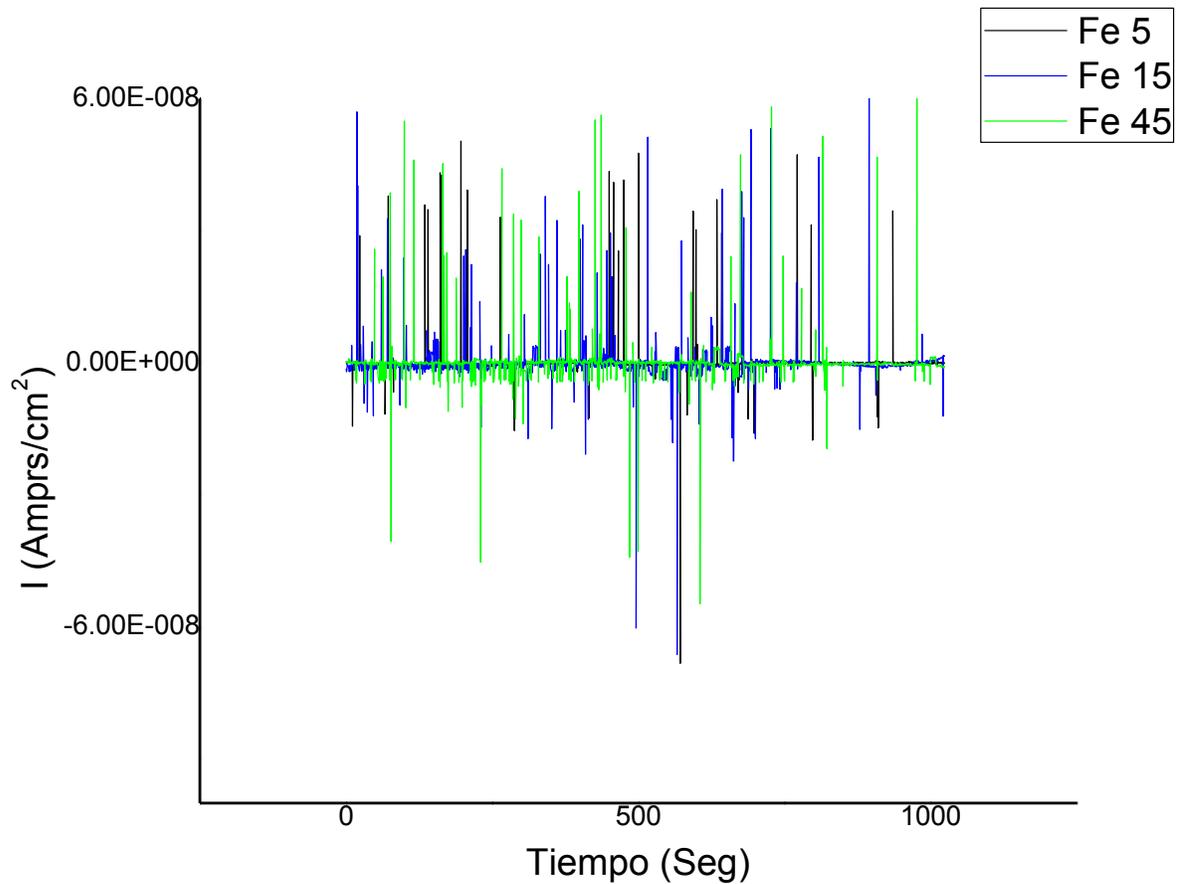


Figura 4.24 Tránsitos de ruido electroquímico general de i vs t para la muestra base Fe a 5, 15 y 45 minutos de permanencia.



La Tabla 4.5 presenta los valores de índice de localización (IL) en función del tiempo de medición, donde se observan a las uniones a diferentes condiciones de ataque electroquímico localizado, lo cual se relaciona con lo observado en las series de tiempo. Para las uniones donde se usó una cinta base Ni se obtuvieron valores de índice de localización (IL): 0.84, 0.85 y 0.92 y para las uniones usando cinta base Fe el IL fue de: 0.42, 0.44 y 0.62 esto se observa gráficamente en la Figura 4.25 donde estos resultados están dentro del rango 0.1 a 1 que corresponde a la clasificación de corrosión localizada ya mencionada con anterioridad. De acuerdo a Botana [27], Amaya [28] y Cottis [29] en diversos estudios realizados a los aceros inoxidable del tipo AISI 316L, SS304, encontraron mediante la aplicación de diferentes herramientas matemáticas para el análisis de los datos obtenidos en las mediciones de ruido electroquímico, que el mecanismo de corrosión presente al someter estos aceros a medios de cloruro de sodio o ambientes marinos presentan corrosión localizada por picaduras. Al inicio de las mediciones de ruido electroquímico se identifica la formación de tránsitos característicos de la iniciación de picaduras, al avanzar el proceso de medición permitió observar la propagación de las mismas, encontrando que las fluctuaciones de corriente son consecuencia del transporte de masa, mientras que las fluctuaciones de voltaje son causadas por los eventos en la superficie del electrodo.

Tabla 4.5 Cálculo del I.L para uniones cinta base Fe/base Ni a 5, 15 y 45 minutos.

Unión brazing	Índice de localización (I.L)
Ni 5	0.84
Ni 15	0.85
Ni 45	0.96
Fe 5	0.42
Fe 15	0.44
Fe 45	0.62

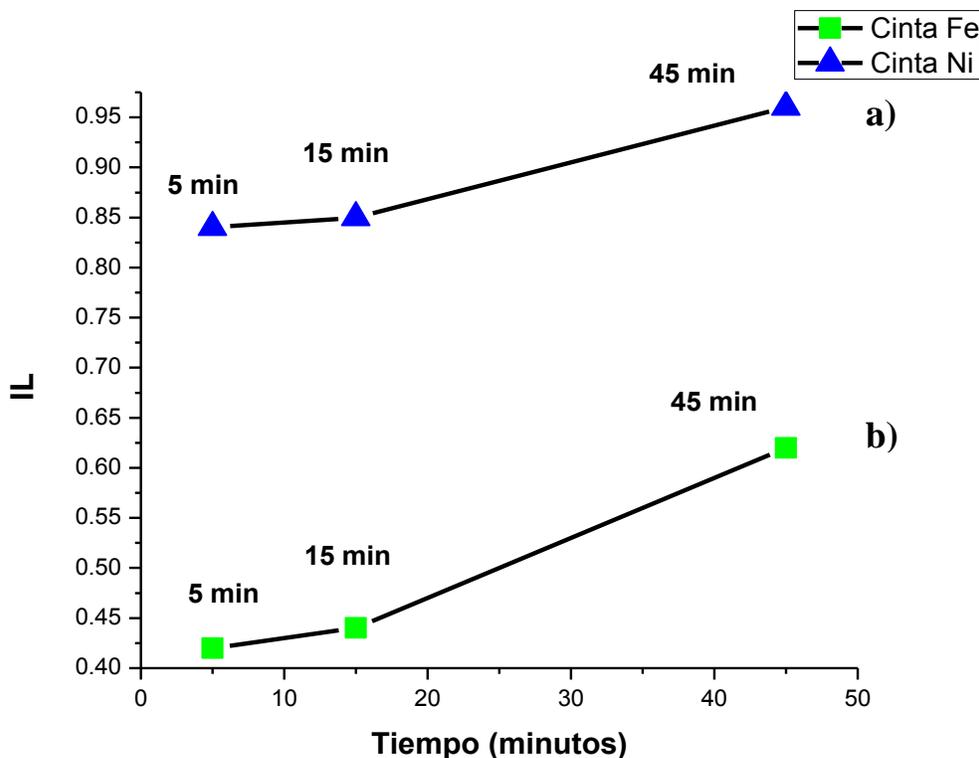


Figura 4.25 Índice de localización (I.L.) para uniones a 5, 15 y 45 minutos (a) cinta base Ni y (b) cinta base Fe

4.4.1 Caracterización microestructural por MEB para uniones sometidas a prueba electroquímica de ruido.

En la Figura 4.26 (a), (b) y (c) para la unión a 5 minutos con cinta vítrea base Fe se puede observar en las micrográficas la sección transversal, en la cual se aprecia el tipo de corrosión localizada por picadura, estas picaduras se observan preferencialmente en los materiales base Inconel 600 y AISI 316L presentando huecos pequeños y con poca profundidad, esto se relaciona con picaduras metaestables. En la Figura 4.26 (d) se observa la zona interfase presentando corrosión localizada, en este caso no fue generada por picaduras sino por hendiduras esto debido a que las uniones a 5 minutos con cinta base Ni no unieron perfectamente en los extremos de la



unión, por lo tanto estos sitios de grietas fueron zonas preferenciales para que se genere corrosión por hendiduras esto se puede observar de igual manera en la Figura 4.27 (a), (b), (c) y (d) que corresponde a la unión con cinta base Fe a permanencia de 15 minutos. Hoseinie y colaboradores [36] encontraron descomposición instantánea de frecuencia de tránsitos en las señales de ruido potencial electroquímico, observaron cambios en el proceso de corrosión a lo largo del tiempo para ambos electrodos incluyendo dos etapas diferentes: la formación de picaduras, seguido de un comportamiento pasivo-activo y junto con la observación de picaduras en las micrografías de la superficie dañada correlacionan que por cada evento transitorio existe corrosión localizada por picadura.

Por otra parte, encontraron corrosión localizada por hendidura y mencionan que a medida que avanza se alcanza la propagación continua de algunos micro-pozos existentes, pero otros permanecen estables. Mencionan que debe considerarse que el mecanismo de corrosión de la hendidura puede generar en gran medida picaduras, generando éstas, iniciación de picadura metaestable dentro de la hendidura. En las Figuras 4.28 (a), (b), (c) y (d) se pueden ver las micrografías en uniones a tiempo de permanencia de 45 minutos con cinta vítrea Fe mostrando picaduras en el Inconel 600 y AISI 316L. Por su parte en la zona interfase sobre heterogeneidades de formas irregulares oscuras ocurre iniciación de huecos pequeños y con poca profundidad, esto corresponde a formación de picadura metaestables. La Figura 4.28 (d) muestra las micrografías correspondientes a las uniones a 45 minutos de permanencia cinta vítrea base Fe, se observan picaduras en pequeñas zonas de la superficie del Inconel 600 y AISI 316L que sufren corrosión localizada en áreas menores, mostrando una superficie con ataque electroquímico menos agresivo, por lo tanto se genera una capa sobre la superficie que se mantiene pasiva, esto conlleva a menor número de picaduras formadas. De acuerdo a Sedriks [43] quien menciona los diferentes tipos de heterogeneidades sobre la superficie en la iniciación de la picadura, los defectos espaciales, compuestos intermetálicos, segundas fases e inclusiones no metálicas son sitios preferenciales para la nucleación de picadura



En la Figura 4.29 (a), (b), (c) y (d) para la unión a 5 minutos con cinta vítrea base Ni se aprecia corrosión localizada por picadura, estas picaduras se observan preferencialmente en los materiales base Inconel 600 y AISI 316L, presentando picaduras en los límites de grano generadas por ser una zona pobre en Cr, siendo muy pequeñas y con poca profundidad, esto corresponde a picaduras metaestables. En la Figura 4.29 (d) y (f) se muestra la zona interfase para la unión a 5 minutos con cinta vítrea base Ni presentando corrosión localizada por hendidura, se observa una cavidad a lo largo de la unión que corresponde a un ataque electroquímico altamente agresivo, este surgió por la desunión en los extremos de la muestra, en este caso no fue generada por picaduras sino por hendiduras. En las Figura 4.30 (a), (b), (c) y (d) y Figura 4.31 (a), (b), (c) y (d) correspondientes a la unión con cinta base Ni a permanencia de 15 y 45 minutos donde se aprecian picaduras metaestables en los dos materiales base, pero mayormente en el Inconel 600 y la corrosión por hendidura altamente agresiva en la zona interfase. Comparando así las uniones con cintas base Fe se encontró que presentan una menor resistencia electroquímica, formando mayor número de picaduras siendo más susceptibles a este fenómeno electroquímico. Hoseinieh y colaboradores [36] relacionan los tránsitos en descomposición de frecuencia instantánea obtenidas por señales de ruido electroquímico, con el inicio de la formación de picaduras que se ven en la micrografía del electrodo de trabajo de la superficie dañada. Notaron visualmente que, el inicio de la corrosión de las picaduras a través del ataque localizado ocurrió inmediatamente después de la inmersión en el electrolito. Estas picaduras cambian a hendiduras al volverse más amplias con el aumento de los tiempos de exposición, es probable que debido a la degradación de la capa depositada y al mayor acceso del electrolito que contiene oxígeno disuelto a las picaduras, los SS pueden repasivarse y permanecer en un estado más o menos pasivo después de una exposición prolongada.

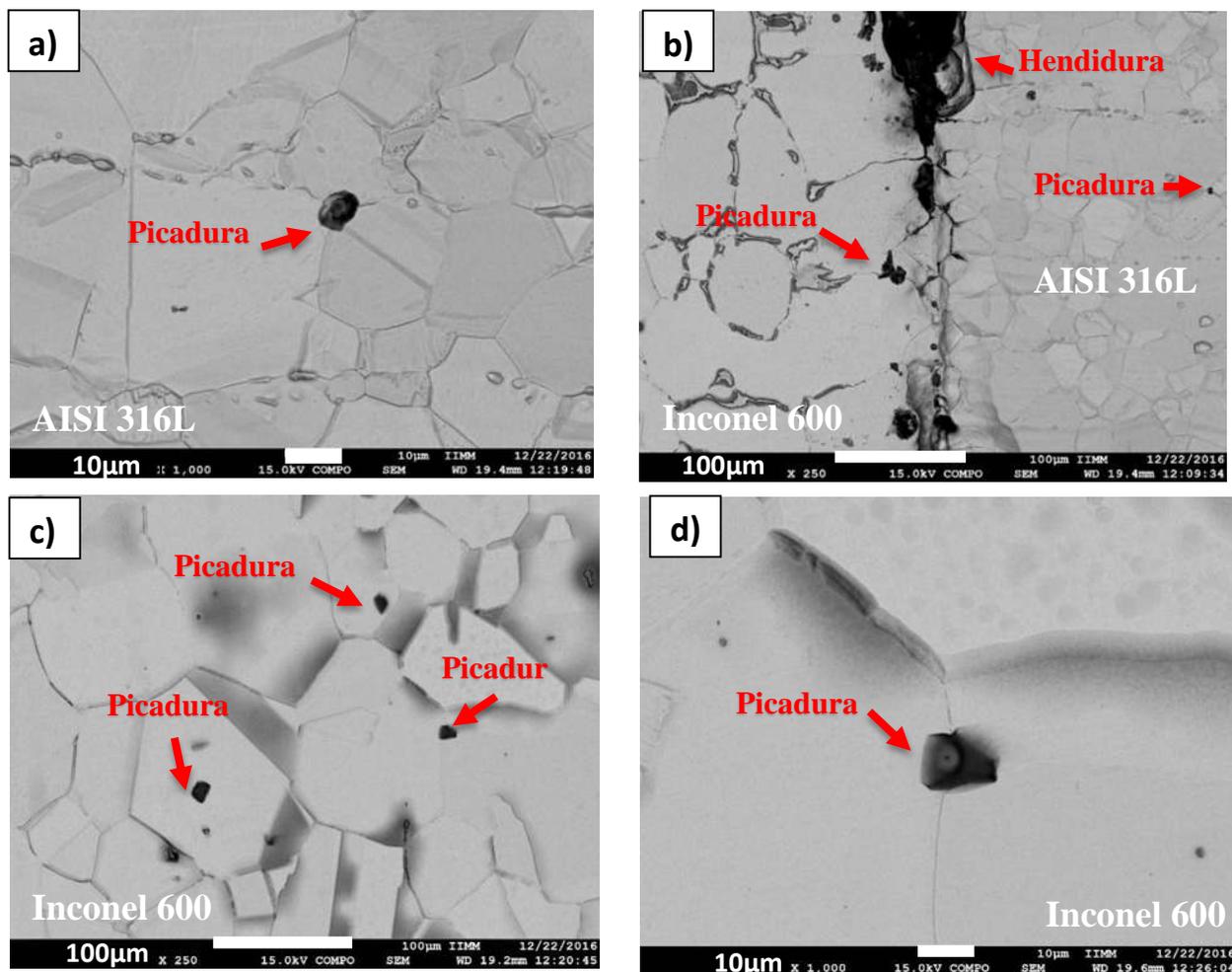


Figura 4.26 Unión cinta base Fe a 5 minutos bajo prueba de ruido electroquímico (a) AISI 316L, (b) zona interfase, (c) y (d) Inconel 600.

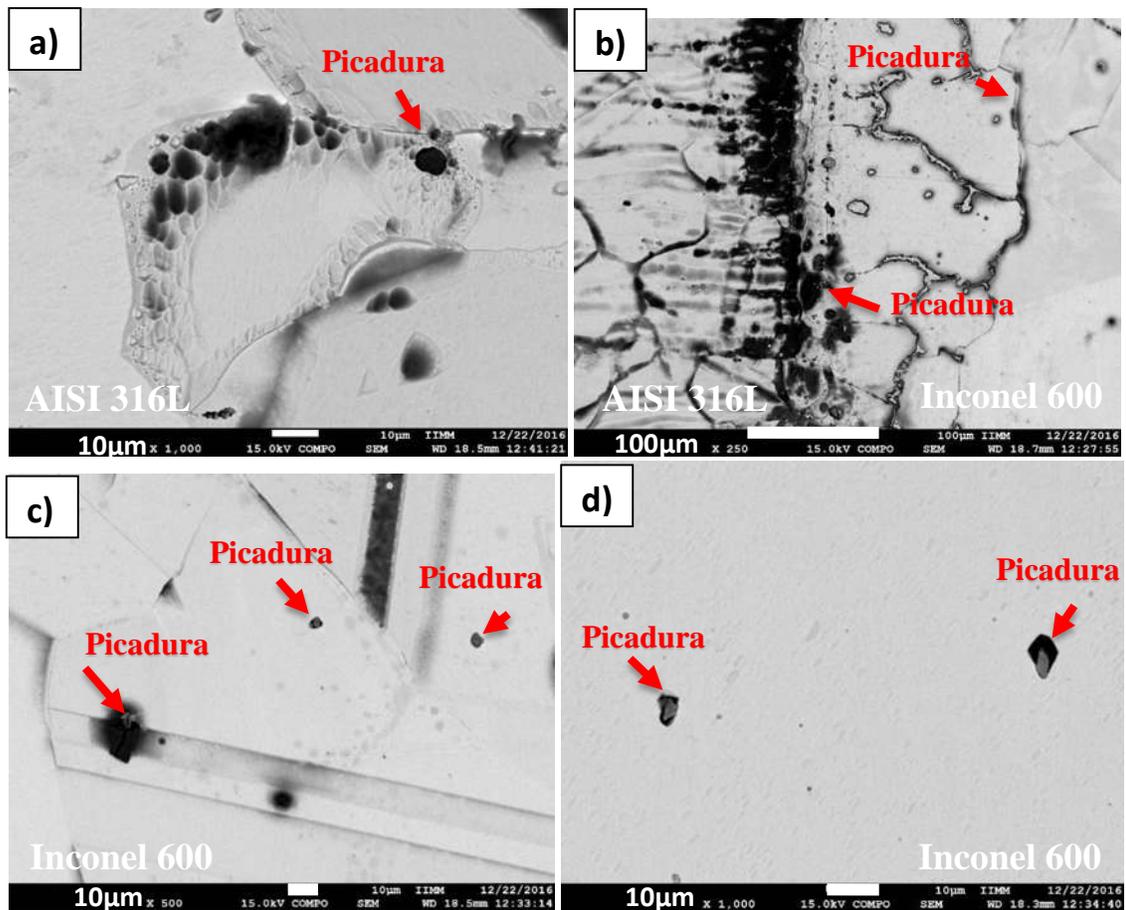


Figura 4.27 Unión cinta base Fe a 15 minutos bajo prueba de ruido electroquímico (a) AISI 316L, (b) zona interfase y (c), (d) Inconel 600.

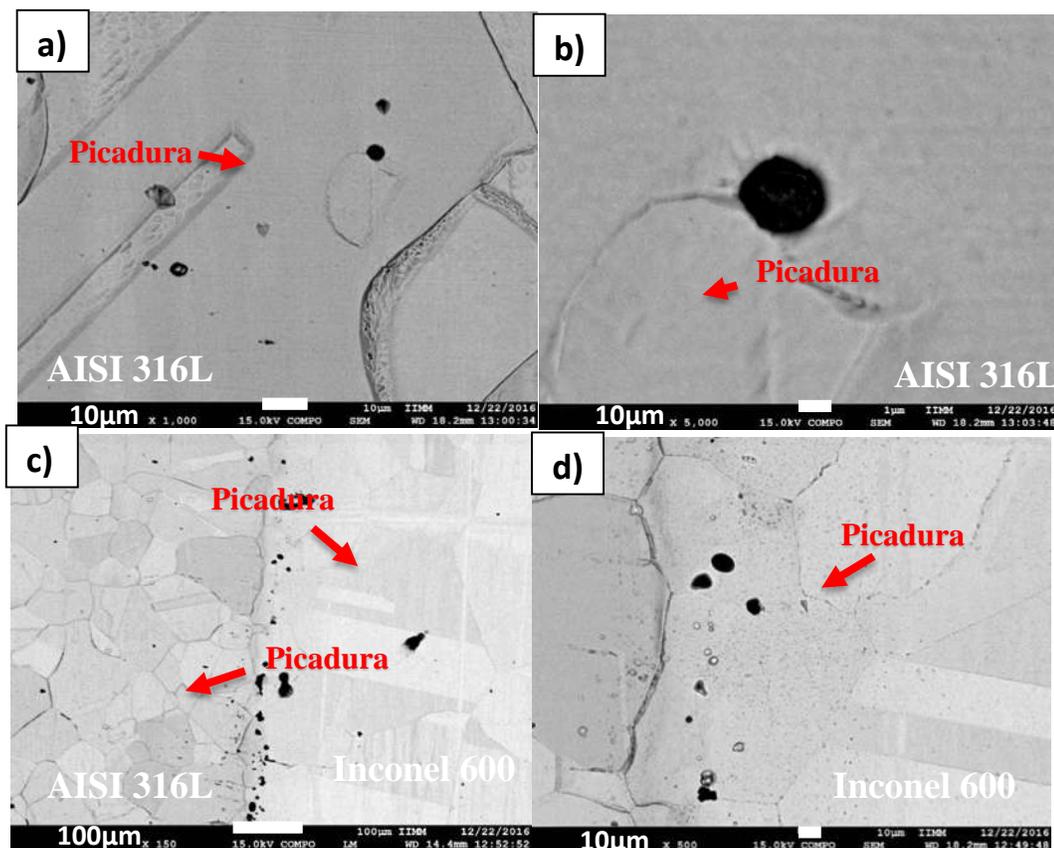


Figura 4.28 Unión cinta base Fe a 45 minutos bajo prueba de ruido electroquímico (a) y (b) AISI 316L, (c) zona interfase, (d) Inconel 600.

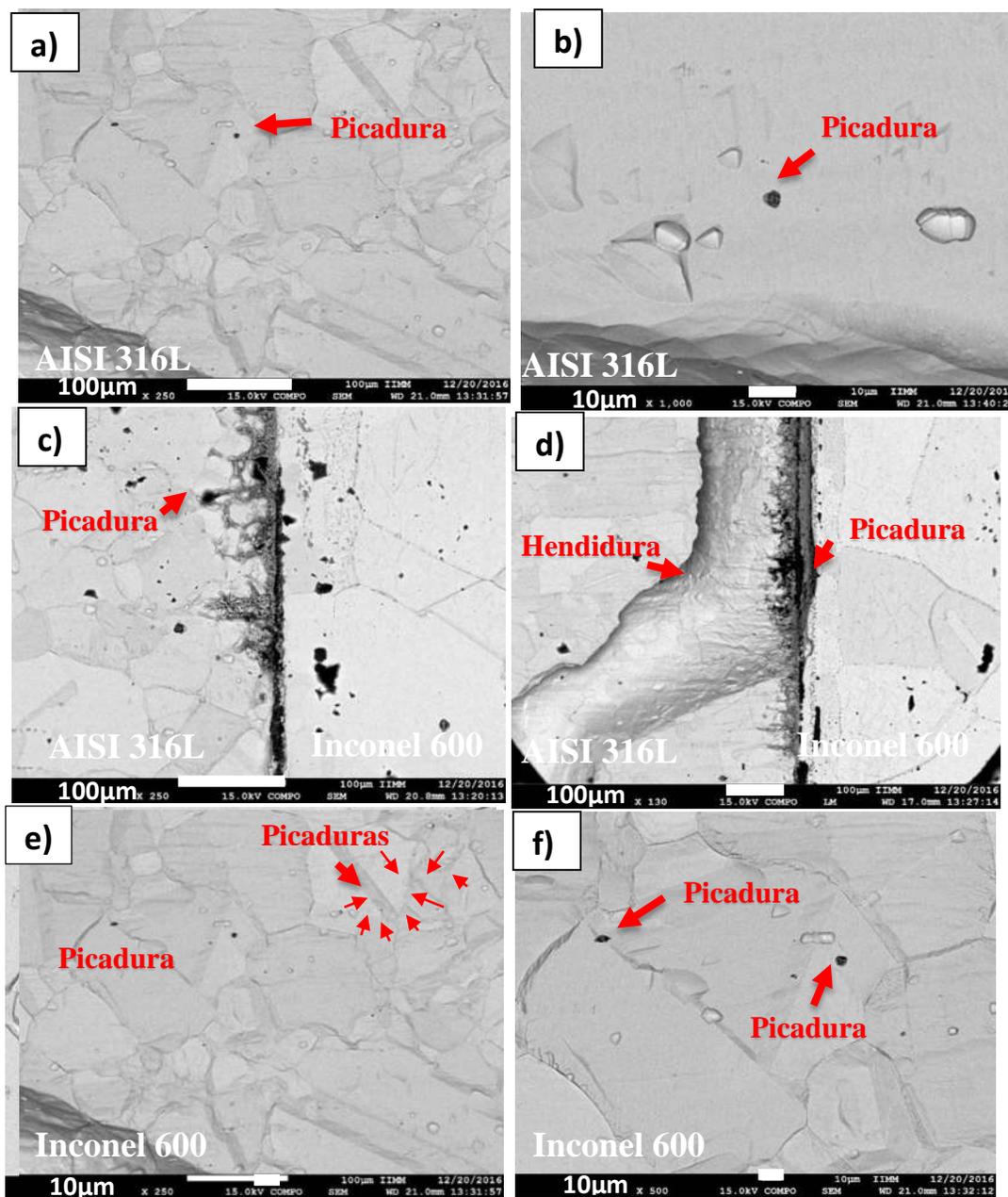


Figura 4.29 Unión cinta base Ni a 5 minutos bajo prueba de ruido electroquímico (a), (b) AISI 316L, (c) y (d) interfase, (e) y (f) Inconel 600.

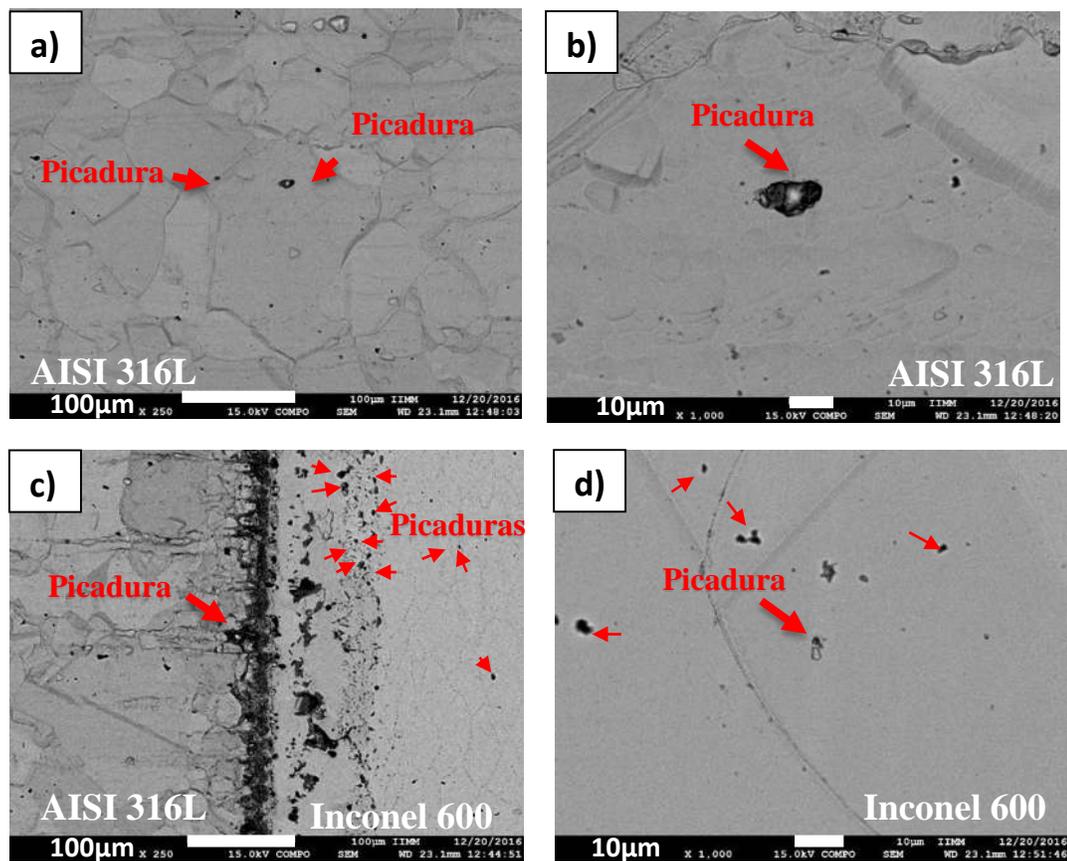


Figura 4.30 Unión cinta base Ni a 15 minutos bajo prueba de ruido electroquímico (a) y (b) AISI 316L, (b) Interfase, (c) y (d) Inconel 600.

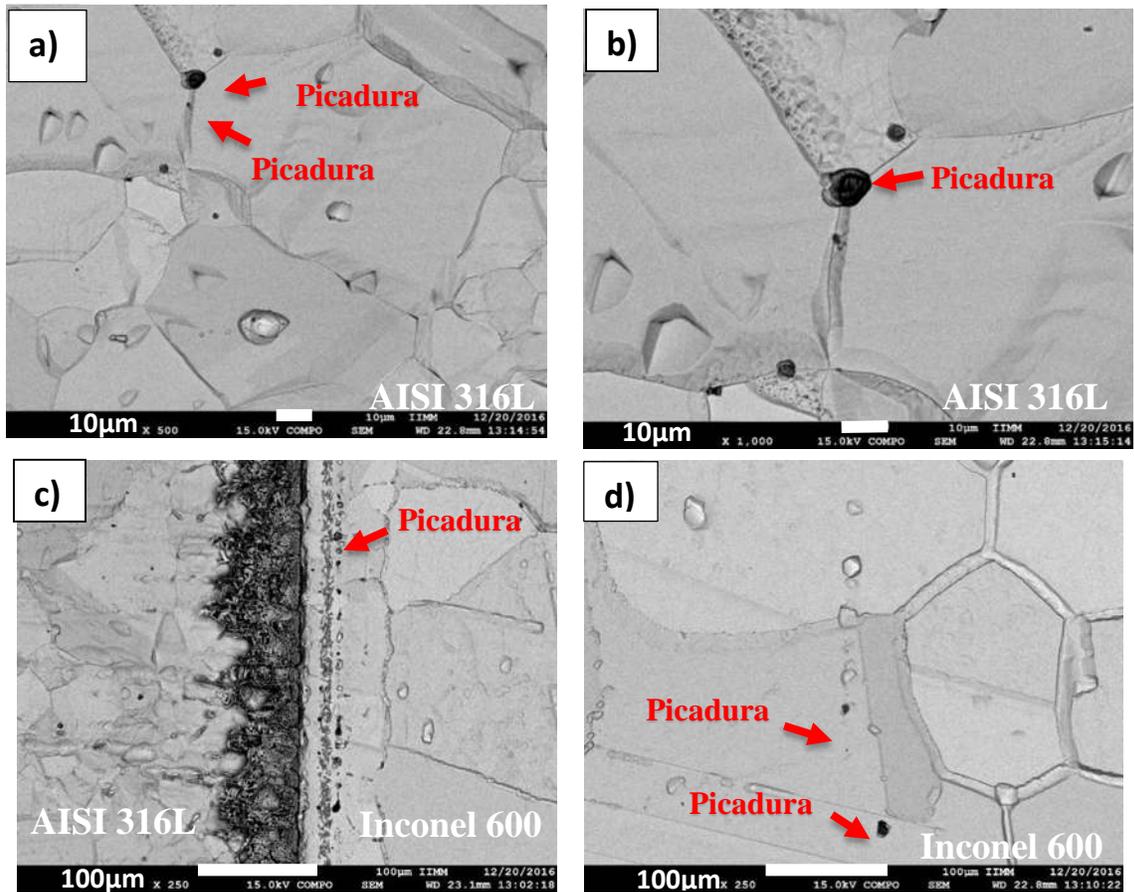


Figura 4.31 Unión cinta base Ni a 45 minutos bajo prueba de ruido electroquímico (a) AISI 316L, (b) Interfase, (c) y (d) Inconel 600.



4.5 Etapa 6: Análisis de nanodureza en las uniones AISI 316L/Cinta/Inconel 600.

En la Figura 4.32 se describe una de las curvas carga-penetración durante el ensayo de nanoindentación por este método, se presentan diferentes zonas en la curva carga-penetración. A) es el límite elástico que, al dejar de aplicar la carga el material regresaría a su forma inicial sin presentar deformación, B) representa la zona elastoplástica donde podrían presentarse varios cambios de acuerdo al material, esto dependerá de su homogeneidad, C) es el punto de máximo de carga aplicada y D) en esa curva es donde se aplica el método de Oliver y Pharr [31] al dejar de aplicar la carga en esta zona de recuperación elástica, sí el material fuese dúctil recuperaría su forma original.

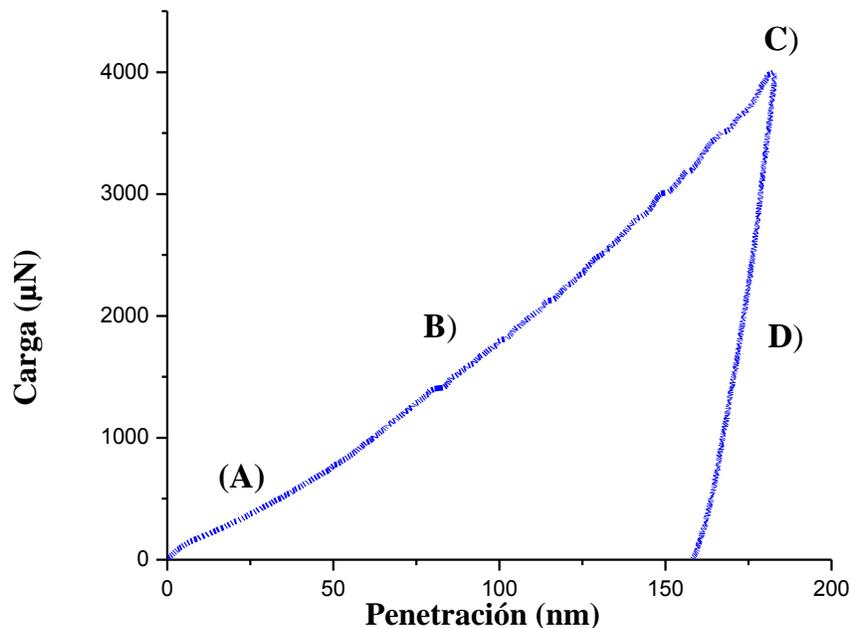


Figura 4.32 Curva carga vs penetración de la indentación en unión con cinta base Ni a 5 minutos [31].

En la Figura 4.33 (a) se muestran cada una de las indentaciones en un rango de 0 a 15 obtenidas del ensayo de nanoindentación. Se observa su profundidad y huellas de indentación generalmente homogéneas y sin variación, la superficie del material en esta zona no presenta impurezas, ni rayado, ni inclinación sobre la superficie; esto es muy importante para obtener resultados con la menor variación operacional.

En la Figura 4.33 (b) se muestra la misma zona en 3D. Se muestra la profundidad y dimensiones de las indentaciones en área de $100\mu\text{m}^2$. Este esquema es para comprobar que efectivamente el equipo realizó cada indentación con cierta profundidad, y no sólo fue un rayado por la punta del indentador, sino que realmente aplicó la carga de $4000\ \mu\text{N}$ penetrando superficialmente el material.

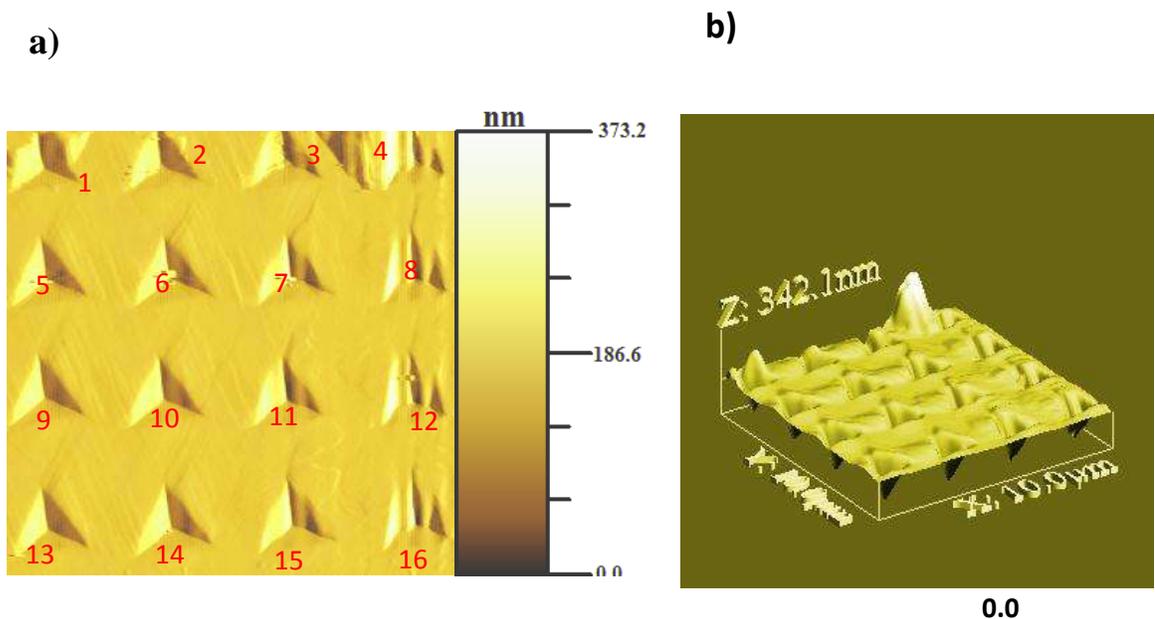


Figura 4.33 Representación de las huellas generadas con indentador con punta verckovich (a) y (b) imagen en 3D del área topográfica unión a 5 minutos con cinta base Ni a 1100°C , se muestra la zona AISI 316L.



4.5.1 Perfil y morfología de huellas residuales de indentación

En la Figura 4.34 se muestran los perfiles obtenidos de las huellas de indentación, específicamente zona interfase (AISI 316L/Cinta /Inconel 600). A esta zona corresponden diferentes huellas de indentación, de acuerdo a su morfología sobre la superficie muestran diferentes características como lo es profundidad de penetración, generalmente para esta zona y en todas las condiciones se observa que la penetración de las huellas no es profunda, por lo tanto, cuanto menor sea el tamaño de la huella más importante será el gradiente de deformación. Especificando las características que presentan las uniones con cinta base Ni a tiempo de permanencia de 5 minutos en la Figura 4.34 (a) se pueden ver las huellas 0, 1, 2, 3 y 4 como huellas pequeñas que cayeron en posibles intermetálicos formados por mecanismos de difusión, estas fases intermetálicas ricas en Cr-Fe-Ni clasificadas como fase σ de acuerdo al diagrama ternario de la Figura 4.11 (b) mostrada anteriormente, se caracterizan por su alto grado de dureza y fragilidad por lo tanto, esta zona que no está libre de defectos superficiales o formas aciculares obscuras en cada huella presenta valores de $H=4.32$ GPa, $H=4.14$ GPa, $H=6.06$ GPa, $H=5.31$ GPa, $H=4.15$ GPa. En la Figura 4.34 (b) se examina la indentación número 2 a magnificaciones de $1\mu\text{m}$ en la parte baja de la indentación se percibe una forma irregular con tono más oscuro, esto sugiere que la indentación se realizó en una zona colindante a una fase intermetálica donde $H=6.06$ GPa. Para la unión a 15 minutos con cinta base Ni presentada en la Figura 4.34 (c) las indentaciones 5 y 6 se ven más homogéneas en tamaño, forma y penetración. Por su parte en las indentaciones 2, 3 y 4 se presentan formas irregulares, generando que la nanodureza varíe, para esto se compararon los resultados obtenidos de cada indentación, $H=4.80$ GPa, $H=3.13$ GPa, $H=4.17$ GPa, $H=2.97$ GPa, $H=2.61$ GPa. Siendo $H=4.80$ GPa el valor máximo obtenido correspondiente a la indentación 2 presente en la Figura 4.34 (d) notándose que esta indentación a mayores aumentos, resulta pequeña y con poca penetración.

En la Figura 4.34 (e) se muestran las indentaciones numeradas 3, 4, 5, 6, 7 y 8 obtenidas del ensayo de nanodureza para las uniones con cinta base Ni a 45 minutos de la zona interfase AISI 316L/Cinta/Inconel 600 se observa la profundidad de cada una de las huellas de indentación



encontrándose que no son homogéneas presentando variación de $H=3.67$ GPa, $H=3.23$ GPa, $H=3.46$ GPa, $H=3.56$ GPa, $H=3.88$ GPa, $H=3.77$ GPa, se puede ver que las huellas son pequeñas y profundas, obteniendo valores elevados específicamente en las zonas interfase, por lo tanto, las propiedades mecánicas no son uniformes por la presencia de fases intermetálicas. La Figura 4.30 (f) muestra la huella de indentación 5 misma que obtuvo el promedio mayor de nanodureza, la huella no es muy profunda sobre la superficie, pero se observa gran cantidad de formas irregulares oscuras lo que indica que la huella cayó dentro de una de estas formas, por este motivo la propiedad mecánica elevada de nanodureza respecto a las otras huellas.

La Figura 4.35 (a) muestra las huellas de indentación sobre la superficie de la muestra con cinta base Fe a 5 minutos numeradas 5, 6, 7, 8, 9 y 10. Las indentaciones 5, 6 y 7 por lo que se observa son más profundas y grandes que las indentaciones 8, 9 y 10, lo que tal vez indica que las tres últimas resultan más duras que las tres primeras, por este efecto se puede decir que no es muy homogénea esta zona y en la Figura 4.35 (b) se muestra la indentación número 10 a magnificaciones de $1\mu\text{m}$, en el centro de la imagen se observan mayor número de fases aciculares oscuras cercanas a la huella; la misma zona presenta una nanodureza y tamaño de huella mayor comparada con la unión a 5 minutos con cinta base Ni. A continuación, en la Figura 4.35 (c) para la unión a 45 minutos con cinta base Fe se muestran numeradas las seis indentaciones aplicadas en la zona interfase, en la imagen claramente se observa que presenta diferente morfología o estructura, en esta zona se formaron intermetálicos que precipitaron por la difusión de la cinta en el metal base al presentar afinidad química con los elementos Cr y Fe. Comparando las huellas que dejó el indentador se presentan cambios en nanodureza para las huellas 2 y 3, no difiriendo demasiado en tamaño y profundidad. Las huellas 4 y 5 son todavía más pequeñas y con menor profundidad y las huellas 6 y 7 presentan menor deformación plástica con un tamaño menor que las anteriores por lo tanto, se podría asegurar que éstas dos últimas penetraciones, se realizaron en fase intermetálica “ σ ”. A continuación en la Figura 3.35 (d), se puede ver la huella 7 en la parte baja a la izquierda una figura ovalada sobre la superficie, debido a que en la zona interfase hay difusión de átomos de Fe, Cr y Ni, los cuales a velocidad lenta de enfriamiento de la muestra sin usar ningún medio, conlleva a la formación de la fase sigma “ σ ”.



Por otra parte este intermetálico se formó por la gran afinidad que existe entre estos dos elementos químicos ya mencionados. Comparando los resultados de las uniones con cinta base Fe y/o Ni en los dos tipos de unión, la unión con cinta base Fe resulta presentar mayor número de formas aciculares a los diferentes tiempos de permanencia y por consiguiente el promedio de nanodureza se incrementa más notoriamente en la zona interfase con un promedio de $H = 4.65$ GPa comparada con la unión cinta base Ni es igual a $H=3.34$ GPa. Por lo tanto, se afirma que de los dos tipos de uniones llevadas a cabo la que presenta un valor mayor en cuanto a dureza es la unión cinta base Fe en la zona interfase, observándose así huellas pequeñas y con menor profundidad, esto provocado posiblemente por la presencia de estas diferentes morfologías o estructuras ya mencionadas en las cuales se formaron intermetálicos que precipitaron y se transformaron por la difusión de la cinta en el metal base al ser afín el Cr con el Fe.

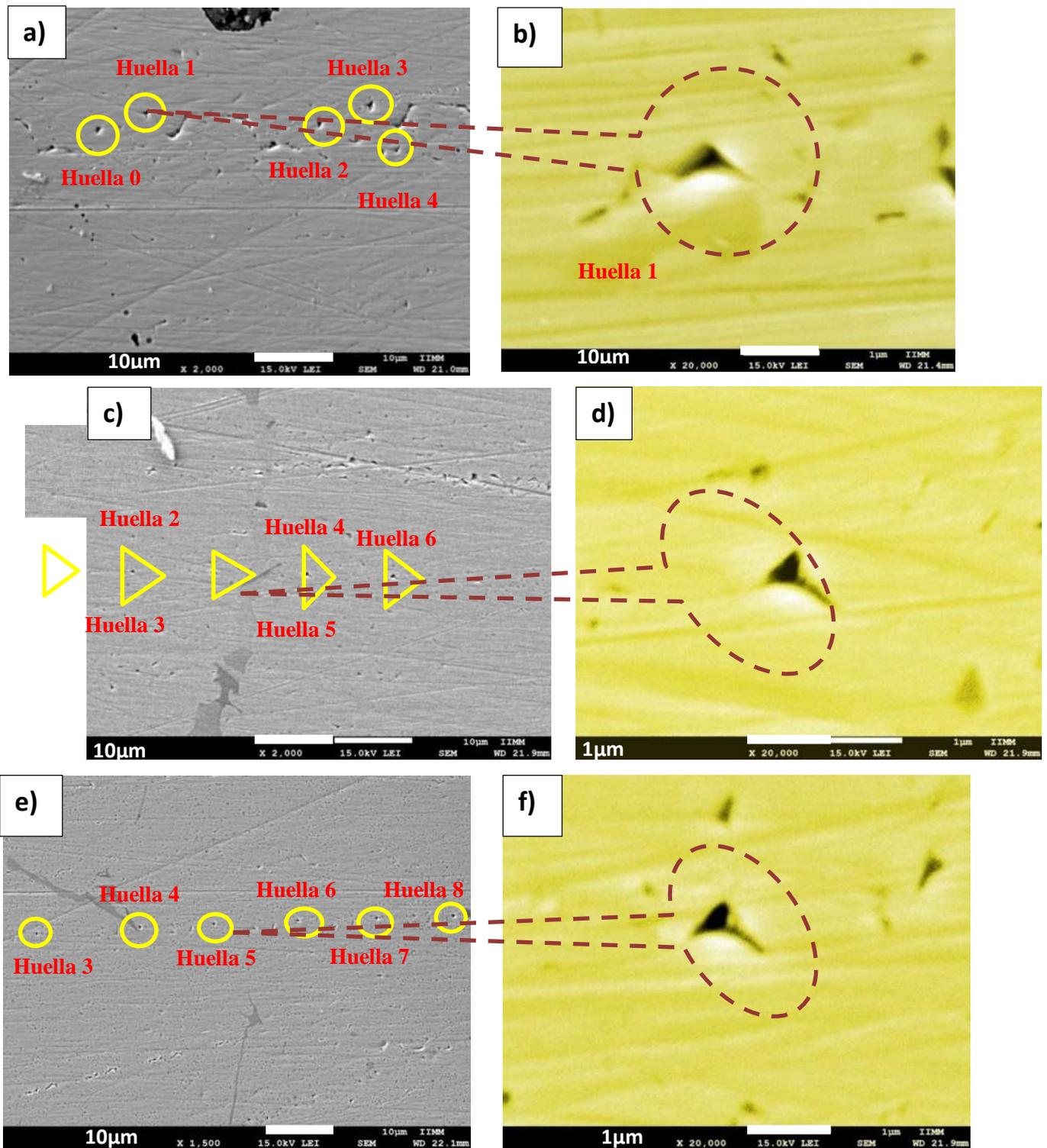


Figura 4.34 Micrografías de huellas de nanoindentación en uniones cinta base Ni (a) y (b) 5 minutos, (c) y (d) 15 minutos, (e) y (f) 45 minutos de permanencia en AISI 316L/Cinta base Ni/Inconel 600.

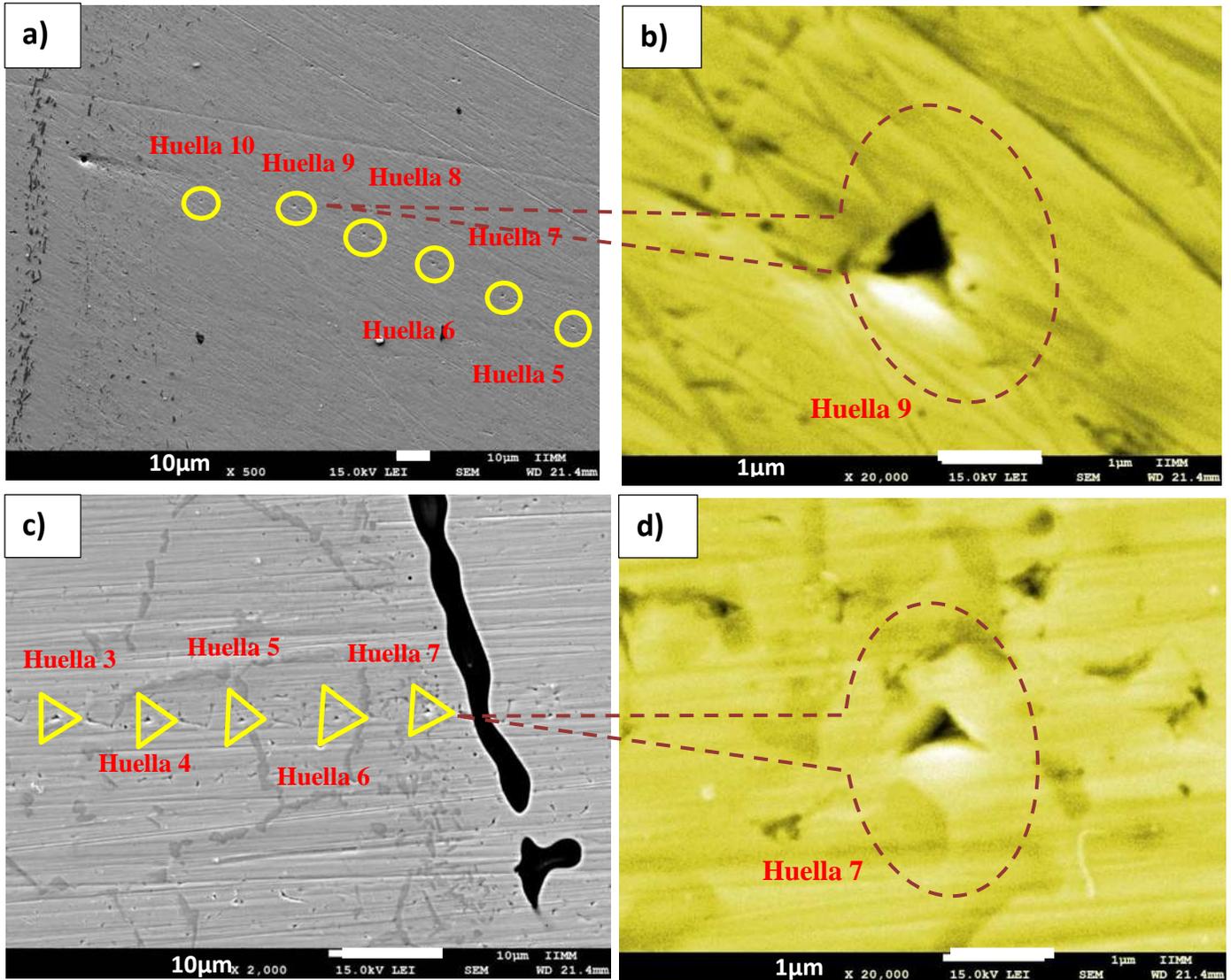
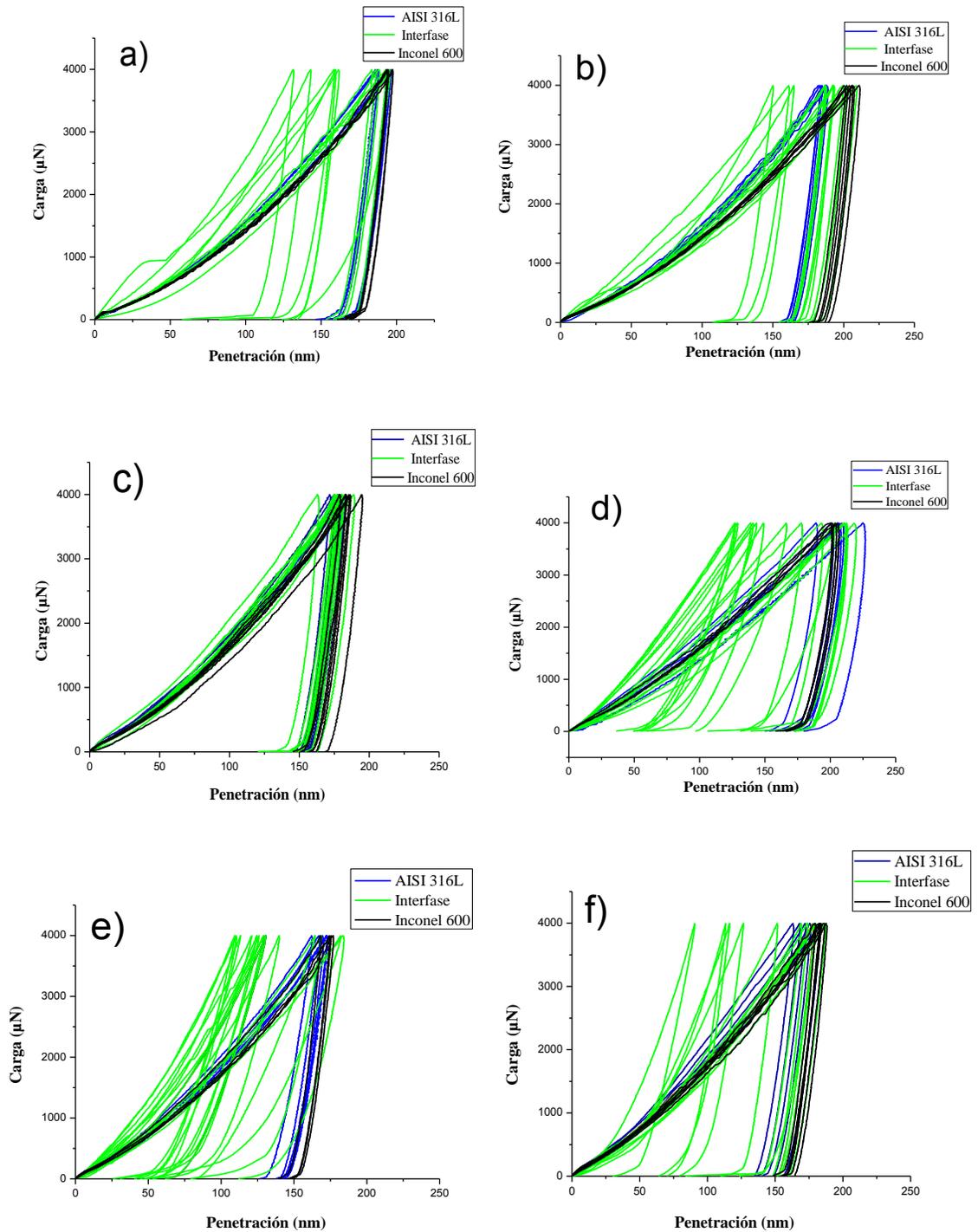


Figura 4.35 Micrografías de huellas de nanoindentación en uniones cinta base Fe (a) y (b) 5 minutos, (c) y (d) 45 minutos de permanencia de la zona interfase AISI 316L/Cinta base Fe/Inconel 600.



4.5.2 Análisis de curvas carga- profundidad (P-h) y propiedades mecánicas para las uniones a diferentes condiciones obtenidas por la técnica de nanoindentación.

En las Figuras 4.36 se obtuvieron curvas carga vs penetración de las uniones con cinta base Ni y/o Fe de las zonas AISI316L/interfase/Inconel 600 a tiempos de permanencia de 5, 15 y 45 minutos. Para uniones con cinta base Ni que se observan en la Figuras 4.32 (a), (b) y (c) las curvas Carga-Penetración, para las zonas AISI316L e Inconel 600 correspondiente específicamente en la zona elastoplástica no generan discontinuidades en las curvas ya que son continuas y homogéneas, y mantienen una curva perfecta con poca dispersión entre ellas, lo que indica que las muestras en esas zonas no tienen porosidad ni defectos superficiales, presentando curvas muy homogéneas sin dispersión entre ellas, no presentando ningún tipo de incremento o decremento lo que sigue confirmando que las muestras en esa zona no tienen defectos superficiales tales como intermetálicos o formas aciculares que generen cambios en sus propiedades mecánicas. Comparando las curvas carga-penetración obtenidas de la zona interfase para las muestras a 5, 15 y 45 minutos, sin importar el tiempo de permanencia todas presenta cierta deformación al aplicar la carga; En las Figuras 4.36 (a), (b) y (c) se puede ver claramente una mayor dispersión entre cada una, pero en mayor proporción en la imagen correspondiente al inciso (a), en la zona interfase una de las curvas se dispersa más que las otras lo que confirma que efectivamente esta huella penetró algún intermetálico fase sigma “ σ ”. Las curvas carga-penetración de la Figura 4.36 (d), (e) y (f) pertenecientes a las uniones con cinta base Fe a tiempo de permanencia de 5, 15 y 45 minutos muestran en la zona interfase un gran número de curvas con un desplazamiento al eje (y), entre más se acerca menor será la deformación. Por lo tanto, esta curva indica que posiblemente la huella está en alguna fase intermetálica o forma acicular, lo que generó este efecto diferente a las demás presentando menor deformación plástica. Aun así, los datos obtenidos de los promedios siguen presentando mayor valor de nanodureza para zona interfase con cinta base Fe. Realizando una comparación de las interfases para cada una de las uniones usando diferentes cintas, se puede decir que existe mayor variación y separación entre cada una de las curvas usando cinta base Fe y esto se observa claramente para todos los tiempos de permanencia, generando así propiedades mecánicas de nanodureza mayor, en cuanto a la elasticidad disminuye generando fragilidad en las uniones.



Figuras 4.36 Curvas carga vs penetración obtenidas por el método la técnica nanoindentación [31] en las uniones con cinta base Ni (a) 5, (b) 15 y (c) 45 minutos y cinta base Fe (a) 5, (b) 15 y (c) 45



Se tomó como nanodureza el promedio y desviación estándar de los datos obtenidos, se observan dos valores de módulo de elasticidad, módulo de elasticidad reducido (E_r) y módulo de elasticidad real (E_s); especificando que el valor de módulo elástico reducido muestra un valor no muy exacto porque al momento de aplicar la carga el indentador penetra al material y genera deformación, pero el indentador también se deforma, así que por medio de (E_s) se obtuvo el módulo de elasticidad, el cual representa valores reales de la deformación del material al restar la deformación plástica del indentador, los valores varían entre ellos para las seis muestras a diferentes condición. El rango de error en los promedios y desviación estándar es mínimo entre cada uno de los valores. Al comparar los valores de E_r vs E_s se puede observar un pequeño aumento en los datos de nanodureza en cada uno de sus valores en comparación de los obtenidos solamente por el equipo, así se obtienen valores más cercanos y exactos. En la Tabla 4.6 se muestran los datos, números de indentación de las tres uniones con cinta base Ni a tiempos de permanencia de 5, 15 y 45 minutos en zona AISI 316L/interfase/Inconel 600. En la zona indentada AISI 316L se obtuvo un promedio de nanodureza y módulo reducido de $H=3.06 \text{ GPa} \pm 0.14$ y $E_s= 213.44 \text{ GPa} \pm 6.89$ a 5 minutos, $H=3.20 \text{ GPa} \pm 0.08$ y $E_s=216.34 \text{ GPa} \pm 12.26$ a 15 minutos, $H=3.46 \text{ GPa} \pm 0.12$ y $E_s=212.34 \text{ GPa} \pm 14.76$ a 45 minutos, éstos valores indican que esta zona tiene promedios más elevados debido a la microestructura y fase austenítica, propiedades característica de esta aleación, estos valores son similares a los reportados en la literatura de acuerdo a Muñez y colaboradores [43] estudiaron las propiedades mecánicas de nanoindentación en la microestructura de un inoxidable AISI 316L con el fin de evaluar los cambios microestructurales aplicando tratamiento térmico a diferentes temperaturas para analizar la influencia de la ferrita y austenita en propiedades de nanodureza. Los valores promedio de nanodureza que encontraron fueron de $H=2.71 \text{ GPa}$, $H=2.64 \text{ GPa}$ y $H=2.98 \text{ GPa}$ mismos que representan dureza significativamente elevada generada por los tratamientos térmicos, produciendo un endurecimiento sobre las fases ferrita y austenita, las propiedades de nanodureza del material mencionan que podría ser causado por una solución sólida, debido al enriquecimiento de Ni favorecida por la difusión atómica formando estructuras bifásicas secundarias ricas en Cr-Mo esta fase las asocian también a cambios en composición causada por la difusión de Ni durante el tratamiento térmico. Por otro lado en esta investigación para la zona Inconel 600 se tiene un valor promedio de nanodureza y modulo real de $H=2.91 \text{ GPa} \pm 0.09$,



$E_s=243.91 \text{ GPa} \pm 12.93$ a 5 minutos, $H=2.64 \text{ GPa} \pm 0.09$ y $E_s=232.33 \text{ GPa} \pm 15.01$ a 15 minutos, $H=3.54 \text{ GPa} \pm 0.08$ y $E_s=198.24 \text{ GPa} \pm 9.69$ a 45 minutos observándose en la Tabla 4.6 con valores de nanodureza que no difieren de las obtenidas en la zona AISI 316L, de acuerdo a Chang y colaboradores [44] que estudiaron las propiedades mecánicas elasto-plásticas del Inconel 600 mediante nanoindentación a escala microscópica encontraron valores del módulo de Young y nanodureza de $H=3.7 \text{ GPa} \pm 0.2$ y $E_s=211 \text{ GPa} \pm 7$ en las zonas correspondiente la prueba mecánica observaron carburos ricos en Cr de estequiometría CrC_3 , distribuidos sobre la matriz, estos carburos se formaron in situ durante el tratamiento térmico mostrando valores más elevados de nanodureza. Mencionan que el mayor valor de dureza de la matriz puede ser debido a la formación de los carburos anteriormente descritos. Estos resultados son similares a los resultados obtenidos en el presente trabajo para la zona Inconel 600 ya mencionada con anterioridad. En la zona interfase correspondiente a AISI316L/cinta base Ni/Inconel 600 se observan cambios muy notorios en cuanto los promedios de modulo reducido y nanodureza, estos valores incrementan, comparando con las zona de los materiales base AISI316L e Inconel 600 estos nuevos valores son $H=3.06 \text{ GPa} \pm 0.14$ y $E_s=213.44 \text{ GPa} \pm 6.87$ a 5 minutos, $H=3.20 \text{ GPa} \pm 0.08$ y $E_s=209.23 \text{ GPa} \pm 19.74$ a 15 minutos, $H=3.46 \text{ GPa} \pm 0.12$ y $E_s=212.86 \pm 14.76 \text{ GPa}$ a 45 minutos estos promedios indican que la unión presenta mayor dureza en la zona interfase, por lo cual las propiedades mecánicas de nanodureza no son homogéneas en toda la unión. Esta variación en cuanto a nanodureza en las uniones es generada por la presencia de formas irregulares y fases intermetálicas que se presentan específicamente en la interfase, se caracterizando fases generadas por el fenómeno de difusión de la cinta con los materiales base formando intermetálicos que generan mayor dureza, pero también fragilidad, de acuerdo a Huang y colaboradores [45] quienes estudiaron el efecto de Cr y Ni e interdifusión entre aleaciones U/Fe-Cr-Ni encontraron formación de fases intermetálicas ricas en U-Fe-Cr con una solubilidad de Cr hasta 20%.

Por otra parte, observaron que existe la difusión entre estos elementos, encontrando que la fase crecía independientemente de los cambios en las solubilidades. El efecto del Cr presento una mayor magnitud de la energía de activación y fue el principal responsable de la mayor interdifusión. En las micrografías observaron que a un tratamiento térmico a 650°C difunden los



elementos Fe y Cr, por lo tanto, el contenido de Cr genera interdifusión formando así fases intermetálicas ricas en Fe-Cr-Ni.

Tabla 4.6 Módulo reducido (Er), módulo real (Es), nanodureza (H), promedio y desviación estándar de la unión con cinta base Ni a 5, 15 y 45 minutos de permanencia.

Muestra	Nanoindentación	AISI 316L			Interfase			Inconel 600		
		Er(GPa)	Es	H(GPa)	Er(GPa)	Es	H(GP)	Er(GPa)	Es	H(GPa)
	0	196.84	214.83	2.93	216.25	228.07	4.32	208.41	230.27	2.98
Ni 5	1	201.70	221.27	2.95	219.40	232.18	4.14	218.42	243.93	2.95
	2	199.54	218.40	2.90	254.50	279.93	6.06	215.16	239.45	2.93
	3	189.30	204.97	3.22	214.54	225.85	5.31	217.70	242.94	2.85
	4	189.40	205.10	3.17	264.01	293.53	4.15	235.81	268.39	2.83
	5	197.80	216.10	3.20	216.25	228.07	4.32	214.45	238.48	2.94
	6				246.22	268.33	5.19			2.91
	7				201.78	209.55	3.11			
	8				207.22	216.44	3.19			
	9				208.66	218.28	3.28			
	10				118.98	113.59	3.10			
	11				246.22	268.33				
Promedio		195.76	213.44	3.06	217.83	231.84	4.19	218.32	243.91	2.91
		± 5.23	±6.87	±0.14	±37.33	±46.46	±0.99	±9.26	±12.92	±0.05
Ni 15	0	189.09	204.70	3.17	199.23	206.34	2.74	200.23	219.32	2.52
	1	201.74	221.32	3.11	195.22	201.33	2.99	213.60	237.32	2.67
	2	208.01	229.73	3.24	220.09	233.08	4.80	222.75	249.94	2.59
	3	203.71	223.95	3.17	214.61	225.94	3.13	212.30	235.54	2.62
	4	187.05	202.06	3.32	214.87	226.28	4.17	192.88	209.640	2.78
	5				219.80	232.70	2.97	217.19	242.24	2.71
	6				176.01	177.93	2.61			



“CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR RUIDO
EN UNIÓN DE ACERO INOXIDABLE
AISI 316L CON INCONEL 600
CON CINTA METÁLICA VÍTREA BASE Fe/Ni”



7				218.01	230.36	4.01				
8				187.24	191.50	3.03				
9				180.98	183.89	2.84				
10				194.71	200.70	3.21				
11				194.78	200.79	3.18				
Promedio	197.92	216.34	3.20	201.29	209.23	3.30	209.82	232.33	2.64	
	±9.30	±12.26	±0.08	±15.70	±19.74	±0.66	±232.33	±15.01	±0.09	
Ni 45	0	210.69	233.35	3.55	125.57	120.66	1.41	193.40	210.32	3.51
	1	229.23	259.03	3.39	178.12	180.45	3.45	186.49	201.34	3.61
	2	203.24	223.32	3.47	180.49	183.30	3.56	174.80	186.45	3.43
	3	190.09	206.00	3.33	170.45	171.32	3.67	189.83	205.66	3.55
	4	217.46	242.61	3.39	182.52	185.75	3.23	184.20	198.39	3.49
	5	226.48	255.15	3.67	208.84	218.51	3.46	175.47	187.29	3.68
	6				205.04	213.67	3.56			
	7				197.28	203.90	3.88			
	8				217.46	229.65	3.77			
	9				177.12	179.25	3.50			
Promedio	212.86	236.57	3.46	184.28	188.64	3.34	184.03	198.24	3.54	
	±14.76	±20.03	±0.12	±25.92	±30.81	±0.70	±7.56	±9.69	±0.08	

De igual manera en la Tabla 4.7 se muestran los resultados de nanoindentación para las uniones con cinta base Fe a tiempos de permanencia de 5, 15 y 45 minutos, se analiza cada una de las indentaciones, promedios de módulo reducido (E_r), módulo de elasticidad real (E_s) y nanodureza (H). En cuanto a las indentaciones de la zona AISI 316L correspondientes a las huellas 0, 1, 2, 3, 4 y 5 se muestran los datos obtenidos en la zona de la cinta base Fe, cada indentación tiene datos



de nanodureza muy parecidos a las huellas 0, 1 y 2 que presentan un valor de $H_{\text{c}} = 2.50$ GPa, $H_{\text{c}} = 3.00$ GPa y $H_{\text{c}} = 3.08$ GPa que no varía demasiado respecto a los siguientes valores de las huellas 4 y 5 $H_{\text{c}} = 3.43$ GPa, por lo tanto, en esta zona no existe variación. En la zona interfase

(AISI316L/interfase/Inconel 600) se describe la existencia de fases duras que generan diferentes valores, esto se observa en los promedios para las indentaciones a 5 minutos de las huellas 1, 2, 3, 5, 9 y 10, los valores de nanodureza correspondientes para estas son: $H = 2.64$ GPa, $H = 3.30$ GPa, $H = 1.39$ GPa, $H = 3.96$ GPa, $H = 9.19$ GPa y $H = 8.96$ GPa respectivamente. Para las muestras a 15 minutos de las indentaciones 9 y 6 los valores correspondientes son: $H_{\text{c}} = 6.39$ GPa y $H_{\text{c}} = 7.92$ GPa, y a 45 minutos para las huellas 3, 6, 9 y 11 su nanodureza es $H = 3.96$ GPa, $H = 3.96$ GPa, $H = 3.96$ GPa y $H = 3.96$ GPa, respectivamente se percibe una gran variación entre cada uno de los valores obteniéndose como valor mínimo 1.39 GPa y como valor máximo 9.87 GPa, con variación esto género que al momento que penetra el indentador localizó una zona donde exista la presencia de intermetálicos, fase sigma “ σ ” el cual provoco este cambio o variación. Por lo tanto, los resultados muestran heterogeneidad en los valores de nanodureza para esta zona, realizando una comparación de interfase para cada una de las uniones usando diferentes cintas, se puede mencionar que existe mayor variación en cuanto a los valores de nanodureza usando cinta base Fe de acuerdo a Lashgari y colaboradores [39] investigaron el comportamiento mecánico por nanoindentación en cintas amorfas base Fe sometidas a tratamientos térmicos, ellos mencionan que los elementos aleantes como Si y B podría fortalecer la aleación en las primeras etapas de recocido, pero, el tiempo de recocido prolongado genera precipitación de compuestos Fe_2B y/o Fe_{23}B_6 que son extremadamente frágiles que puede proporcionar una interfase débil que fomenta la nucleación y propagación de grietas. Además, mencionan que el crecimiento del grano reduce la separación entre partículas y, como resultado, las partículas de $\alpha\text{-Fe}$ no pueden proporcionar una barrera efectiva a las bandas de corte de propagación. En el tratamiento de la tensión-relajación y la cristalización (parcial o totalmente), la dureza y el módulo de elasticidad aumenta y la profundidad máxima de penetración disminuye indicando una mayor dureza después de la nanoindentación a temperatura de 500°C a tiempo de permanencia de 60 minutos $H = 8.5$ GPa y con un módulo de Young $E_s = 165$ GPa, los valores son mayores en la muestra



cristalina que puede estar relacionada con la heterogeneidad de la microestructura de compuestos α -Fe, $\text{Fe}_2\text{B}/\text{Fe}_{23}\text{C}_6$, mientras que las muestras amorfas y relajadas por esfuerzo son más homogéneas y los resultados obtenidos son menos dispersos.

Tabla 4.7 Módulo reducido (Er), módulo real (Es), nanodureza (H), promedio y desviación estándar de la unión con cinta base Fe a 5, 15 y 45 minutos de permanencia.

Muestra	Nanoindentación	AISI 316L			Interfase			Inconel 600		
		Er(GPa)	Es	H(GPa)	Er(GPa)	Es	H(GPa)	Er(GPa)	Es	H(GPa)
	0	220.09	246.25	2.50	196.95	214.98	2.77	242.14	277.54	3.31
Fe5	1	202.28	222.05	3.00	212.35	235.62	2.64	227.08	256.00	2.84
	2	201.17	220.58	2.90	163.66	172.59	3.30	218.46	244.00	2.80
	3	221.31	247.94	3.08	82.15	79.99	1.39	209.25	231.40	2.83
	4	222.77	249.96	3.47	51.76	49.00	4.25	223.12	250.46	3.09
	5	224.15	251.90	2.92	202.16	221.89	3.96	223.55	251.07	2.98
	6				171.44	182.24	2.90			
	7				178.48	191.10	2.70			
	8				130.94	133.63	7.39			
	9				126.39	128.416	9.19			
	10				138.77	142.73	8.96			
Promedio		215.30	239.78	2.98	150.46	159.29	4.50	223.98	251.74	2.98
		±10.60	±13.18	±0.31	±50.56	±56.32	±2.72	±10.84	±13.90	±0.19
	0	202.54	220.84	3.79	142.92	146.57	8.66	130.15	131.79	1.44
	1	192.57	207.77	3.94	163.71	171.44	9.76	228.57	256.30	3.56
	2	174.91	185.28	4.27	137.44	140.18	9.80	228.29	255.90	3.57
	3	180.31	192.07	3.76	156.17	162.30	9.87	201.42	219.36	3.52



“CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR RUIDO
EN UNIÓN DE ACERO INOXIDABLE
AISI 316L CON INCONEL 600
CON CINTA METÁLICA VÍTREA BASE Fe/Ni”



Fe 15	4	185.86	199.13	3.72	191.98	207.01	9.82	210.34	231.26	3.57
	5	165.44	173.56	3.80	128.02	129.36	7.95	244.26	278.66	3.79
	6				134.93	137.28	6.39			
	7				136.51	139.10	8.48			
	8				128.10	129.45	8.47			
	9				130.46	132.14	7.92			
	10				121.93	122.48	7.94			
Promedio	11				119.85	120.14	9.83			
		183.60	196.41	3.88	141.00	144.78	8.74	207.17	228.84	3.24
		±13.11	±16.72	±0.20	±20.61	±24.75	±1.10	±40.63	51.92	±0.88
Fe 45	0	192.06	207.11	4.13	139.09	142.09	2.09	202.01	220.14	3.42
	1	185.33	198.45	3.32	161.85	169.17	3.54	193.17	208.55	3.33
	2	183.09	195.60	3.59	200.44	218.06	4.76	202.95	221.38	3.13
	3	177.69	188.77	3.78	251.33	288.99	7.87	159.24	166.00	3.39
	4	185.60	198.80	3.94	151.94	157.23	3.56	172.77	182.61	3.25
	5	182.35	194.66	3.53	168.65	177.51	3.24	195.17	211.15	3.34
	6				218.31	242.08	6.82			
	7				241.37	274.48	8.33			
	8				170.39	179.66	3.94			
	9				196.42	212.79	3.43			
	10				194.03	209.67	3.66			
Promedios		184.35	197.23	3.71	190.34	206.52	4.65	187.55	201.63	3.31
		±4.73	±6.03	±0.29	±36.11	±47.33	±2.06	±17.63	±22.37	±0.10



En las Figuras 4.37 y 4.38 se presentan los promedios generales resultantes de las propiedades mecánicas de nanodureza de cada unión con las cintas base Fe y/o Ni a 5, 15 y 45 minutos, comparando las uniones con cinta base Fe y/o Ni, la unión cinta base Fe resulta presentar mayor nanodureza que la unión con cinta base Ni, incrementándose así esta propiedad notoriamente en la zona interfase comparando con los materiales base AISI 316L e Inconel 600 con promedios que varían de acuerdo a su tiempo de permanencia durante el proceso de unión respectivamente, a 5 minutos $H=4.50\text{GPa} \pm 2.72$, a 15 minutos $H=8.74\text{GPa} \pm 1.01$ y a 45 minutos $H=4.65\text{GPa} \pm 2.06$, se observa que a tiempos de 5 a 15 minutos aumenta el valor considerablemente pero al aumentar el tiempo a 45 minutos de permanencia disminuye, esto se asocia a los fenómenos de difusión que ocurren durante el proceso de unión representado en la Figura 4.9, en la cual se describe la formación de formas irregulares oscuras e intermetálicas ricas en Fe Cr y Ni mismas que se caracterizaron por formar la fase intermetálica “ σ ”. Por lo tanto, se afirma que de los dos tipos de uniones llevadas a cabo la que presenta un valor mayor en cuanto a dureza es la unión cinta base Fe en la zona interfase, esto provocado posiblemente por la presencia de diferente morfología o estructura que se formaron y se transformaron por la difusión de la cinta en el metal base al ser afín el Ni, Cr y Fe Figura 4.38. Por otra parte, comparando los promedios de los módulos reales (E_s), se presentan cambios muy notorios en la zona interfase de las dos muestras en las dos condiciones, pero sin embargo, la unión que mayor módulo de elasticidad presenta es la que fue unida con cinta base Ni por lo tanto, se afirma que las muestras base Fe tienen fases intermetálicas “ σ ” por esto sus propiedades mecánicas de deformación no son muy buenas al no presentar valores altos de módulo real (E_s), no se deforma con facilidad por lo tanto, lo hace susceptible a fenómenos de fragilidad.

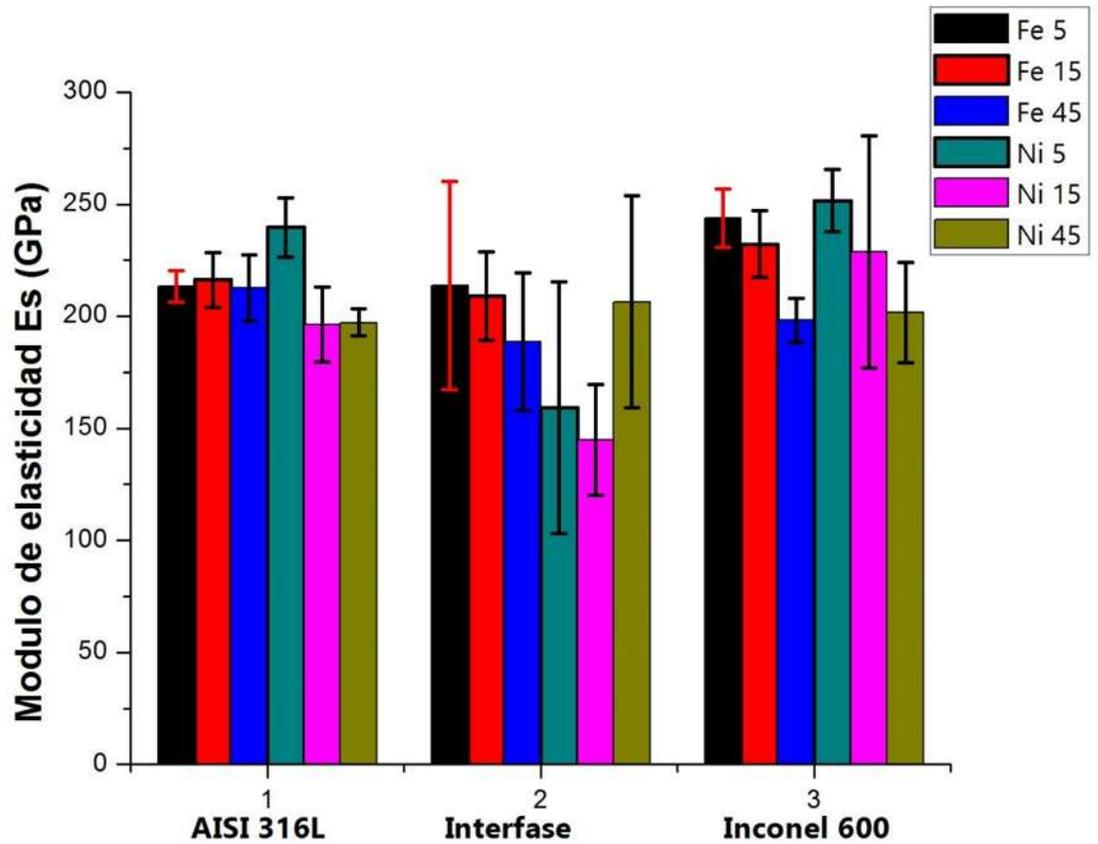


Figura 4.37 Promedios y desviación estándar del módulo corregido de cada una de las zonas AISI 316L, interfase e Inconel 600 de las uniones cinta base Fe/Ni.

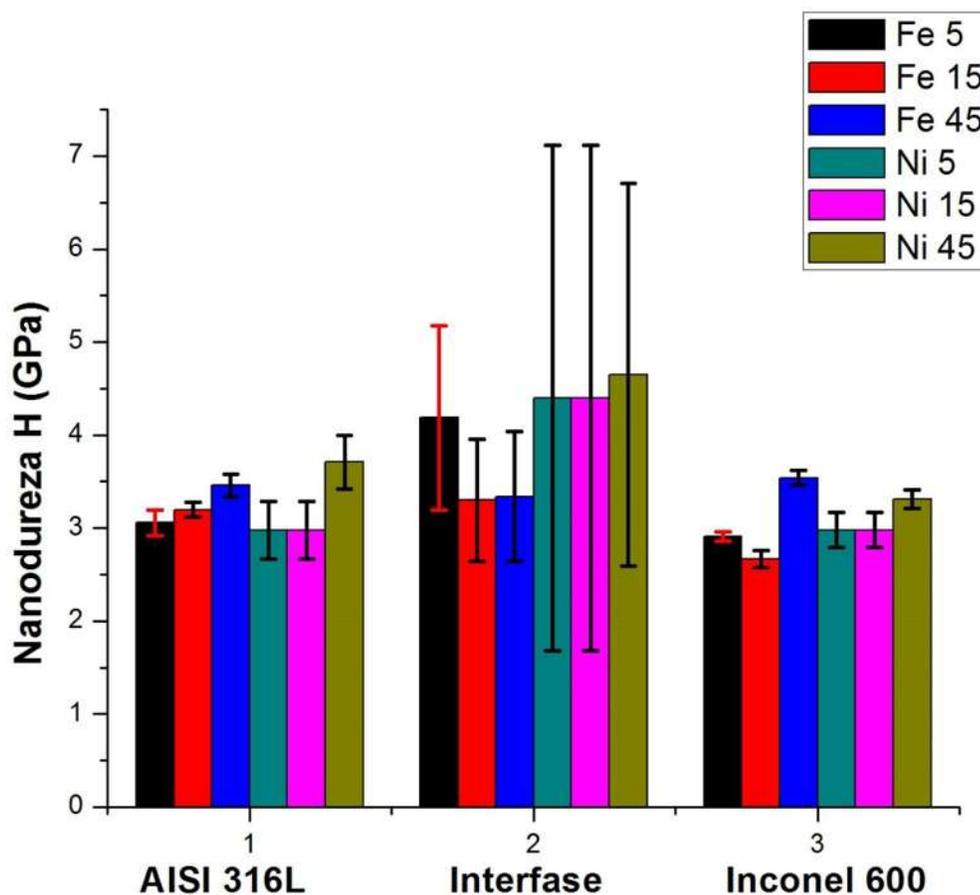


Figura 4.38 Promedios y desviación estándar de nanodureza en cada una de las zonas AISI 316L, interfase e Inconel 600 de las uniones cinta base Fe/Ni.



Con base en los resultados obtenidos se puede determinar que es posible unir a dos materiales disimiles AISI 316L/Inconel 600 por inducción a 1100°C usando como elemento de unión cintas amorfas. Por otra parte, pudo determinarse que la relación entre microestructuras, propiedades mecánicas y electroquímicas de corrosión juegan un papel importante en la obtención de estas uniones. Las propiedades tales como nanodureza y módulo de Young se ven afectadas por la morfología de la microestructura en las uniones, generadas por formas irregulares oscuras y fases intermetálicas ricas en Fe-Cr-Ni. En las pruebas electroquímicas de ruido usando como electrolito agua de mar se obtuvieron series de tiempo y corriente, notoriamente se observaron fluctuaciones de corriente de baja intensidad a través del tiempo de medición, asociadas estas a corrosión localizada. Al analizar las micrografías por MEB se observan picaduras metaestables en las zonas adjuntas tanto en materiales base como en zona interfase, como consecuencia de la disminución de Cr en los alrededores de esta zona, se observó área con menor susceptibilidad a corrosión en unión con cinta base Fe, concluyendo que en cuanto a pruebas de corrosión es factible usar cintas vítreas amorfas base Fe al haber obtenido mejor resistencia electroquímica que usando cinta base Ni. Mediante nanoindentación se obtuvieron valores de nanodureza (H) y el módulo de elasticidad (Er) para las uniones usando cinta base Ni y/o Fe, realizando un comparativo de estos valores mediante el método de Oliver y Pharr, el análisis de datos obtenidos para las uniones usando cinta base Fe como intercapa de unión presentó un valor de nanodureza en la zona interfase alto comparando con la muestra unida con cinta base Ni debido a la formación de fases intermetálicas. Por todas estas características descritas para cada unión específicamente en cuanto a resistencia a la corrosión es importante remarcar que es más factible unir los materiales base AISI316L/Inconel600 con cintas base Fe al presentar mayor resistencia electroquímica en lugar de aquellas bases Ni tomando en cuenta que el Fe es más económico que el Ni.



CAPITULO V. CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones del trabajo de investigación relacionado con la obtención de unión de acero inoxidable AISI 316L con Inconel 600 mediante *brazing* con cinta metálica vítrea base Fe y base Ni, (a) microestructuras observadas, (b) resistencia a la corrosión, e índices de localización (IL) y (c) nanodurezas evaluadas.

1. El análisis de EDS realizado en la muestra con cinta base Ni reveló la presencia de Cr, Ni, Fe, Mo y C. Estos elementos se encuentran distribuidos de manera homogénea en cada una de las uniones para cada condición.
2. Al utilizar cintas base Ni a una temperatura de 1100°C, se observó la formación de fases intermetálicas. Por otra parte, se mostró una estructura heterogénea apareciendo formas aciculares en la interfase formada en las uniones.
3. Al utilizar cintas base Fe a una temperatura de 1100°C, se observó la formación de fases intermetálicas, mientras que en las uniones con cintas base Ni no se observaron.
4. En las uniones con cintas base Fe se observó la interfase con una estructura menos homogénea apareciendo la fase sigma “ σ ”, por otra parte la unión que mejor difusión mostro fue usando cintas base Ni a una temperatura de 1100°C.
5. En las pruebas electroquímicas de ruido en uniones, usando como electrolito agua de mar se obtuvieron series de tiempo y corriente, notoriamente se observaron fluctuaciones de corriente de baja intensidad a través del tiempo de medida, asociadas a corrosión localizada, al analizar las micrografías por MEB se observaron picaduras metaestables en las zonas adjuntas tanto en materiales base como en zona interfase, como consecuencia de la disminución de Cr en los alrededores de esta zona.



6. La unión por inducción, del acero inoxidable AISI 316L unido al Inconel 600 utilizando una cinta metálica vítrea base Fe, comparada con la unión empleando cintas metálicas vítreas base Ni, presenta igual tipo de corrosión localizada por picaduras metaestables, pero en menor cantidad estas se pasivan y no continúan creciendo, por lo tanto, las uniones con cinta base Fe presentan menos susceptibilidad a picaduras metaestables.
7. La unión realizada a 1100°C durante un tiempo de 5, 15 y 45 minutos de permanencia con cinta metálica vítrea base Ni, presentó valores de $IL \leq 1$, estos valores corresponden a corrosión localizada; de igual manera para la unión con cinta metálica vítrea base Fe en las mismas condiciones de permanencia fue $IL \leq 1$, pero con valores con menor tendencia a 1, por lo tanto, presentan menos susceptibilidad a picaduras. Así mismo las uniones con cinta base Fe como Ni presentaron corrosión localizada por picaduras metaestables.
8. Mediante nanoindentación se obtuvieron valores de nanodureza (H) y el módulo de elasticidad (E_r) para la unión con cintas base Ni y/o Fe. El análisis de datos obtenidos para las uniones a 15 minutos con cinta base Fe como intercapa de unión, presentó un valor de nanodureza en la interfase de $H = 8.74 \pm 1.10$ alto comparando con la muestra unida con cinta base Ni $H = 3.30 \pm 0.66$ debido a la formación de fases intermetálicas en las uniones con cinta base Fe.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Q. Yu, D. Wang, B. Lou, Z. Jiang, and, P. Cao, “Atomic packing in Fe-based metallic glasses”, *Acta Materials*.Vol.102, pp. 116-124, 2016.
- [2] X. Jia, Y. Lia, H. Wang, G. Xie, S. Yamaur, and, W. Zhang, “Synthesis and properties of ferromagnetic Fe-based (Fe, Ni, Co) Mo-P-C-B bulk metallic glasses with large supercooled liquid region”, *Phisyca B*. Vol. 476, pp. 141-146, 2015.
- [3] F. Ashby, and, L. Greer, “Metallic glasses as structural materials”, *Scripta Materials*.Vol. 54, pp. 321 -326, 2006.
- [4] A. Inoue, and, A. Takeuchi, “Recent development and application products of bulk glassy alloys”, *Scripta Materialia*. Vol. 54, pp.2243 -2267, 2011.
- [5] C. Wen, T. Shi, B. Chen, G. Lio, and, Y. Peng, “diffusion bonding of $Zr_{55}Cu_{30}Ni_{15}$ a bulk metallic glass to cu with al as transition layer”, *Scripta Maretils &Desung*.Vol. 83, pp.230 -226, 2015.
- [6] A. Kawashima, Y. Zeng, M. Fukuhara, N. Nishiyama, and, H. Miki, “Mechanical properties of a $Ni_{60}Pd_{20}P_{17}B_3$ bulk glassy alloy at cryogenic temperatures”, *Materials Science and Engineering A*.Vol. 498, pp. 475-481, 2008.
- [7] J. Verduzco, J. González, V. Verduzco, J. Solís, and, J. Lemus, “Microstructure and electrochemical properties of the bonding zone of AISI 316L steel joined with a Fe-based amorphous foil”, *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 210, pp. 1051-1060, 2010.
- [8] L. Tie, L. Hai, V. Verduzco, H. Peng, and, H. Yu, “Effect of bonding parameters on microstructures and properties during TLP bonding of Ni-based super alloy”, *Journal of Nonferrous Met. Soc China*.Vol. 22, pp. 2112-2117, 2012.



- [9] S. Jafaria, A. Beitollahi, E. Yekta, T. Ohkubo, V. Budinsky, M. Marsiliu, S. Mollazade, and G. Herzer, “Three-dimensional atom probe analysis and magnetic properties of $Fe_{85}Cu_1Si_2B_8P_4$ melt spun ribbons”, *Surface Coating Technology*. Vol. 258, pp.154-159, 2015.
- [10] A. Schuh, T. Hufnagel, and, U. Ramamurty, “Mechanical behavior of amorphous alloys”, *Acta mater*. Vol. 55, pp.467-119, 4109, 2007.
- [11] M. Li, C.Wang, and, S. Hao, “Structural heterogeneity and medium-range order in Zr_xCu_{100-x} metallic glasses” *Phys Rev*. Vol. 80, pp 184-201, 2009.
- [12] Xue Ma, Liangfeng Li, Zuhua Zhang, Hao Wang, Enze Wang TQ “Effects of rare earth La on microstructure and properties of $Ag_{-21}Cu_{-25}Sn$ alloy ribbon prepared by melt spinning.” *Mater Des* Vol.83:pp,1-5, 2015.
- [13] X. Donga, and, H. Liangju, “Gradient microstructure and multiple mechanical properties of $AlSi9Cu$ alloy ribbon produced by melt spinning”, *Alloy Compad*. Vol. 612, pp. 20-25, 2014.
- [14] T. Sowjanya, K. Readdy, and, T. Kishen, “Cooling wheel features and amorphous ribbon formation during planar flow melt spinning process”, *Mater Process Technol* Vol. 214, pp.1861-1870, 2014.
- [15] L. Wang, M. Ding, H. Zheng, Z. Jiang, and, Z. Zhanga, “Surface modification of biomedical AISI 316L stainless steel with zirconium carbonitride coatings”, *Applied Surface Science*. Vol.340, pp. 113-119, 2015.
- [16] Aceros inoxidables Austeníticos, [http:// www.americanspecialmetals.com/austeniticos.html](http://www.americanspecialmetals.com/austeniticos.html), 23 de noviembre, 2015.
- [17] L. Loruhamá, “Estado del arte del efecto de nanopartículas de tungsteno en la unión por brazing de componentes base níquel para turbinas”.(tesis licenciatura), COMIMSA, Saltillo Coahuila, pp.40-48, 2012.
- [18] S. Lamb, “Stainless and Nickel Alloys”. Casti, Edmonton, Ed. E. S. Lamb, pp. 124-136,



1999.

- [19] G. Chandrasekar, C. Kailasanathan, “Investigation on un-peened and laser shock peened weldment of Inconel 600 fabricated by ATIG welding process”, Science and Engineering: A. Vol.690, pp. 405-417, 2008.
- [20] K. Ramkumar, A. Devendranath, W. Sunny, N. Viyash, N. Arivazhagan, “Investigations on the microstructure, tensile strength and high temperature corrosion behaviour of Inconel 625 and Inconel 718 dissimilar joints”, Manufacturing Processes. Vol.25, pp. 306-322, 2017.
- [21] M . Kulka, P. Dziarski, N. A.Makuch, N.Piasecki, “Microstructure and properties of laser-borided Inconel 600-alloy”, Mater Process Technol.Vol.284, pp. 757-771, 2014.
- [22] B. Leal, "Union de acero inoxidable AISI 316L con cinta amorfa base Fe y/o Ni y pruebas de nanoindentación". (tesis licenciatura), Instituto tecnologico de Morelia, pp.12-24, 2014.
- [23] V.Pavplo, "Fisica del estado solido". Ed. MIR Moscú, pp.105-128, 1985.
- [24] D. Jones, "Principles and prevention or corrosion" ,Ed. Prentice Hall. pp.10-108,1996.
- [25] J. Genesca, and, J. Amborg , "Más alla de la herrumbre",Vol. 29. pp.1-12, 2003.
- [26] R. Pierre,"Handbook of corrosion engineering" Ed.McGraw-Hill. pp.921-938, 2000
- [27] J. Botana, A. Aballe, M. Bárcena, “Ruido Electroquímico: Métodos de Análisis”, Ed.Septema, Universidad de Cádiz, España, 2012.
- [28] S. Amaya, “Medida de ruido electroquímico para el estudio de procesos de corrosión de aleaciones metálicas”, Revista Metal. Vol. 45, pp. 143-156, 2009.
- [29] R. Cottis, and S. Turg, “Electrochemical impedance and Noise.” Libr. Congr. Cat. card number 99-80081, ISBN 1-57590-093 -9, NACE international, USA, 1999.
- [30] A. Guzmán, “Evaluación de la Resistencia a la corrosión de sistemas de recubrimientos con altos sólidos por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica”.(tesis licenciatura),Universidad Nacional de Colombia, pp. 56-61, 2011.



- [31] A. Fischer-cripps. “Mechanical engineering series”. Nanoindentation, s.e.S.
- [32] G. Srinivasan, A. Bhaduri, and, S. Ray, “Vacuum brazing of Inconel 600 sleeve to 316L stainless steel sheath of mineral insulated cable”, Mater Process Technology. Vol. 198, pp. 73-76, 2008.
- [33] X. Wua, R.Chandel, H. Lia, and, P. Seow, “Induction brazing of Inconel 718 to Inconel X-750 using Ni-Cr-Si-B amorphous foil”, Materials Processing Technology Vol. 104, pp. 34-43, 2000.
- [14] T. Sowjanya, K. Readdy, and, T. Kishen, “Cooling wheel features and amorphous ribbon formation during planar flow melt spinning process”, Mater Process Technol Vol. 214, pp.1861-1870, 2014.
- [34] P. He, and, J. Feng, “Interfacial microstructure of induction brazed joints of TiAl-based intermetallics to steel 35CrMo with AgCuNiLi filler”, Materials Science and Engineering. Vol. 408. pp. 195-201, 2005.
- [35] J. Lemus, J.Verduzco, and, V. López, “Characterization, shear strength and corrosion resistance of self joining AISI 304 using a Ni Fe–Cr–Si metallic glass foil”, Mater Process Technol. Vol. 223. pp. 16-21, 2015.
- [36] S.Hoseinieh, M. Homborg, and, T. Shahrabi, “Electrochimica Acta A Novel Approach for the Evaluation of Under Deposit Corrosion in Marine Environments Using Combined Analysis by Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electrochemical Noise”, Mater Process Technol. Vol. 217. pp. 226-241, 2016.
- [37] A. Homborg, and, A.Cottis, “Electrochimica Acta An integrated approach in the time , frequency and time-frequency domain for the identification of corrosion using electrochemical noise”, Electrochim Acta. Vol. 22. pp. 6-8, 2016.
- [38] C. Siwei, J. Cheng, “Show more Application of dual-anneal diffusion multiples to the effective study of phase diagrams and phase transformations in the Fe-Cr-Ni



- system”, *Materials & Design*. Vol. 88. pp.196–206, 2014.
- [39] H. Lashgari, M. Cadogan, and, D. Chu, “The effect of heat treatment and cyclic loading on nanoindentation behaviour of FeSiB amorphous alloy”, *Materials & Design*. Vol. 92. pp. 919-931, 2016.
- [40] G. Raynor, V. Rivlin, “Phase equilibria in iron ternary alloys (phase diagrams of ternary iron alloys iv)”. The institute of metals, London, pp. 475-485. 1988.
- [41] T. Wada , “Iron-molybdenum-nickel metals handbook”. Vol. 8, ASM metals park. pp. 431-1431, 1973.
- [42] A. Sedriks, "Effect of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels" *Corrosion* Vol. 42, No. 7. pp. 376-389, 1986.
- [43] C. Múnez, M. Utrilla, A. Ureña, “Effect of temperature on sintered austeno-ferritic stainless steel microstructure”, *Alloys and Compounds*. Vol. 463. pp. 552-558, 2008.
- [44] C. Chang, D. Verdi, and, R. Hervias “Micro- scale mechanical characterization of Inconel cermet coatings deposited by laser cladding Caracterización mecánica a escala microscópica de recubrimientos cermet de Inconel depositados mediante plaqueado láser”, *Boletín la Soc Española Cerámica y Vidrio*. Vol. 55. pp. 136-142, 2016.
- [45] K. Huang, Y. Park, L. Zhou, K. Coffey, Y. Sohn, B. Sencer, and, J. Kennedy, “Effects of Cr and Ni on interdiffusion and reaction between U and Fe–Cr–Ni alloys”, *Journal of Nuclear Materials*. Vol. 451. pp. 372-378, 2014.



“CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR RUIDO
EN UNIÓN DE ACERO INOXIDABLE
AISI 316L CON INCONEL 600
CON CINTA METÁLICA VÍTREA BASE Fe/Ni”

