



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

UNIÓN BRAZING Y EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA AL CORTE DEL
PAR DISÍMIL COMPÓSITO TiC/Cu-20Ni A SU METAL MATRIZ

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN METALURGIA
Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES PRESENTA:

ING. JUAN JOSÉ LAGUNA GASCA

Director de tesis

DR. CARLOS ALBERTO LEÓN PATIÑO

Codirector de tesis

DR. GABRIEL RODRIGUEZ ORTIZ

MORELIA, MICHOACÁN FEBRERO DE 2022



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales

Of. Núm. IIMM-ST-009-2022

DR. CASRLOS ALBERTO LEON PATIÑO
DR. GABRIEL RODRIGUEZ ORTIZ
DRA. ENA ATHENEA AGUILAR REYES
DR. IGNACIO MEJIA GRANADOS
DR. FRANCISCO FERNANDO CURIEL LOPEZ
DR. JORGE ALEJANDRO VERDUZCO MARTINEZ

Por medio de la presente, me permito comunicar a Ustedes que han sido designados para formar parte de la mesa sinodal que realizará el examen de grado de el **Ing. JUAN JOSE LAGUNA GASCA**, quien está inscrito en el programa de Maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales. En este contexto, les pedimos hacer la revisión de tesis en tiempo y forma en DOS SEMANAS para culminar a la brevedad posible el proceso de titulación de la estudiante y cumplir con los indicadores que marca el CONACYT para continuar siendo un Programa reconocido como Posgrado Nacional de Calidad.

Esperando contar con su valiosa participación, agradecemos la prioridad que en sus actividades le pueda dar a esta importante actividad académica.

Morelia Mich. a 07 de Febrero de 2022

Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde
Sub-Director Técnico

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



*Instituto de Investigaciones Metalúrgicas
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Edificio "U" Ciudad Universitaria
Morelia Mich. C.P. 58060
México.*

Agradecimientos y dedicatorias

Gracias a Dios por haberme permitido llegar hasta este punto y brindarme salud, perseverancia y Fe para lograr mis objetivos.

Agradezco infinitamente a mi asesor Dr. Carlos Alberto León Patiño por apoyarme en la realización de mi proyecto de tesis, por compartir su conocimiento, habilidades y sabiduría además de inculcarme día a día el seguir preparándome para tener un desarrollo integral en el ámbito de la investigación.

A mi co-asesor el Dr. Gabriel Rodríguez Ortiz y a los docentes del IIMM por haberme apoyado en cada momento y haber compartido su tiempo y conocimiento para la finalización de este proyecto de investigación.

Agradezco de igual manera a mis compañeros del laboratorio de materiales compuestos en especial a Rocío Jazmín González Esquivel, Julio César Cisneros Vásquez y Alejandro Toledo Manríquez por todo el apoyo brindado, por haberme compartido su conocimiento y tiempo. Sin lugar a dudas esta estancia fue muy agradable gracias a su compañía y apoyo.

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado para el término del proyecto de investigación.

Quiero dedicar este proyecto de investigación a mis padres que con su apoyo, consejo y amor logré finalizar.

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
ABSTRACT	2
1 CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	3
1.1 Objetivos.....	5
1.1.1 Objetivo general	5
1.1.2 Objetivos específicos	5
1.2 Justificación	5
1.3 Hipótesis	6
1.4 Metas científicas	7
2 CAPÍTULO II: REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE.....	8
2.1 Definiciones y procesamiento de compósitos de matriz metálica (MMC).....	8
2.1.1 Clasificación de materiales compósitos.....	9
2.1.2 Técnicas de procesamiento de MMC	10
2.1.3 Propiedades del TiC y aleaciones Cu-Ni.....	11
2.2 Procesamiento por infiltración sin presión externa de compósitos MMC.....	17
2.2.1 Parámetros que intervienen en la infiltración	19
2.2.2 Infiltración de compósitos base TiC.....	21
2.2.3 Infiltración de compósitos de matriz de Ni, Cu, y sus aleaciones	22
2.2.4 Infiltración del sistema TiC/Ni-Cu.....	23
2.3 Unión brazing de compósitos.....	23
2.3.1 Resistencia de uniones brazing de compósitos MMC y los efectos de la temperatura, tiempo y acabado superficial.....	26
2.3.2 Unión brazing de compósitos base TiC.....	29
2.4 Propiedades térmicas de MMC.....	31
2.4.1 Sistema TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni.....	32
3 CAPÍTULO III: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	35
3.1 Materiales precursores	36

3.2	Fabricación del compuesto TiC/Cu-20Ni.....	36
3.2.1	Preparación de la aleación binaria Cu-20Ni.....	36
3.2.2	Preparación de preformas porosas de TiC.....	37
3.2.3	Sinterización de preformas de TiC.....	37
3.2.4	Infiltración del compuesto TiC/Cu-20Ni.....	38
3.3	Caracterización microestructural del compuesto TiC/Cu-20Ni.....	38
3.4	Caracterización térmica del compuesto TiC/Cu-20Ni.....	39
3.5	Caracterización mecánica del compuesto TiC/Cu-20Ni.....	40
3.5.1	Módulo elástico y dureza.....	40
3.5.2	Resistencia a la tracción por micropunzado de muestra pequeña.....	40
3.6	Unión brazing del compuesto TiC/Cu-20Ni a su material matriz.....	42
3.6.1	Preparación de probetas y acabado de superficies.....	43
3.6.2	Soldadura brazing de ensambles tipo sándwich TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni	43
3.6.3	Caracterización microestructural de uniones soldadas.....	44
3.6.4	Ensayo de resistencia al corte de las uniones soldadas.....	45
4	CAPÍTULO IV RESULTADOS.....	46
4.1	Caracterización microestructural de polvos de TiC.....	46
4.1.1	Estudios de microscopia electrónica de polvos de TiC.....	46
4.1.2	Caracterización por difracción de rayos-X de polvos de TiC.....	47
4.2	Caracterización microestructural de la aleación matriz Cu-20Ni.....	47
4.2.1	Análisis térmico diferencial de la aleación cuproníquel.....	47
4.2.2	Composición química de la aleación.....	48
4.2.3	Propiedades físicas y mecánicas de aleación Cu-20Ni.....	49
4.2.4	Caracterización por microscopia electrónica de la aleación Cu-20Ni.....	49
4.2.5	Análisis por difracción de rayos-X de la aleación Cu-Ni.....	52
4.3	Preparación de preformados porosos de TiC.....	53
4.3.1	Compactación de preformas en verde de TiC.....	53
4.3.2	Sinterización y caracterización microestructural de la barra de TiC.....	54
4.4	Infiltración del compuesto TiC/Cu-20Ni y caracterización microestructural.....	55

4.4.1	Análisis químicos EDS en el compuesto TiC/Cu-20Ni	56
4.4.2	Análisis por difracción de rayos-X del compuesto TiC/Cu-20Ni.....	62
4.5	Propiedades físicas y mecánicas del compuesto infiltrado.....	62
4.6	Caracterización térmica	65
4.6.1	Coeficiente de expansión térmica.....	65
4.6.2	Conductividad térmica.....	67
4.7	Resistencia mecánica a la tracción del compuesto TiC/Cu-20Ni.....	70
4.7.1	Evaluación del tipo de falla en muestras de ensayo SPT	74
4.8	Uniones brazing TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni	79
4.9	Caracterización del ensamble unido a 60 minutos.....	79
4.10	Caracterización del ensamble unido a 75 minutos.....	85
4.11	Caracterización del ensamble unido a 90 minutos.....	88
4.12	Resistencia al corte de los ensambles de unión TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni.	91
4.12.1	Caracterización microestructural de superficies fracturadas al corte	93
5	CAPITULO V. CONCLUSIONES.....	100
5.1	Cumplimiento de las metas científicas	102
5.2	Trabajo a futuro	103
6	REFERENCIAS	104

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Tipos de compósitos de matriz metálica en función del tipo de refuerzo [1]. ... 10	10
Figura 2.2 Diagrama de equilibrio Cu-Ni [9]...... 14	14
Figura 2.3 Comportamiento del CTE de Invar con distintas concentraciones de TiC en diferentes rangos de temperatura [13]. 17	17
Figura 2.4 Infiltración asistida por presión o vacío (a), y no asistida (b) [17]. 18	18
Figura 2.5 Comportamiento de una gota de líquido estática sobre una superficie sólida. a) Un líquido que moja al sólido. b) Un líquido que no moja al sólido. 19	19
Figura 2.6 Mojado y ángulo de contacto de Cu líquido en sustrato de diamante con Ti [26]. 20	20
Figura 2.7 Descripción general de la soldadura brazing al unir materiales disímiles [32]. 24	24
Figura 2.8 Esquema de la temperatura de trabajo durante la soldadura brazing [32]. 25	25
Figura 2.9 Proceso de difusión entre el material base y el material de aporte en distintos momentos de tiempo 25	25
Figura 2.10 Micrografía por MEB de la sección junta de CFC/Cu/CuCrZr soldada por aleación Gemco [33]. 26	26
Figura 2.11 Resultados de la resistencia al corte de las juntas Cu – Al ₂ O ₃ /metal de aporte/Cu en función de la temperatura de soldadura [30]. 27	27
Figura 2.12 Resistencia de unión de alúmina soldada a Inconel 600 (A/I) y a UMCo-50 (A/U) utilizando metal de relleno Sn ₁₀ Ag ₄ Ti. Se compara con uniones similares (A/I * y A/U *) que emplearon Ag ₂₆ Cu ₈ Ti como metal de aporte [35]. 28	28
Figura 2.13 Resistencia al corte de las juntas (TiC)/Ag–54Cu–33Zn/acero. a) Función de la temperatura a tiempo constante de 15 min. b) Función del tiempo a temperatura constante de 850 °C [36]. 30	30
Figura 2.14 Resultados de la microscopia de la unión disímil TiC/Cu- Ag-Cu +Ti - Cu (935 °C, 30 min) [37]. 31	31
Figura 3.1 Diagrama de flujo del procedimiento experimental..... 35	35
Figura 3.2 Esquema del dado fijador de muestra para ensayos de micropunzado [45]. 42	42
Figura 3.3 Pasos generales para la unión brazing de TiC/Cu-20Ni a Cu-20Ni..... 42	42

Figura 3.4 Ensamble tipo sándwich TiC/Cu-Ni //BNi-3// Cu-20Ni.....	43
Figura 3.5 [34] Esquema del implemento para realizar ensayos de resistencia al corte.	45
Figura 4.1 Micrografías MEB en modo electrones secundarios de los polvos de TiC utilizados en la preparación de compósitos TiC/Cu-20Ni. a) 1000 x, b) 5000 x.	46
Figura 4.2 Patrón DRX del polvo precursor de TiC.....	47
Figura 4.3 Termograma del análisis térmico diferencial de la aleación matriz Cu-20Ni.	48
Figura 4.4 Micrografías por MEB de aleación Cu-20Ni a a) 50 x, b) 500 x.....	50
Figura 4.5 Mapeo de elementos de aleación Cu20Ni.....	51
Figura 4.6 Espectro EDS característico de la aleación Cu20Ni.	52
Figura 4.7 Patrón DRX para de aleación Cu-20Ni.....	53
Figura 4.8 Curva de compresibilidad para los polvos de TiC empleados en la obtención de las preformas porosas.....	54
Figura 4.9 Preforma porosa de TiC sinterizada. a)1000 x, b) 5000 x.	55
Figura 4.10 Micrografías MEB del compuesto infiltrado TiC/Cu-20Ni.....	56
Figura 4.11 Compósito TiC/Cu-20Ni con zonas delimitadas para análisis EDS.....	57
Figura 4.12 Patrón EDS de la región (1) en Figura 4.11, correspondiente a fase Cu-20Ni.	58
Figura 4.13 Patrón EDS de la región (2) en Figura 4.11, correspondiente a la zona interfacial.....	58
Figura 4.14 Patrón EDS de la región (3) en Figura 4.11, correspondiente a fase refuerzo TiC.....	58
Figura 4.15 Análisis elemental de barrido en línea (line scan) en el compuesto TiC/Cu-20Ni.....	60
Figura 4.16 Mapeo de elementos en el compuesto TiC/Cu-20Ni, correspondiente a la zona mostrada en la imagen SEM de la Figura 4.17. a) Composición general; b) cobre; c) níquel; d) titanio; e) carbono.	61
Figura 4.17 Patrón de DRX del compuesto TiC/Cu-20Ni.	62
Figura 4.18 Curvas de dilatación lineal de la aleación matriz y compuesto TiC/Cu-20Ni.....	66

Figura 4.19 Difusividad térmica, conductividad térmica y Cp en función de la temperatura para aleación Cu20Ni.	67
Figura 4.20 Difusividad térmica, conductividad térmica y Cp en función de la temperatura para Compósito TiC/Cu20Ni.....	68
Figura 4.21 Conductividad térmica vs temperatura para: TiC/Cu20Ni y aleación Cu20Ni.	69
Figura 4.22 Curvas SPT de resistencia al corte vs. desplazamiento para las muestras testigo.	71
Figura 4.23 Curvas SPT de resistencia al corte vs. desplazamiento para las muestras testigo a) aleación Cu20Ni y a) compuesto TiC/Cu20Ni.....	73
Figura 4.24 Disco producto de ensayo de corte SPT y superficies de fractura.	75
Figura 4.25 Disco producto de ensayo de corte SPT y superficies de fractura:	77
Figura 4.26 Detalle del área expuesta de fractura del compuesto TiC/Cu-20Ni ensayado al corte por ensayo SPT.	78
Figura 4.27 Imagen de MEB en electrones retrodispersados de la unión brazing TiC/Cu-20Ni //NiB-3// Cu-20Ni unida a 1060 °C durante 60 min.	80
Figura 4.28 Señalización de zonas de análisis EDS en unión TiC/Cu-20Ni //NiB-3// Cu-20Ni unida a 1060 °C por 60 min.	81
Figura 4.29 Análisis elemental de barrido en línea en la zona interfacial de la unión	83
Figura 4.30 Mapeo de distribución de los elementos C, Ti, Cu, Ni y Si, en la unión	84
Figura 4.31 Imagen de MEB en electrones retrodispersados de la unión brazing TiC/Cu-20Ni //NiB-3// Cu-20Ni unida a 1060 °C por 75 min.	85
Figura 4.32 Señalización de zonas de análisis EDS en unión TiC/Cu-20Ni //NiB-3// Cu-20Ni unida a 1060 °C por 75 min.	86
Figura 4.33 Análisis elemental de barrido en línea en la zona interfacial de la unión	87
Figura 4.34 Mapeo de distribución de los elementos C, Ti, Cu, Ni y Si, en la unión	87
Figura 4.35 Imagen de MEB en electrones retrodispersados de la unión brazing TiC/Cu-20Ni //NiB-3// Cu-20Ni unida a 1060 °C por 90 min.	88
Figura 4.36 Señalización de zonas de análisis EDS en unión TiC/Cu-20Ni //NiB-3// Cu-20Ni unida a 1060 °C por 90 min.	89
Figura 4.37 Análisis elemental de barrido en línea en la zona interfacial de la unión	90

Figura 4.38 Mapeo de distribución de los elementos C, Ti, Cu, Ni y Si, en la unión.....	91
Figura 4.39 Representación gráfica de la resistencia al corte de las uniones.....	92
Figura 4.40 Uniones TiC/Cu20Ni//BNi-3//Cu20Ni sometidas a ensayo de resistencia al corte. 60 minutos a) compuesto b) matriz; 75 minutos c) compuesto d) matriz; 90 minutos e) compuesto f) matriz.....	94
Figura 4.41 Perfiles de rayos-X de las superficies de fractura a diferente tiempo de unión.	97
Figura 4.42 Mapeo químico elemental en superficie de fractura del lado del compuesto TiC/Cu-20Ni, en unión a 90 min.	99
Figura 4.43 Mapeo químico elemental en superficie de fractura del lado de la contraparte	99

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Clasificación de los materiales compósitos en base al refuerzo y a la matriz.	9
Tabla 2.2 Rutas de procesamiento de materiales compósitos de matriz metálicas [1]......	11
Tabla 2.3 Propiedades del TiC.	12
Tabla 2.4 Propiedades de aleación Cu-20Ni [3]......	15
Tabla 2.5 Composición de aleación de aporte BNi-3.....	32
Tabla 4.1 Composición elemental de la aleación Cu-Ni.	48
Tabla 4.2 Propiedades físicas y mecánicas principales de aleación Cu-20Ni.	49
Tabla 4.3 Cuantificación elemental obtenidos por el espectro EDS (de tres zonas analizadas).	52
Tabla 4.4 Módulo elástico de flexión y torsión, y relación de Poisson del compuesto TiC/Cu20Ni	63
Tabla 4.5 Comparativa de módulo elástico experimental vs módulo teórico.....	63
Tabla 4.6 Dureza del compuesto TiC/Cu-20Ni (60 % vol. de TiC) y su matriz.....	64
Tabla 4.7 Comparativa de propiedades físicas y mecánicas de la aleación matriz sin reforzar Cu-20Ni y el compuesto TiC/Cu-20Ni.....	65
Tabla 4.8 Comparativa del coeficiente de expansión térmico experimental vs modelos....	66
Tabla 4.9 Resultados del cálculo de la constante de correlación <i>C</i> en ensayos SPT.....	72
Tabla 4.10 Resultados de resistencia a la tracción para Cu-20Ni y TiC/Cu-20Ni	74
Tabla 4.11 Composición química por EDS de las regiones señaladas en la Figura 4.30....	81
Tabla 4.12 Composición química por EDS de las regiones señaladas en la Figura 4.32....	86
Tabla 4.13 Composición química por EDS de las regiones señaladas en la Figura 4.38....	89
Tabla 4.14 Resistencia al corte de las uniones TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni.....	92

RESUMEN

Los compósitos de matriz metálica reforzados con TiC tienen importantes aplicaciones en los sectores aeroespacial y automotriz debido a las propiedades estructurales y funcionales que son capaces de ofrecer. Para ampliar su funcionalidad es necesario unir los compósitos a otros materiales en la obtención de componentes y partes. En la investigación se reporta la fabricación y caracterización del compósito TiC/Cu-20Ni con 60 % en volumen de refuerzo a través de infiltración líquida sin presión externa. Se analiza la unión brazing del ensamble TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni en función del tiempo a temperatura de 1060 °C. La aleación matriz Cu-20Ni fue obtenida a partir de granalla de los metales base en un horno de inducción magnética a vacío. El compósito presentó una microestructura homogénea con dispersión aleatoria del refuerzo en la matriz continua de cuproníquel, lo que confiere propiedades isotrópicas a los materiales. Mediante análisis de difracción de rayos-X se comprobó la presencia únicamente de TiC y matriz Cu-Ni. La densidad del compósito TiC/Cu-20Ni fue de 6.36 g/cm³. La porosidad residual fue de 1.54 % con poros ubicados entre contactos cerámico-cerámico donde difícilmente pudo ingresar la matriz líquida. El módulo elástico de los compósitos fue de 261 GPa, mayor en un 93.3 % a la aleación matriz. El coeficiente de dilatación térmica de la aleación Cu-20Ni disminuyó de 18.73X10⁻⁶ K⁻¹ a 11.40X10⁻⁶ K⁻¹ en el compósito TiC/Cu-20Ni porque las partículas cerámicas limitan la deformación de la matriz al inhibir el desplazamiento entre átomos en el metal. La conductividad térmica del compósito TiC/Cu-20Ni en relación a la matriz Cu-20Ni se redujo en un 23 %. Por medio de la prueba micropunzado de muestra pequeña (small punch test) se obtuvieron valores de resistencia a la tracción de 213 MPa para la aleación Cu-20Ni y 376 MPa para el compósito TiC/Cu-20Ni, en respuesta a la naturaleza de alta resistencia del cerámico y a la fuerte interfaz metal/cerámico formada. La unión brazing TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni se llevó a cabo con éxito debido a la afinidad química de la laminilla de aporte respecto a los materiales base. A mayor tiempo de unión brazing, mayor resistencia al corte del ensamble, logrando uniones con resistencia al corte máxima de 101.7 MPa.

Palabras clave: compósito TiC/Cu-20Ni; infiltración líquida; soldadura brazing; micropunzado de muestra pequeña; resistencia al corte.

ABSTRACT

TiC-reinforced metal matrix composites have significant applications in the aerospace and automotive sectors due to the structural and functional properties that they are capable of offering. To improve their functionality, it is necessary to join the composites to other materials in obtaining components and parts. The research reports the fabrication and characterization of the TiC/Cu-20Ni composite with 60% reinforcement by volume through liquid infiltration without external pressure. The brazing junction of the TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni assembly is analyzed as a function of time at a temperature of 1060 °C. The Cu-20Ni matrix alloy was obtained by smelting from base metal shots in a vacuum magnetic induction furnace. The composite presented a homogeneous microstructure with random dispersion of the reinforcement in the continuous cupro-nickel matrix, which confers isotropic properties to the materials. Through X-ray diffraction analysis, the presence of only TiC and Cu-Ni matrix was verified. The density of the TiC/Cu-20Ni composite was 6.36 g/cm³. The residual porosity was 1.54% with pores located between ceramic-ceramic contacts where the liquid matrix could hardly enter. The elastic modulus of the composites was 261 GPa, 93.3% higher than the matrix alloy. The thermal expansion coefficient of the Cu-20Ni alloy decreased from 18.73X10⁻⁶ K⁻¹ to 11.40X10⁻⁶ K⁻¹ in the TiC/Cu-20Ni composite. The ceramic particles limit the deformation of the matrix by inhibiting the displacement between atoms in the metal. The thermal conductivity of the TiC/Cu-20Ni composite was reduced by 23% compared to the Cu-20Ni matrix. Through the small punch test, tensile strength values of 213 MPa were obtained for the Cu-20Ni alloy and 376 MPa for the TiC/Cu-20Ni composite, in response to the high-strength nature of the ceramic and the strong metal/ceramic interface formed. The TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni brazing joint was successfully carried out due to the chemical affinity of the filler foil concerning the base materials. The longer the bonding time, the greater the shear strength of the assembly, achieving joints with a maximum shear strength of 101.7 MPa.

Keywords: TiC/Cu-20Ni composite; liquid infiltration; brazing welding; small punch test; shear resistance.

1 CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

El proyecto constituye un trabajo de continuidad en la línea de investigación de desarrollo de materiales metal-cerámico con refuerzo de carburos embebidos en matrices metálicas refractarias base Cu y Ni. Se investigaron compósitos TiC/Cu-20Ni (60 %vol. TiC) que se favorecen de las propiedades mecánicas y funcionales de la aleación matriz Cu-20Ni, que, al combinarse con el cerámico TiC, provee la posibilidad de un material para aplicación a elevada temperatura. La ruta de procesamiento que se implementó fue infiltración por capilaridad. Se trata de un sistema de procesamiento en fase líquida donde la matriz fundida Cu-20Ni asciende a través del preformado poroso a partir de partículas de TiC, reemplazando las interfaces gas-sólido por interfaces líquido-sólido, que, después de solidificar, da paso al material compósito de matriz continua. En la síntesis del compósito TiC/Cu-20Ni se consideró la afinidad química y bajo ángulo de contacto entre los materiales precursores para provocar la mojabilidad del cerámico por el metal y la adhesión interfacial por mecanismos de unión mecánica y unión química moderada entre los constituyentes.

Si bien los compósitos TiC/Cu-20Ni presentan buenas propiedades de forma aislada, no siempre los compósitos se usan en forma de monolito en la generación de partes de ingeniería. En la obtención de componentes funcionales es necesario unirlos a sí mismos, a partes metálicas, a otro material compósito o eventualmente a una superficie cerámica. Las técnicas de soldadura por fusión no son aptas para la unión de compósitos metal-cerámico a un metal, especialmente cuando el compósito contiene un elevado volumen de refuerzo. El material fundido conduce a la formación de fases indeseables en el compósito y ocasionalmente segregación del refuerzo en la pila líquida formada, pues por la fase cerámica presente se obliga a elevar el aporte térmico del proceso. Además, es común una deficiente mojabilidad entre los materiales y la diferencia de coeficientes de dilatación térmica genera uniones con altos esfuerzos internos.

La unión brazing también conocida como soldadura fuerte, permite la unión de ensambles de materiales con moderada mojabilidad y coeficientes de expansión térmico distintos. La investigación contempló la síntesis del compósito TiC/Cu-20Ni, el cual fue fabricado y caracterizado. Se realizó la unión brazing a cupones de matriz Cu-20Ni utilizando como material de aporte laminillas de la súper aleación BNi-3, aleación comercial empleada en la unión disímil de aleaciones base níquel. Resultados previos del grupo de trabajo del

Laboratorio de Materiales Compuestos del IIMM, sobre la soldadura brazing de compósitos con alto contenido de refuerzo, llevaron a formular la hipótesis de que el material de aporte empleado conduciría a una buena adhesión por la interdifusión de la aleación en las superficies de las contrapartes, lo que se corroboró al realizar ensayos mecánicos al corte, logrando valores de más de 100 MPa de resistencia al corte. Se estudió el fenómeno de unión brazing a temperatura constante de 1060 °C y tiempos de trabajo de 60 min, 75 min y 90 minutos, con el propósito de determinar qué ensamble presentaba la mejor resistencia de unión y su relación con las características microestructurales.

El sistema estudiado es nuevo al trabajar con un novel compósito desarrollado por el grupo de investigación, por lo que no existe información bibliográfica relativa a uniones en el sistema TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni. El proyecto es un estudio de ciencia básica y pionero en la generación de resultados y conclusiones de la puesta experimental, con un enfoque de aplicaciones tecnológicas del compósito y sus uniones. La investigación está soportada en rutas de procesamiento establecidas en el grupo de investigación del Laboratorio de Materiales Compuestos del IIMM-UMSNH. De forma amplia, el Capítulo 1 de la Tesis estructura los objetivos, justificación, hipótesis y metas científicas. La investigación tiene sustento en la revisión y discusión del estado del arte expuesta en el Capítulo 2, con información referente a las técnicas de infiltración, unión brazing y propiedades térmicas de compósitos. La ruta de procesamiento, la técnica de unión y detalles de la caracterización microestructural, térmica y mecánica del compósito y las uniones compósito-metal se presentan en el Capítulo 3. En el Capítulo 4 se analizan los resultados obtenidos, y el Capítulo 5 resume las principales conclusiones del proyecto.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general

Obtener uniones del par disímil compuesto TiC/Cu-20Ni a Cu-20Ni utilizando como material de aporte laminillas de aleación BNi-3 por la técnica de soldadura brazing, evaluando el impacto del tiempo de exposición a temperatura de unión constante, sobre la resistencia al corte de las soldaduras y su relación con la microestructura de unión interfacial.

1.1.2 Objetivos específicos

- Obtener preformas porosas de TiC con 60 % vol. de porosidad interconectada por una técnica de prensado uniaxial en seco y presinterización del cerámico particulado.
- Preparar y caracterizar microestructuralmente la aleación binaria Cu-20Ni por una técnica de fundición al vacío de cobre y níquel grado electrolítico.
- Sintetizar por infiltración líquida sin presión asistida el compuesto TiC/Cu-20Ni (60 % vol. TiC) a partir de las preformas porosas y aleación matriz.
- Caracterizar la microestructura, propiedades térmicas y resistencia mecánica a la tracción del compuesto por el método indirecto de ensayo al corte en muestra pequeña.
- Evaluar la resistencia al corte de los ensambles brazing TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni y su relación con la microestructura de las uniones.

1.2 Justificación

El desarrollo tecnológico de productos y partes con aplicación a mediana y alta temperatura requiere de materiales con buen comportamiento mecánico, livianos y térmicamente estables. Estas condiciones pueden ser cubiertas por materiales compósitos diseñados con tal propósito. No obstante, no siempre los componentes consisten en una sola pieza de material compuesto. En la manufactura y funcionalización de partes con incorporación de componentes de compuesto, éstos deben ser unidos a contrapartes disímiles sin menoscabo de sus propiedades intrínsecas. La soldadura fuerte o unión brazing representa una alternativa a las técnicas

tradicionales que encuentran limitada aplicación cuando el contenido de relleno cerámico es elevado, además que protege la degradación del material por zonas de afectación térmica y limita la formación masiva de productos interfaciales de reacción. Por su parte, las aleaciones cuproníquel, además de mostrar buena conductividad térmica y eléctrica, y ser térmicamente estables, tienen un buen comportamiento frente a procesos de corrosión química y resistencia al desgaste cuando se refuerzan con partículas duras. En consecuencia, para maximizar y aprovechar las propiedades del novedoso sistema compósito propuesto TiC/Cu-20Ni, es fundamental estudiar la posibilidad y calidad de su unión a contrapartes metálicas. La información generada formulará una plataforma de conocimiento científico y tecnológico en el desarrollo de componentes y partes para aplicaciones a elevada temperatura. La justificación al desarrollo sostenible, por impacto ambiental y social del proyecto integral, tiene sustento al formular un nuevo material de menor índice de degradación química y al desgaste, estable térmicamente, que al ser unido en la funcionalización de componentes, puede otorgar una mayor durabilidad a las partes, lo que se traduce en una reducción de la frecuencia de campañas de reemplazo por mantenimiento, y sistemas más eficientes de manejo de energía.

1.3 Hipótesis

Las características fisicoquímicas y de superficie del par formado por el TiC y aleaciones líquidas Cu-Ni garantizan un sistema de suficiente mojabilidad para la preparación de compósitos TiC/Cu-Ni, aligerados y de baja porosidad, mediante técnicas de infiltración líquida. Al emplear como matriz la aleación Cu-20Ni, las propiedades conferidas conducirán a un compósito con buena conductividad térmica y estabilidad dimensional, y una relación de resistencia mecánica a peso mejorada por el reforzamiento indirecto de la matriz con las partículas duras del cerámico. Al soldar el compósito en unión disímil brazing con una aleación de aporte BNi-3 a cupones de la aleación Cu-20Ni, el líquido de unión formado y afinidad química con las contrapartes, asegurará la acción capilar e interdifusión con las superficies en contacto, proveyendo uniones soldadas con características de buena resistencia interfacial bajo esfuerzos de corte.

1.4 Metas científicas

- Lograr compósitos TiC/Cu-20Ni con porosidad residual menor a 3 %vol. y alta estabilidad dimensional, provista ésta por una reducción del coeficiente de expansión térmico de al menos 20% respecto del metal matriz, lo que es posible por la restricción de la expansión volumétrica del metal por una fase dura homogéneamente dispersa.
- Se pretende que la adición de aproximadamente 60 %vol. de TiC incremente la relación resistencia estructural-peso de la aleación en más de 25%, por el menor peso específico de la fase cerámica y un mecanismo dominante de unión mecánica interfacial matriz-refuerzo, con reacción química moderada, favorecido por la penetración y enganchamiento de la matriz en estado líquido en la rugosidad superficial de las partículas de refuerzo.
- La información de uniones brazing de compósitos es exigua que es difícil establecer de forma medible un valor meta de la resistencia de unión, o de los espesores y las características de la interfaz a formar. Sin embargo, es de esperar una resistencia de unión mínima de 50 MPa. La meta principal del proceso de unión disímil TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni será establecer cómo actúa la aleación de aporte en contacto con sus contrapartes, particularmente el mecanismo de unión con la superficie del compósito, al ser una cara de contacto híbrida con fase metal y fase cerámica dispersa.

2 CAPÍTULO II: REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

2.1 Definiciones y procesamiento de compósitos de matriz metálica (MMC)

Los materiales compósitos de matriz metálica representan una oportunidad para el desarrollo sistemático de materiales sintéticos con propiedades mejoradas a partir de un diseño y combinación controlada de sus constituyentes. Sus aplicaciones son diversas en productos de alta tecnología, funcionales y estructurales, destacando los sectores aeroespacial, automotriz, de defensa y deporte de alto rendimiento. Los compósitos son obtenidos de manera sintética y presentan dos o más fases constituyentes con propiedades físicas o químicas significativamente diferentes, con el fin de lograr una mejor característica de sus componentes individuales. Los componentes individuales de un MMC es una matriz de metal y una fase de refuerzo, comúnmente cerámica [1]. El marco continuo en el que se insertan los refuerzos es la "matriz", lo que implica que cualquier punto en el material se puede conectar mediante un camino a través de la matriz [1]. En el caso de las matrices metálicas, se utiliza en forma pura y en forma de aleaciones a metales como el aluminio (Al), magnesio (Mg), titanio (Ti), cobre (Cu), compuestos intermetálicos, y otros más. Su función es proporcionar un soporte a la fase secundaria o refuerzo, pues el metal aporta ductilidad, transfiere efectivamente las cargas, protege al refuerzo y confiere tenacidad, además de buenas propiedades de conductividad eléctrica y térmica, dependiendo del material.

El refuerzo es un material que se inserta en la matriz para proporcionar al sistema características de estabilidad química y dimensional, aumento de dureza, mejora de resistencia al desgaste, baja densidad y excelente comportamiento frente a fenómenos corrosivos, destacando su contribución a una buena relación resistencia-peso. Ejemplos de refuerzos ampliamente utilizados son alúmina (Al_2O_3), nitruro de boro (BN), carburo de silicio (SiC), carburo de titanio (TiC), carburo de tungsteno (WC), fibra de carbono, fibra de vidrio, metales, materiales orgánicos, y otros. El refuerzo puede ser empleado en forma de fibras continuas o discontinuas o como partículas.

Una región bidimensional donde hay una alteración en uno o más parámetros materiales se denomina interfaz. Este es un límite, que reconoce la discontinuidad en varias propiedades del material, y siempre hay algún volumen asociado sobre el cual se produce un cambio en los

parámetros del material. La interfaz es importante en un compuesto ya que constituye una proporción muy grande del material, y porque el sistema formado por el refuerzo y la matriz no está en equilibrio termodinámico [1].

La combinación de propiedades de sistemas metal-cerámico propicia generar compósitos de buena conducta mecánica a elevada temperatura, excelente relación de módulo elástico refuerzo/matriz, resistencia estructural con relación a su densidad, y propiedades termofísicas controladas, conjunto de características idóneas para aplicaciones específicas en el sector aeroespacial y automotriz.

2.1.1 Clasificación de materiales compósitos

Los materiales compósitos se clasifican en función del tipo de refuerzo empleado, o en función del material matriz. La importancia de decidir qué tipo de material compuesto emplear o diseñar, radica en que las propiedades mecánicas y funcionales dependen no sólo de la combinación del sistema matriz-refuerzo, sino también del tipo y forma de refuerzo que se utilice en su elaboración. La Tabla 2.1 y la Figura 2.1 muestran la clasificación conforme a la geometría del refuerzo y origen del material matriz.

Tabla 2.1 Clasificación de los materiales compósitos en base al refuerzo y a la matriz.

Tipo de refuerzo			
	-Reforzados continuamente (<i>Fibras continuas o láminas continuas</i>)	-Reforzados discontinuamente (<i>Partículas o whiskers</i>)	
Tipo de matriz			
	Matriz metálica	Matriz polimérica	Matriz cerámica

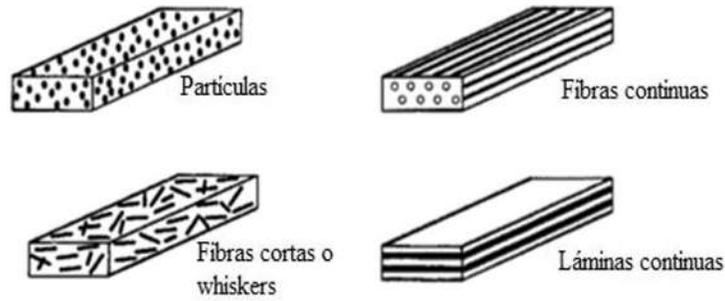


Figura 2.1 Tipos de composites de matriz metálica en función del tipo de refuerzo [1].

Es importante mencionar que los composites de matriz metálica tienen un metal o una aleación metálica como matriz. El refuerzo puede ser metálico o cerámico. En algunos casos especiales, el composite puede consistir en una aleación metálica "reforzada" por un composite de matriz de polímero reforzado con fibras [2]. El tipo de matriz o refuerzo dependerá de las características finales que se requieran en el material sintético.

2.1.2 Técnicas de procesamiento de MMC

Existen diferentes rutas para procesar composites de matriz metálica y brindarles las propiedades requeridas para determinada función. Las técnicas metalúrgicas más comunes para elaboración de composites en estado líquido implican procesos como fundición por agitación, prensado isostático, deposición por pulverización y procesamiento reactivo. En estado sólido es posible fabricar composites mediante rutas por tecnología de polvos. El procesamiento en estado gaseoso implica recubrimientos, en fibras individuales colocadas en un trenzado de alambres, de la matriz de metal para formar MMC [1]. La Tabla 2.2 resume la clasificación de las posibles rutas de síntesis de composites.

Tabla 2.2 Rutas de procesamiento de materiales compósitos de matriz metálicas [1].

<i>Síntesis en estado líquido</i>	
Fundición por agitación	-Filtración
Presión de prensado	-Infiltración por presión -Infiltración espontánea
Deposición por pulverización	-Deposición por aspersion
Procesamiento reactivo	-Reacción in situ

<i>Síntesis en estado sólido</i>	
Procesamiento de polvo	-Prensado en frío -Prensado en caliente
Unión por difusión de laminas	-Unión por difusión

<i>Síntesis en estado gaseoso</i>	
Deposición física de vapor	-Vaporización térmica

2.1.3 Propiedades del TiC y aleaciones Cu-Ni

Debido a las aplicaciones tecnológicas e innovación en la elaboración de herramientas de uso industrial, piezas de armamento militar o aplicaciones aeroespaciales, se han desarrollado materiales muy duros como nitruro de titanio, nitruro de niobio y carburo de titanio, por mencionar algunos. El carburo de titanio (TiC) es un cerámico atractivo por su alto punto de fusión de 3260 °C, baja densidad de 4.93 g/cm³, dureza extrema de 3200 HV, excelente resistencia al desgaste, alta conductividad térmica de 20.5 W/m·K, elevada resistencia al choque térmico, alta estabilidad química, y capacidad de deformación a alta temperatura de manera similar a los metales FCC. La Tabla 2.3 resume las propiedades que presenta el cerámico TiC según la norma ASM METALS HANDBOOK [3].

Tabla 2.3 Propiedades del TiC.

Punto de fusión	3260 °C
Estructura cristalina	BCC
Densidad	4.93 g/cm ³
Dureza	3200 HV
Modulo elástico	451 GPa
Conductividad térmica	20.5 W/m·K
CET	7.0×10 ⁻⁶ K ⁻¹

Hernández y col. [4-5] resumen aplicaciones de materiales súper duros de TiC en recubrimientos con fines anticorrosivos o decorativos, como filtros de luz, como materiales inteligentes y en la generación de energía. Por su parte, Yang y col. [6] analizaron las propiedades de elasticidad y de dureza de materiales cerámicos TiC y TiN utilizando como apoyo el código de onda plana por medio del esquema de aproximación de densidad local (LDA) y aproximación de gradiente generalizado (GGA). Los resultados de las constantes elásticas de TiC calculadas por el método LDA Y GGA para el carburo de titanio fueron 600 y 519 GPa. Obtuvieron resultados de las propiedades elásticas policristalinas del TiC como módulo volumétrico de 249 GPa, módulo de corte de 190 GPa, módulo de Young de 455 GPa y relación de poisson de 0.196. Además, encontraron que el TiC tiene propiedades de dureza más altas en comparación al TiN consecuencia de las interacciones de Ti-3d y electrones 2p no metálicos y al acoplamiento que existe entre los electrones. Farid y col. [7] sintetizaron compósitos de matriz de acero agregando refuerzos de TiC y TiB₂ por medio de la técnica in situ. Identificaron que al adicionar mayor cantidad de TiC a la matriz metálica tiende a reducirse el desgaste consecuencia de la alta dureza que aporta el cerámico además de que proporciona alta estabilidad dimensional al estar sometido a altas temperaturas.

Por sus propiedades físicas, el cobre constituye el tercer metal de uso industrial a nivel mundial. El cobre tiene un peso atómico de 63.536 uma, radio atómico de 145 pm, punto de fusión de 1083 °C, densidad de 8.96 g/cm³ y conductividad térmica y eléctrica de 58.108x10⁶ S/m y 400 W/(m·K), respectivamente, además que el cobre tiene un coeficiente de expansión térmica de 16.5x10⁻⁶ μm/mK [3]. Solamente la plata tienen mayor conductividad

eléctrica y térmica que el cobre. Es capaz de formar aleaciones que responden a los tratamientos térmicos de temple y recocido mejorando sus propiedades mecánicas, además de ser resistentes a la corrosión y a la oxidación. La maquinabilidad de las aleaciones de cobre es buena debido a su elevada ductilidad y maleabilidad, lo que permite los procesos de deformación de laminación y forja. Es además útil en aplicaciones criogénicas. Por su parte, el níquel es más refractario que el cobre. Tiene un punto de fusión de 1455.85 °C, densidad de 8.9 g/cm³, radio atómico de 149 pm, conductividad eléctrica 14.3x10⁶ S/m y presenta una conductividad térmica de 90.7 W/(K·m) además que presenta un coeficiente de expansión térmica de 13.4x10⁻⁶ μm/mK. El níquel puro es maleable y dúctil y resistente a la corrosión en aire o medio acuoso, por lo que se usa para revestimientos galvánicos [3].

Las aleaciones de cobre y níquel, también conocidas como cuproníquel, son aleaciones muy sencillas que forman una fase sólida altamente soluble. Es decir, forman una aleación con estructura metalúrgica de solución sólida α homogénea, cúbica centrada en las caras [8]. El diagrama binario Cu-Ni presenta únicamente tres regiones (Figura 2.2) [9]. La zona sólida denotada por la letra griega α , es una solución sólida sustitutiva que consta de átomos de Cu y Ni y tiene una estructura cristalina FCC [2]; la región (L+ α) donde coexisten el líquido (L) y el sólido (α); y la zona líquida (L) que es una solución líquida homogénea compuesta de cobre y níquel. A temperaturas por debajo de 1080 °C, el cobre y el níquel son mutuamente solubles en estado sólido para todas las composiciones. Esta solubilidad completa se debe a que tienen la misma estructura cristalina (FCC), radios atómicos y electronegatividades casi idénticos y valencias similares. El sistema cobre-níquel se denomina isomorfo debido a que existe completa solubilidad líquida y sólida de los dos componentes [9].

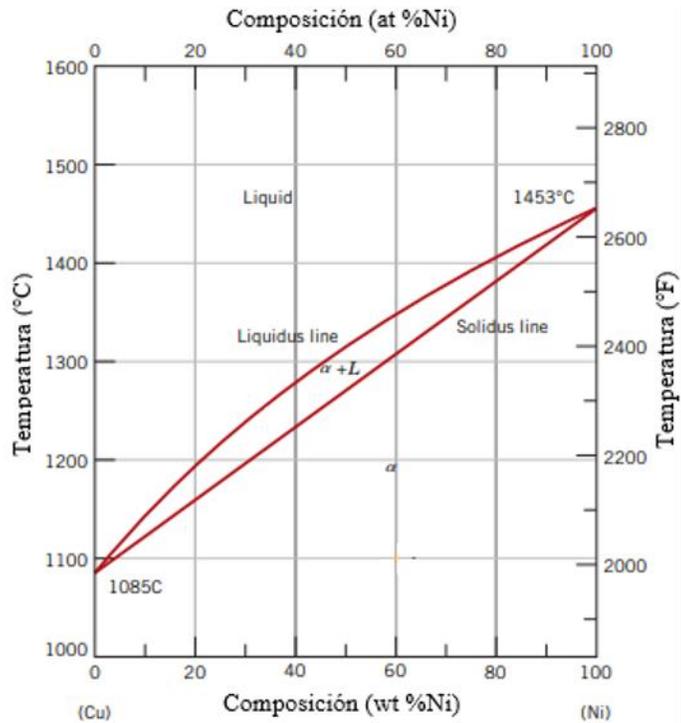


Figura 2.2 Diagrama de equilibrio Cu-Ni [9].

Las aleaciones Cu-20Ni presentan buena formabilidad en frío y en caliente. Se utilizan principalmente en relés de comunicación, condensadores, placas de condensadores, resortes eléctricos, tubos de evaporadores e intercambiadores de calor, férulas, resistencias. Las aleaciones cuproníquel se aplican ampliamente por su excelente conductividad térmica y eléctrica, además que presentan buenas propiedades mecánicas. La Tabla 2.4 resume las propiedades mecánicas de la aleación Cu-20Ni a temperatura ambiente [3].

Tabla 2.4 Propiedades de aleación Cu-20Ni [3].

Aleación Cu-20Ni	
Resistencia a la fatiga	138 MPa
Módulo Elástico	140 GPa
Densidad	8.94 g/cm ³
Temperatura de liquidus	1200 °C
Temperatura de solidus	1150 °C
Calor específico	380 J/Kg
Conductividad térmica	36 W/mK
CET	16.4 μm/mK

Celalettin y col. [10] realizaron estudios sobre películas de Cu-Ni obtenidas por electrodeposición a diferentes potenciales de depósito. Los resultados obtenidos por los autores revelan que las películas son de naturaleza policristalina además que se descubrió que el contenido del Ni dentro de las partículas aumenta conforme el potencial de depósito se vuelve más negativo. En cuanto a la microestructura de la superficie identificaron que se vuelve más rugosa conforme el potencial de depósito es más negativo ocasionando una deformación gradual de la red cristalina además que el grano cambia de una estructura dendrítica a una estructura similar a una coliflor.

Kear y col. [11] estudiaron la metalurgia, la electroquímica y el mecanismo de pasivación de la aleación 80Cu-20Ni para proporcionar una fuente de datos enfocada con respecto a las características electroquímicas de la aleación en medios salinos. La resistencia a la corrosión se debe por la formación de una capa protectora pasiva, esto se ve mejorado conforme se aumenta el porcentaje de Ni. La compatibilidad de los elementos se ve reflejada también en el mejoramiento de las propiedades mecánicas. El níquel aumenta la tenacidad al impacto, resistencia a la corrosión y resistencia a altas temperaturas en relación con el cobre. Para mejorar las propiedades eléctricas y tenacidad es característico añadir níquel a los latones y bronce.

En un estudio de la aleación Cu-Ni con incorporación de relleno, Yuan y col. [12] estudiaron la mejora del rendimiento termoeléctrico agregando nanotubos de carbono. Los autores mencionan que una alta conductividad térmica restringe su rendimiento termoeléctrico en termopares y esto se logra aprovechando las propiedades de conductividad térmica de la aleación cuproníquel, la cual está regulada por la distribución de nanotubos de carbono.

Las aleaciones cuproníquel se utilizan principalmente en aplicaciones marítimas por ejemplo en tuberías, debido a su buen comportamiento a la corrosión. Algunas de las propiedades que presenta el Cu y sus aleaciones, entre ellas las cuproníquel, es que presentan una alta conductividad térmica. Algunas herramientas de aplicaciones específicas y prototipos de alta calidad para moldeo requieren que se generen a través de un material con bajo coeficiente de expansión térmica, alto límite elástico, buena tenacidad y alta resistencia al desgaste. De ahí que las aleaciones sean reforzadas con materiales cerámicos. Li y col. [13] sintetizaron MMC depositados con láser de Invar (36 % Ni, 64 % Fe) y TiC. Los materiales utilizados en los MMC presentaron reducciones de los esfuerzos residuales en las piezas depositadas con láser de manera significativa al tiempo mejorando propiedades como resistencia, buen comportamiento frente a la corrosión y resistencia al desgaste, características del TiC, además de mantener un bajo coeficiente de expansión térmica (característica aportada por el Invar) para la eliminación del esfuerzo térmico. Los CET promedio se miden en los siguientes rangos 25-125 °C y 25 y 220 °C. En la Figura 2.3 se aprecia el comportamiento del CET, el cual se mantiene bajo siendo satisfactorio para el sistema.

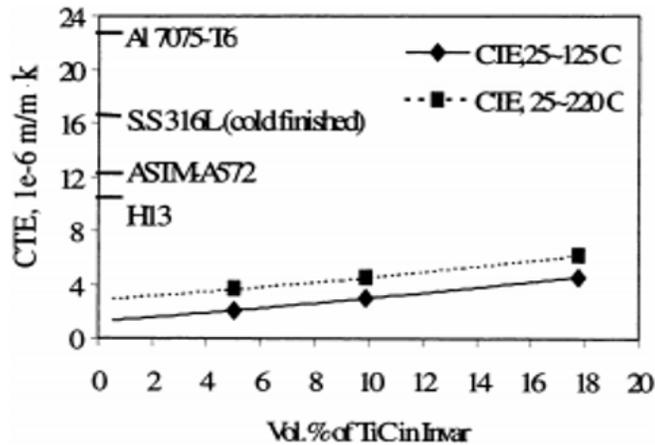


Figura 2.3 Comportamiento del CTE de Invar con distintas concentraciones de TiC en diferentes rangos de temperatura [13].

Fernández y col. [14] indican que algunas aplicaciones de compósitos Cu-Ni/(Gr) son principalmente en la industria eléctrica debido a sus propiedades de conductividad eléctrica, resistencia al desgaste, y resistencia a los arcos eléctricos. Conociendo las propiedades de interés se puede interpretar que los compósitos TiC/Cu-Ni pudieran ser una alternativa para la fabricación de empaques electrónicos utilizados en la industria aeronáutica.

El realizar un compósito que tenga las propiedades ya mencionadas de las aleaciones de Cu-Ni es beneficioso, ya que se aprovechan las cualidades como tenacidad y propiedades eléctricas por mencionar algunos ejemplos. El sistema de compósitos TiC/Cu-20Ni es relativamente nuevo con el cual se busca el aprovechamiento de propiedades potenciando dicho sistema adicionando TiC beneficiando las cualidades como dureza y resistencia a la corrosión.

2.2 Procesamiento por infiltración sin presión externa de compósitos MMC

La infiltración es una de las técnicas metalúrgicas más utilizadas para la elaboración de compósitos debido a su bajo costo, además que permite tener piezas prácticamente terminadas después de su procesamiento reduciendo así las operaciones de acabado. El procesamiento por infiltración de un metal líquido en un cuerpo poroso es posible mediante la aplicación de vacío o una fuerza externa que permita la penetración del líquido dentro de la porosidad (Figura 2.4). Bajo circunstancias especiales, es posible infiltrar un material compósito sin la aplicación de

fuerzas externas, lo que es beneficioso pues se evita la posibilidad de dañar al preformado poroso por la presión ejercida [15]. Al proceso de no aplicar presión se le conoce como infiltración espontánea o infiltración capilar. La infiltración por capilaridad ocurre bajo condiciones termodinámicas propicias. Esto es, se requiere buena humectabilidad para obtener fuertes vínculos entre la matriz y el refuerzo [16].

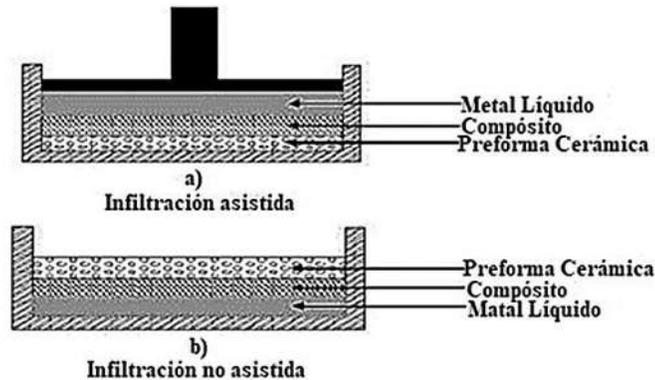


Figura 2.4 Infiltración asistida por presión o vacío (a), y no asistida (b) [17].

La humectabilidad o mojabilidad, radica en la capacidad de un líquido de expandirse sobre un sólido. Una buena mojabilidad es una condición esencial para la generación de la unión adecuada entre la fase cerámica y la matriz metálica líquida. La técnica de infiltración por capilaridad permite la formación de interfaces fuertes metal-cerámico que proveen al compuesto la capacidad de transferencia y distribución de la carga de la matriz al refuerzo sin provocar la falla. No obstante, es de cuidar que no se formen interfaces densas ya que pueden desarrollar fragilidad [18-21]. Es deseable que los productos de reacción que se forman en la interface metal/cerámico sean termodinámicamente estables y mecánicamente resistentes.

Termodinámicamente, la mojabilidad está determinada por el equilibrio de fuerzas en un sistema que consiste de una gota de líquido que reposa sobre una superficie sólida plana en la atmósfera apropiada, como lo expresa la ecuación de Young-Dupre (Ecuación 2.1) [17]:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2.1)$$

donde: γ_{SV} es la energía interfacial sólido/vapor, γ_{SL} es la energía interfacial líquido/sólido, γ_{LV} corresponde a la energía interfacial líquido/vapor.

La mojabilidad está determinada por el ángulo de contacto θ (Figura 2.5). El límite que determina las condiciones de mojado es el ángulo de mojado $\theta = 90^\circ$. Así, hay condiciones de

buena mojabilidad cuando $\theta < 90^\circ$, mientras que las condiciones de no mojado es para un ángulo $\theta > 90^\circ$ [22-25].

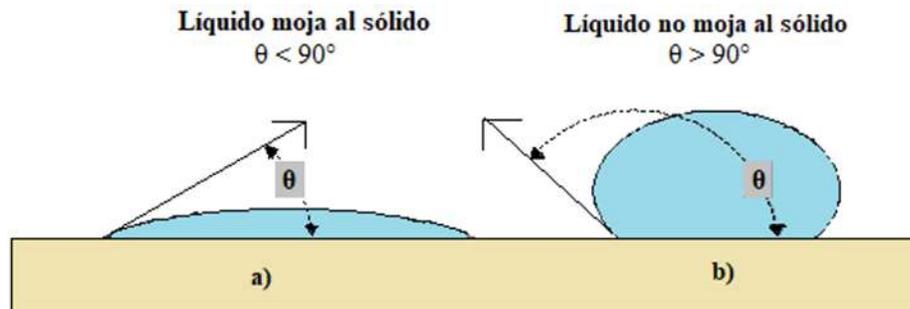


Figura 2.5 Comportamiento de una gota de líquido estática sobre una superficie sólida. a) Un líquido que moja al sólido. b) Un líquido que no moja al sólido.

Plucknett y col. [24] fabricaron materiales compósitos TiC/Ni₃Al homogéneos de alta densidad por infiltración al vacío. La síntesis fue posible al tener un sistema de buena humectación, donde el ángulo de contacto entre el refuerzo y matriz es de 10 a 20 °. Los compósitos fueron endurecidos por la adición de TiC dispersado en la fase matriz compuesta por una aleación dúctil de Ni₃Al. Este enfoque fue utilizado por los autores para fabricar materiales compósitos con contenido de Ni₃Al de 4 a 25 vol%, logrando 98 % de densidad teórica en compósitos infiltrados a 1450 °C. Los compósitos TiC/Ni₃Al tienen potencial aplicación a temperatura elevada de hasta 1100 °C. También es posible infiltrar compósitos de aleaciones ligeras cuando se cumplen las condiciones de buena mojabilidad. Como ejemplo, Bedolla y col. [25] reportan la fabricación de compósitos de matriz de magnesio AZ91E con contenido de refuerzo de 49 % vol de nitruro de aluminio (AlN) por la técnica de infiltración sin presión a una temperatura de 900 °C. En tal caso, sólo se requirió de 10 minutos para la infiltración en atmósfera de argón.

2.2.1 Parámetros que intervienen en la infiltración

El método de infiltración sin presión, como técnica de fabricación de compósitos, requiere factores que originan y facilitan la infiltración de metal líquido en preformas porosas, siempre y cuando el ángulo de contacto sea $< 90^\circ$, es decir condiciones de mojabilidad. El uso de elementos que provoquen una reacción química crea una diferencia de presiones locales en la

fase sólida porosa, brindando como resultado un aumento de la fuerza capilar. La viscosidad del líquido metálico es de suma importancia, ya que puede impedir el proceso de infiltración. El tener manejo pleno de la temperatura de trabajo permite manipular el grado de viscosidad durante el proceso de infiltración. De igual manera, el tamaño y tortuosidad de los capilares en el medio poroso dificultan el trayecto del material fundido. La obstrucción de los capilares por presencia de productos de reacción química puede afectar progresivamente la infiltración. Otro factor que influye y es función de la temperatura es la tensión superficial que se pueda presentar entre las paredes de la preforma porosa y los metales matriz [1].

Por la dificultad que representa el traslado de un líquido en la tortuosidad de los poros interconectados de una preforma porosa, se han efectuado investigaciones sobre la cinética de infiltración. Dong y col. [26] lograron crear materiales compósitos de diamante/cobre por medio de la técnica de infiltración sin presión. Para lograr condiciones de mojabilidad, los polvos de diamante fueron mezclados con polvos de Ti. La mezcla fue sometida a temperatura de 850 °C durante 2 h para brindar adhesión del Ti a su contraparte y formar un recubrimiento humectable. Los polvos mezclados fueron prensados a 140 MPa para formar preformas con 36 a 44 % de porosidad. Las preformas fueron infiltradas por bloques de cobre en la superficie a 1250-1450 °C durante 30-150 min. La Figura 2.6 muestra el cambio del ángulo de contacto entre el cobre y los sustratos a varias temperaturas. El diamante recubierto con Ti disminuyó el ángulo de mojabilidad por encima de 1100 °C, parámetro que facilitó el proceso de infiltración.

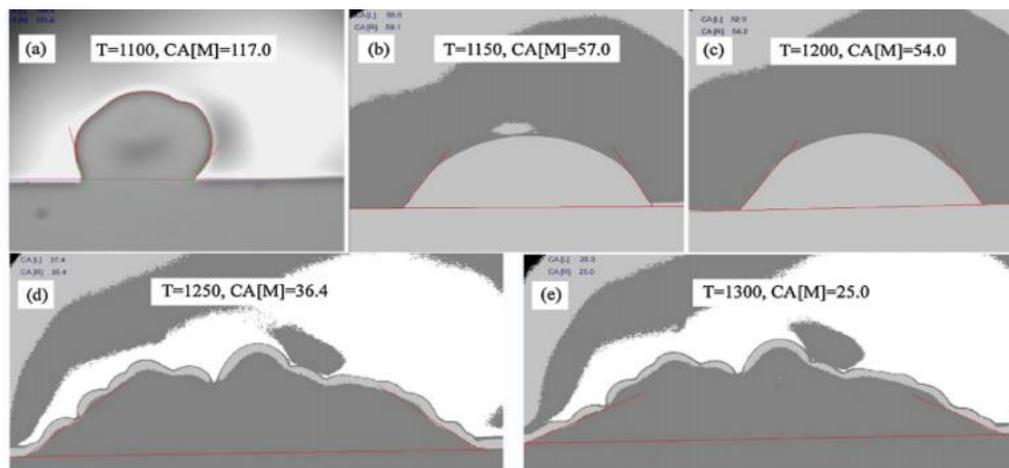


Figura 2.6 Mojado y ángulo de contacto de Cu líquido en sustrato de diamante con Ti [26].

2.2.2 *Infiltración de compósitos base TiC*

El TiC es un material con gran demanda en las industrias de los materiales compósitos debido a su dureza, estabilidad a baja y elevada temperatura, y porque es relativamente fácil de sintetizar por auto propagación a alta temperatura (SHS) a partir de sus constituyentes [4]. Debido a que es un cerámico con un alto punto de fusión de 3260 °C y baja densidad de 4.93 g/cm³, es un material atractivo como material de refuerzo en la fabricación de materiales compósitos de matriz metálica obtenidos por la técnica de infiltración. Los materiales compósitos reforzados con TiC tienen grandes aplicaciones en las industrias aeroespacial y automovilística. Un sistema de gran aplicación es el de TiC con aleaciones de Al, derivado de la buena humectabilidad que facilita su fabricación. Lee y col. [27] sintetizaron el compósito Al/TiC_p por una técnica de infiltración sin presión bajo una atmósfera de nitrógeno para el estudio de su microestructura. Los polvos de TiC se mezclaron y se dejaron en un crisol de alúmina para que la preforma fuera infiltrada con un lingote de la aleación Al-Mg (Al 5052). La infiltración espontánea de metal fundido se produjo a las temperaturas de 700-1000 °C bajo atmósfera de nitrógeno. Se encontraron productos interfaciales como Al₄C₃, Al₁₈Ti₂Mg₃, Ti₂AlC, Al₃Ti y AlTi en función de la temperatura de infiltración.

En una investigación con matrices de elevada temperatura, Oh y col. [28] sintetizaron un compósito de matriz de acero-SKD11 grado herramienta, reforzado con partículas de TiC. El objetivo fue estudiar la microestructura y los comportamientos de fractura por tracción de los compósitos TiC-SKD1. La preforma de TiC que utilizaron tenía una porosidad abierta del 38.3 %, la cual fue infiltrada por el acero fundido en un crisol de MgO a 1500 °C durante 5 minutos, con aplicación de presión de gas argón de 0.5 MPa. Estimaron que la porosidad residual fue de un máximo de 3.79 %. Se reportó una interfaz entre α -Fe y TiC de naturaleza semi-coherente. Realizaron ensayos de resistencia a la tracción a 25 °C y 700 °C, donde el mecanismo de fractura del compósito demostró fortalecimiento adicional a la temperatura más alta debido a la mayor densidad de dislocaciones dentro de la matriz de acero. La fractura en el compósito bajo carga ocurrió principalmente en los planos {100} de granos de TiC sin descohesión interfacial.

2.2.3 Infiltración de compósitos de matriz de Ni, Cu, y sus aleaciones

Tanto el níquel como el cobre son altamente empleados en la manufactura de piezas con aplicación industrial debido a las propiedades de estabilidad química, buena resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión del primero; y ductilidad, comportamiento ideal de tenacidad y conductividad térmica y eléctrica del segundo. Ambos materiales y sus aleaciones se utilizan para la elaboración de MMC, específicamente cumpliendo el rol de matriz.

León y col. [29] generaron compósitos de Ni/TiC por medio de la técnica de infiltración sin presión en una relación volumétrica de 60 % de TiC y 40 % de matriz de Ni. Los polvos de TiC se compactaron a 14 MPa formando varias preformas porosas, siendo posteriormente presinterizadas a 1250 °C durante 1 h para brindar resistencia a la preforma. La infiltración se efectuó a temperatura de 1515 °C por 25 min, tiempo suficiente para que níquel fluya por acción capilar a través de toda la red porosa de TiC debido a la buena mojabilidad entre los materiales. La caracterización microestructural mostró al refuerzo distribuido de manera homogénea en una matriz continua. El compósito mostró una densidad de 6.39 g/cm³. La dureza fue de 788 HV_{0.5} y los estudios tribológicos mostraron que la tasa de desgaste del compósito disminuye conforme aumenta la velocidad de deslizamiento.

En un trabajo de infiltración de compósitos de cobre en TiC para mejorar la resistencia al desgaste de materiales con buenas propiedades mecánicas y térmica, León y col. [30] investigaron las propiedades de un nuevo material compósito híbrido Cu/TiC-Gr. Los compósitos fueron sintetizados por infiltración capilar agregando partículas de grafito lubricante a la fase dispersa, en la obtención de materiales con refuerzo TiC-Gr (98:2 % vol.). La microestructura reveló porosidad residual debido al bajo ángulo de humectabilidad entre el Cu y el Gr, lo cual reduce la acción capilar del sistema sólido poroso a infiltrar. Sin embargo, el compósito híbrido Cu/TiC-Gr mostró una mayor resistencia al desgaste que el compósito Cu/TiC, pues las partículas de grafito embebidas en la matriz actúan como lubricante.

2.2.4 Infiltración del sistema TiC/Ni-Cu

El aprovechar las propiedades de dos o más materiales que conforman a un compuesto es de suma importancia pues se obtiene un material sintético con grandes propiedades mecánicas y funcionales aptos para el cumplimiento de alguna función específica. Para el sistema TiC/Ni-Cu no hay información en la literatura. Se asume que se pueden aprovechar las propiedades de los elementos que lo conforman, por ejemplo la dureza y resistencia al desgaste que puede aportar el cerámico TiC, y bondades de la aleación cuproníquel como su buena conducción eléctrica y térmica, su estabilidad térmica, además de funcionar como una aleación con buena resistencia ante ambientes corrosivos. Una de las cualidades importantes de estos sistemas es que el TiC presenta buena mojabilidad respecto a la aleación Cu-Ni.

Téllez y col. [31] sinterizaron y estudiaron la interacción electroquímica de dos compósitos de matriz metálica TiC/Cu-Ni, uno de matriz 10 % Ni y otro de matriz 20 % Ni, cuando están en contacto en un ambiente corrosivo de agua de mar sintética. Los compósitos se sintetizaron por infiltración capilar, obteniendo compósitos con aproximadamente 60 % volumen de refuerzo. Las aleaciones Cu-10Ni y Cu-20Ni se obtuvieron por fusión a temperaturas de 1140 °C y 1186 °C, respectivamente. La densidad de ambos compósitos fue de 6.74 g/cm³. Los resultados microestructurales efectuados, revelaron que la fase refuerzo se encuentra distribuida homogéneamente mostrando excelente adhesión entre las partículas cerámicas y la matriz. Los resultados de la resistencia a la corrosión mostraron excelentes tendencias, ya que lograron identificar que la velocidad de corrosión está ligada al contenido de Ni, pues los resultados microestructurales revelaron la morfología del área corroída corresponde al tipo de corrosión localizada por picadura iniciándose en la matriz mostrando mayor daño microestructural en el compuesto con menor volumen de níquel.

2.3 Unión brazing de compósitos

La necesidad de unir materiales compósitos a otros materiales como: cerámicos, aleaciones metálicas y compósitos mismos, hace de suma importancia el estudio de nuevos implementos y protocolos en las distintas técnicas de soldadura aplicables. La soldadura tipo brazing es una técnica de unión de materiales disímiles que, a diferencia de técnicas tradicionales de unión, no

altera la microestructura y por tanto las propiedades mecánicas y funcionales de los materiales a soldar. La soldadura brazing se define como un proceso de unión que se lleva a cabo a una temperatura superior a 450 °C, pero por debajo del punto de fusión de los materiales que se unen [26]. La técnica brazing evita la fusión de los componentes que se van unir ya que no llegan al estado líquido, siendo el material de aporte el que permite la unión disímil por procesos difusivos.

Para efectuar la unión de materiales disímiles es importante identificar las propiedades micro estructurales de los componentes para seleccionar el material de aporte a utilizar durante el proceso de soldadura. En la Figura 2.7 se presentan los pasos a seguir al utilizar la técnica brazing.

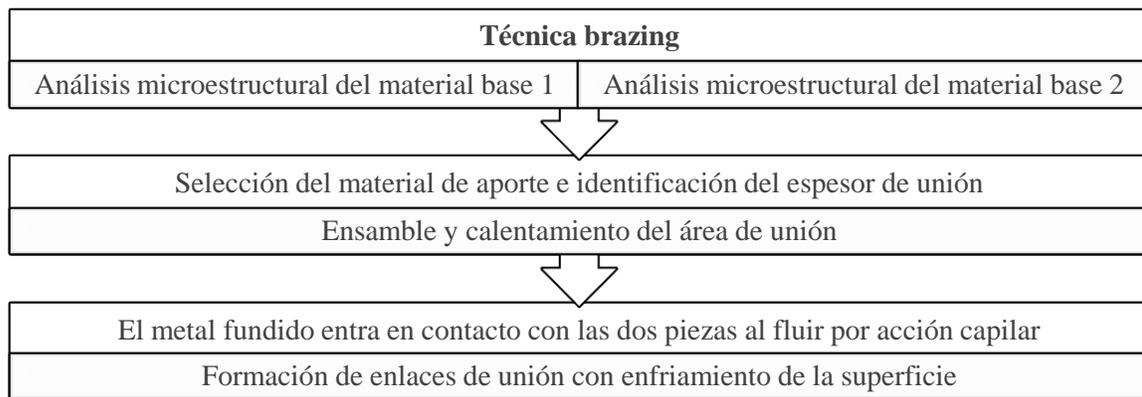


Figura 2.7 Descripción general de la soldadura brazing al unir materiales disímiles [32].

El material de aporte debe tener afinidad química con los materiales base que se van unir además de tener la capacidad de mojar la unión para que, por acción capilar, logre la interdifusión en estado líquido. Las superficies de los materiales base y de aporte deben estar limpias y libres de impurezas y óxidos. La soldadura debe realizarse a una temperatura de trabajo que sea superior a la temperatura de solidus del material de aporte, pero considerando que la temperatura debe estar por debajo de liquidus, el material de relleno fundido puede presentar un nivel de fluidez suficiente para permitir que fluya en el espacio capilar y hacer posible la junta (Figura 2.8) [32].

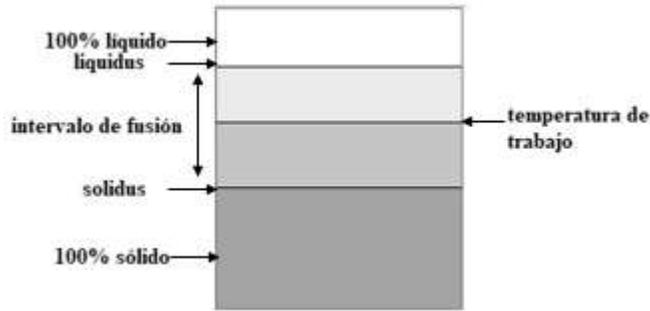


Figura 2.8 Esquema de la temperatura de trabajo durante la soldadura brazing [32].

Una vez que el material de aporte se encuentra en estado líquido es atraído por efectos de capilaridad hacia la junta siempre y cuando el material de aporte humedezca a los componentes, es decir que existan condiciones de mojabilidad. El material de aporte fundido disuelve una pequeña cantidad de las superficies de los materiales base. La interrelación entre el material de aporte y los materiales base depende de la afinidad química entre materiales, del tiempo de exposición y de la temperatura de trabajo a la que se expongan los materiales base y el material de aporte. El proceso de difusión transcurre con el tiempo como se ilustra en la Figura 2.9, para finalmente solidificar formando la junta. Es importante considerar las distintas variables que pueden afectar la unión final. De manera particular, en el caso de que los materiales base reaccionen con el material de aporte, cabe la posibilidad que aumenten la temperatura de fusión de éste y provoquen reacciones que debiliten la soldadura, por lo cual debe controlarse la temperatura a la cual se expone el material de aporte (Figura 2.9).

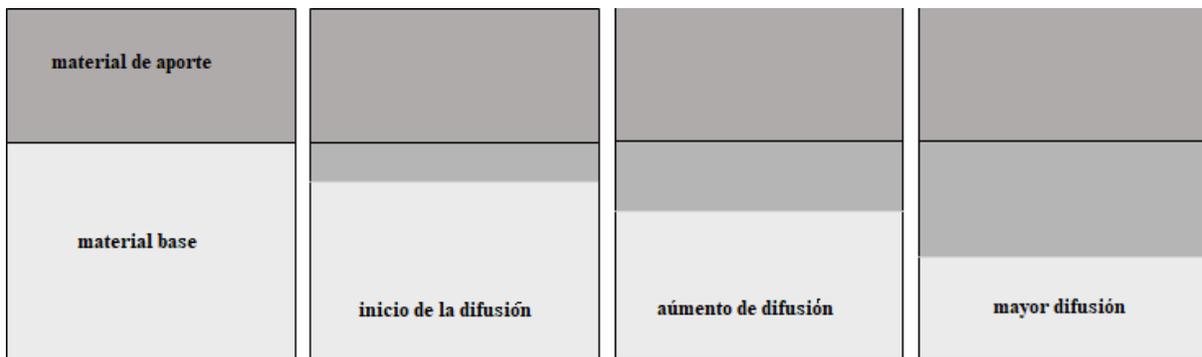


Figura 2.9 Proceso de difusión entre el material base y el material de aporte en distintos momentos de tiempo .

2.3.1 Resistencia de uniones brazing de compósitos MMC y los efectos de la temperatura, tiempo y acabado superficial

La unión de compósitos de matriz metálica a contrapartes de compósito o aleación constituye una de las limitaciones para las aplicaciones estructurales o de ingeniería que pueden tener estos materiales. El proceso brazing permite uniones fuertes con compósitos. La calidad de unión se evalúa por ensayos de resistencia al corte, en consideración de variables como tiempo y temperatura, principalmente. Fundamental es el procedimiento de unión entre las partes. Como ejemplo, se muestran los siguientes sistemas de unión compósito.

Salvo y col. [33] reportan el desarrollo de una técnica de soldadura de un solo paso para unir un compósito de carbono reforzado con fibra de carbono (CFC) a cobre puro (Cu) y a una aleación de cobre (CuCrZr). Para lograr la suficiente mojabilidad de la laminilla de aporte Gemco (87.75 % Cu, 12 % Ge y 0.25 % Ni) hacia los materiales base modificaron la superficie del CFC con cromo. Las interfaces Cu/brazing y brazing/CuCrZr resultaron libres de defectos y casi imposibles de distinguir a alta magnificación mediante microscopía electrónica de barrido. La Figura 2.10 muestra la microestructura interfacial de la muestra unida a CFC/Cu puro/CuCrZr. Mecánicamente reportan resultados favorables ya que se aumentó la resistencia al corte del compósito CFC cerca de la interfaz de la junta (aproximadamente 15-20 MPa).

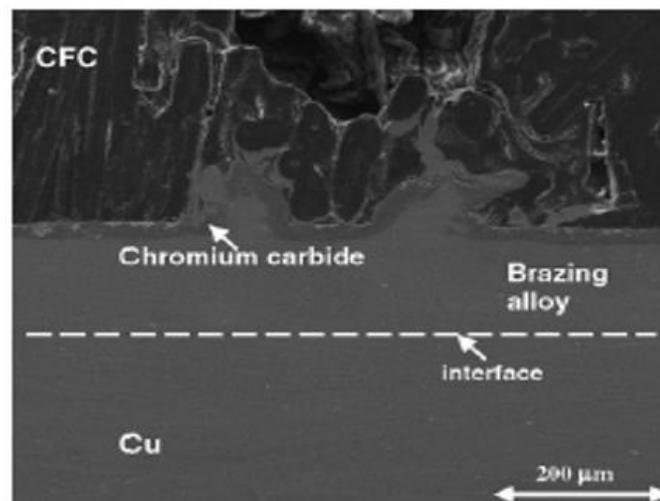


Figura 2.10 Micrografía por MEB de la sección junta de CFC/Cu/CuCrZr soldada por aleación Gemco [33].

León y col. [34] sintetizaron un compuesto Cu-Al₂O₃ con aplicaciones en embalajes electrónicos por sinterización de partículas de alúmina recubiertas con cobre electrolítico. Muestras del compuesto de 10 x 8 x 4 mm³ fueron desbastadas con papel abrasivo de grano 600 y limpiadas con acetona para montar ensambles de unión a cobre electrolítico utilizando como material de aporte laminillas de 55 µm de espesor de las aleaciones 71.6Ag-28.4Cu y 70Cu-30Zn. La soldadura brazing se llevó a cabo a 10 °C, 60 °C y 110 °C por encima del punto de fusión de las lamillas de relleno, siendo las temperaturas de unión para Ag-Cu de 790 °C, 840°C y 890 °C. En el caso de la aleación Cu-Zn las temperaturas fueron de 970 °C, 1020 °C y 1070 °C. En ambos casos el tiempo de unión fue constante e igual a 30 min. La microestructura de los compósitos mostró al refuerzo distribuido de manera homogénea en la matriz continua, además que el metalizado de cobre redujo el contacto cerámico-cerámico. La resistencia interfacial se midió mediante pruebas mecánicas de corte y se obtuvieron mejores resultados en las uniones que utilizaron laminillas Ag-Cu, como se muestra en la Figura 2.11. La porosidad generada por la evaporación del zinc a elevadas temperaturas en la juntas con Cu-Zn afectó en los valores bajos de resistencia al corte. En ambos sistemas las grietas iniciaron en los puntos de interfaz aporte-cerámico en el compuesto, debido a la menor adhesión de la Al₂O₃ de refuerzo con el metal de aporte, en relación al grado de unión de la matriz en el compuesto.

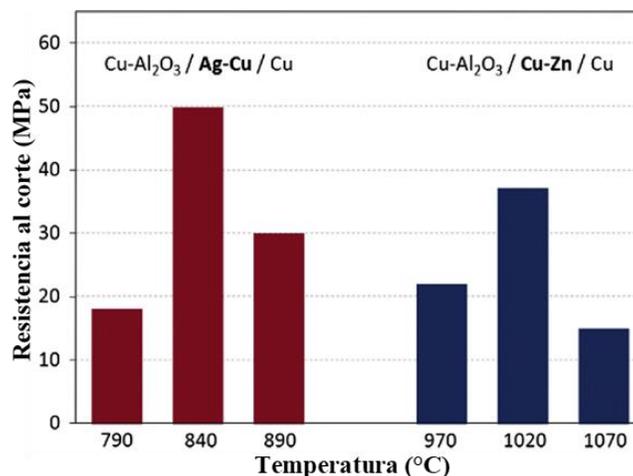


Figura 2.11 Resultados de la resistencia al corte de las juntas Cu – Al₂O₃/metal de aporte/Cu en función de la temperatura de soldadura [30].

Chang y col. [35] realizaron soldaduras fuertes de material alúmina a superaleaciones Inconel 600 y alúmina-UMCo-50 base cobalto, los cuales son de utilidad en la industria del petróleo en quemadores de aceite y oxígeno. El metal de relleno utilizado fue $\text{Sn}_{10}\text{Ag}_4\text{Ti}$. La soldadura fuerte se realizó a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos en un horno de resistencia bajo un vacío de aproximadamente 10^{-4} torr. Para medir la resistencia de las uniones se realizaron pruebas de flexión, en donde se determinó que la soldadura fuerte entre la alúmina y la superaleación Inconel 600 presentó una resistencia de 69 MPa, mientras que la soldadura del cerámico alúmina y la superaleación UMCo-50 fue de 57 MPa. Los resultados obtenidos fueron mejores en relación a otra investigación de los autores donde se empleó como aporte de las uniones $\text{Ag}_{26}\text{Cu}_8\text{Ti}$, presentando una resistencia al corte de 53 y 43 MPa, respectivamente, para cada una de las uniones de las superaleaciones con el material cerámico (alúmina), como se ilustra en la Figura 2.12.

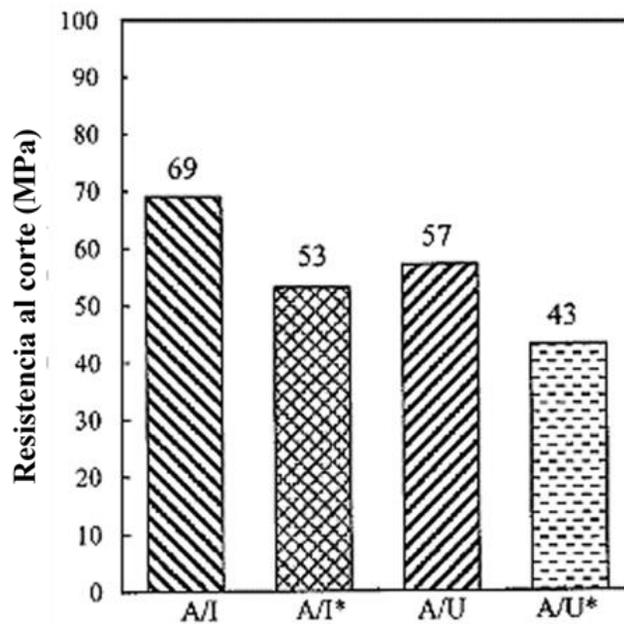


Figura 2.12 Resistencia de unión de alúmina soldada a Inconel 600 (A/I) y a UMCo-50 (A/U) utilizando metal de relleno $\text{Sn}_{10}\text{Ag}_4\text{Ti}$. Se compara con uniones similares (A/I * y A/U *) que emplearon $\text{Ag}_{26}\text{Cu}_8\text{Ti}$ como metal de aporte [35].

2.3.2 Unión brazing de compósitos base TiC

Para aprovechar la resistencia al desgaste, alta dureza, elevado punto de fusión, densidad baja y elevada resistencia al choque térmico que brinda el TiC, es posible emplearlo como material de refuerzo de compósitos que puedan ser unidos a otro material disímil. En este caso, como para cualquier compósito reforzado, un elemento importante para seleccionar el material de aporte depende de la combinación del sistema de refuerzo y matriz en el compósito. Lograr la unión propuesta de compósitos TiC/Cu-Ni es un reto ya que no hay información en la literatura acerca de uniones disímiles de estos materiales. A continuación, se presentan estudios relacionados con la unión brazing de compósitos de TiC.

Zhang y col. [36] investigaron sobre la influencia de la temperatura y el tiempo de la soldadura fuerte en las propiedades mecánicas de la junta de un compósito cermet base (TiC) aglutinado con Ni, el cual presentó buenas características de resistencia y ductilidad. El compósito base TiC tiene aplicación en seguidores de válvulas (tappets) para motores de automóviles, ya que mejoran la resistencia al desgaste y la resistencia a la fatiga, de ahí la importancia de investigar uniones resistentes mecánicamente bajo la influencia de altas temperaturas. Se seleccionó Ag-54Cu-33Zn en porcentaje en peso como metal de aporte de soldadura fuerte, que tenía la forma de una lámina con un espesor de 100 μ m, un ancho de 8 mm y una longitud de 10 mm. El sistema de unión fue (TiC)/Ag-54Cu-33Zn/acero. Los sustratos se prepararon superficialmente con lijas de SiC hasta el grano 1200, para montar ensambles de unión bajo atmósfera de vacío a 6.6×10^{-3} MPa. Se realizaron pruebas para evaluar la resistencia al corte de las juntas soldadas al vacío. La resistencia al corte máximo de la junta obtenida a 850 °C durante 15 min fue de 95.7 MPa (Figura 2.13). Cuando la temperatura de soldadura fuerte fue superior a 850 °C y el tiempo de soldadura superior a 15 min, la resistencia al corte de la unión soldada disminuyó.

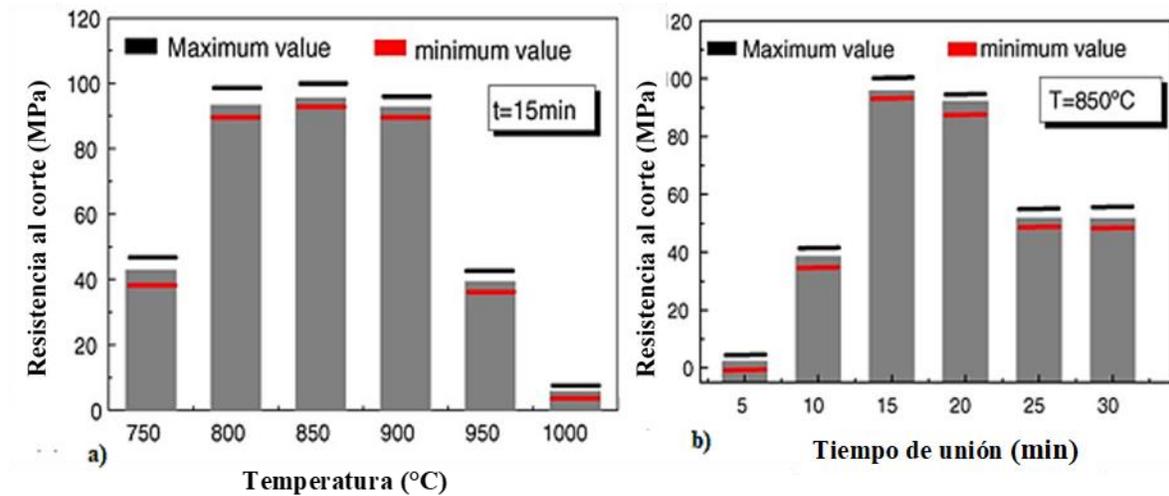


Figura 2.13 Resistencia al corte de las juntas (TiC)/Ag-54Cu-33Zn/acero. a) Función de la temperatura a tiempo constante de 15 min. b) Función del tiempo a temperatura constante de 850 °C [36].

Cabrera y col. [37] fabricaron compósitos TiC/Cu mediante infiltración, obteniendo materiales altamente homogéneos en distribución de fases. Se prepararon uniones disímiles al formar ensambles con Cu puro utilizando laminillas de aporte de Ag-Cu (68-32 % peso) con adición de titanio como elemento activo a efecto de mejorar la mojabilidad de las juntas, logrando la unión satisfactoria del compósito TiC/Cu a probetas de cobre a partir de 935 °C y tiempo de permanencia de 30 minutos. La caracterización microestructural reveló que la unión disímil fue coherente, determinando difusión del material de aporte a ambas contrapartes. Se observó que la Ag mostró un comportamiento difusivo hacia al compósito, mejorando la adhesión del sistema de las juntas disímiles como se observa en la Figura 2.14.

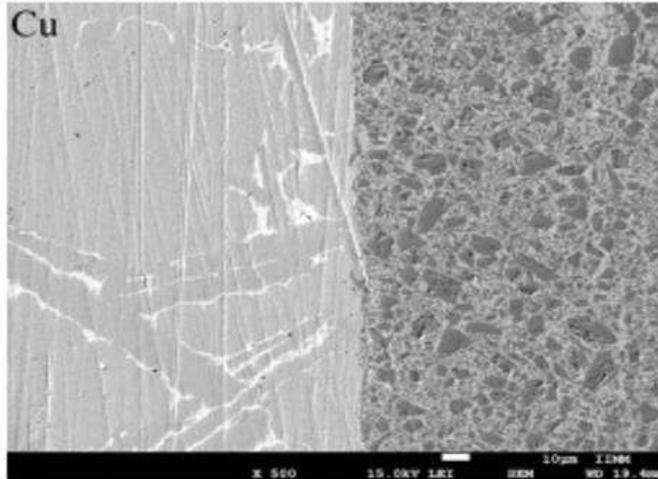


Figura 2.14 Resultados de la microscopia de la unión disímil TiC/Cu- Ag-Cu +Ti - Cu (935 °C, 30 min) [37].

En ese ensamble en particular, se investigó la corrosión de las soldaduras en un medio de agua de mar sintética. Se identificó que la unión (TiC/Cu)-Cu, comparada con la matriz de cobre, presenta un valor de corrosión por debajo de 0.04 mm/año. Los análisis revelaron corrosión localizada debido a diferentes factores de reacción entre los elementos del sistema y atmósfera.

2.4 Propiedades térmicas de MMC

Los compósitos de matriz metálica (MMC) tienen aplicaciones muy variables dentro de las industrias debido a las propiedades térmicas y mecánicas brindadas por los materiales que los conforman. Resulta de gran importancia conocer las propiedades térmicas de los MMC para determinar su aplicación y verificar constantemente su comportamiento frente a exposición a elevada temperatura. Las propiedades térmicas de los MMC que destacan y que han estado bajo estudio metódico son conductividad térmica, punto de fusión, punto de ebullición, coeficiente de expansión térmica, soldabilidad y propiedades termodinámicas. Es importante mencionar que debido a las aplicaciones especializadas en microelectrónica se ha fomentado el desarrollo de compósitos avanzados de matriz metálica, satisfaciendo necesidades como que presenten una alta conductividad térmica para la disipación del calor y un bajo coeficiente de expansión térmica con la finalidad de minimizar el estrés térmico consecuencia de los ciclos térmicos.

Siendo de gran importancia estas características mencionadas para darle mayor tiempo de vida a los empaques y productos electrónicos [38].

2.4.1 Sistema TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni

El sistema de unión TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni es completamente nuevo, por lo cual esta investigación se sustenta en información de unión disímil de compósitos discutidas en el estado del arte. Es decir, donde se utilizan compósitos para unirse a cobre y sus aleaciones, o a alguna súper aleación. El sistema de unión resulta novedoso puesto que el propio compósito TiC/Cu-20Ni es nuevo. Únicamente hay un registro de este compósito, estudiado en el propio Laboratorio de Materiales Compuestos del IIMM [31], por lo que el estudio del ensamble de unión es una oportunidad para generar una plataforma de conocimiento sobre el comportamiento microestructural y mecánico de este sistema.

Para realizar los ensambles en estudio se debe seleccionar un material de aporte que promueva la unión sin causar fusión de éstos, siendo por el contrario un proceso de interdifusión [39]. Las aleaciones metálicas utilizadas en la soldadura fuerte a alta temperatura son composiciones eutécticas formadas por metales de transición tales como: níquel, hierro o cromo, por mencionar algunos ejemplos. En algunas ocasiones se combinan con metaloides, tales como silicio, boro y fósforo. La aleación BNi-3, nombrada así por la Sociedad Americana de Soldadura (AWS por sus siglas en inglés), es una alternativa para realizar soldadura fuerte de metales refractarios, la cual tiene una composición base Ni con la adición de aleantes como indica la Tabla 2.5.

Tabla 2.5 Composición de aleación de aporte BNi-3

Material	Ni	Si	B	C
BNi-3 (% peso)	92.3	4.5	3.2	0.06 máx.

La composición de laminilla de aporte BNi-3 se basa mayoritariamente en Ni pero se agrega boro con la finalidad de producir una laminilla amorfa con una disposición aleatoria y

espacialmente uniforme de los átomos constituyentes. Esta es una deficiencia importante en la serie de aleaciones con boro. El boro, a pesar de que juega un papel importante en la mejora de la mojabilidad y el flujo del metal de aporte, no es bien tolerado en algunos casos de aplicación. Por tal motivo, la adición de silicio es imprescindible para que ambos, al estar en contacto, provoquen un efecto similar para abatir la temperatura de líquidus en sistemas binarios. Su efecto reductor es de aproximadamente 23 °C/at.-% para la aleación Ni-Si, y 22.3 °C/at.-% para aleaciones NiB. Por lo tanto, la selección de las concentraciones de boro y silicio durante el desarrollo del metal de aporte de soldadura fuerte se realiza principalmente para lograr cierto equilibrio entre sus temperaturas de fusión y humectabilidad y cualquier efecto adverso que el boro pueda causar en las propiedades mecánicas de la unión. La Figura 2.11 muestra el diagrama ternario Ni-B-Si, y presenta los componentes eutécticos a las temperaturas de 993 °C y 991 °C respectivamente [40].

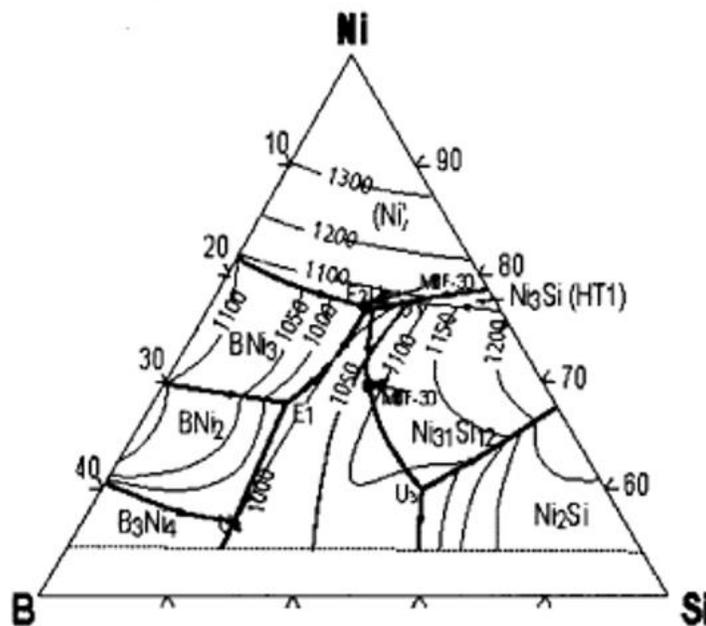


Figura 2.11 Diagrama de equilibrio ternario de la aleación B-Ni-Si [40].

Las aleaciones B-Ni tienen una composición mucho más uniforme que las convencionales, incluso después de la cristalización durante su calentamiento cuando se forma una mezcla muy fina de fases cristalinas. La utilización de BNi-3 como laminilla de refuerzo ha tenido gran auge para realizar uniones por medio de la técnica brazing debido a los elementos depresores del punto de fusión, B y Si, con puntos de fusión más bajos que la temperatura de unión [41-42]. Asadi y col. [43] reportan los efectos de la temperatura y el tiempo de unión de la unión en fase líquida transitoria (TLP) con el relleno BNi-3 sobre el comportamiento de flujo de la superaleación a base de níquel GTD-11, encontrando que la cantidad y el espesor de las fases precipitadas en la zona afectada por la difusión (DAZ) aumentaron con el aumento de la temperatura de unión, además que el material de relleno tiene gran influencia en los ensayos de corte pues los resultados indicaron que el modo de fractura de los enlaces TLP es intergranular y de escisión y su mecanismo incluye la nucleación y propagación de microgrietas.

3 CAPÍTULO III: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El capítulo describe los métodos y las variables de estudio en las diferentes etapas de la puesta experimental, considerando técnicas, estándares y procedimientos implementados por el grupo de trabajo del Laboratorio de Materiales Compuestos del IIMM [44]. Se puntualizan la síntesis del material compuesto TiC/Cu-20Ni; el procedimiento de unión brazing a cupones de la aleación matriz Cu-20Ni con laminillas BNi-3 como material de aporte; y la evaluación de la resistencia al corte de los ensambles de unión TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni. Se describen también las diferentes técnicas y condiciones de caracterización empleadas. La Figura 3.1 muestra un esquema general de la metodología experimental.

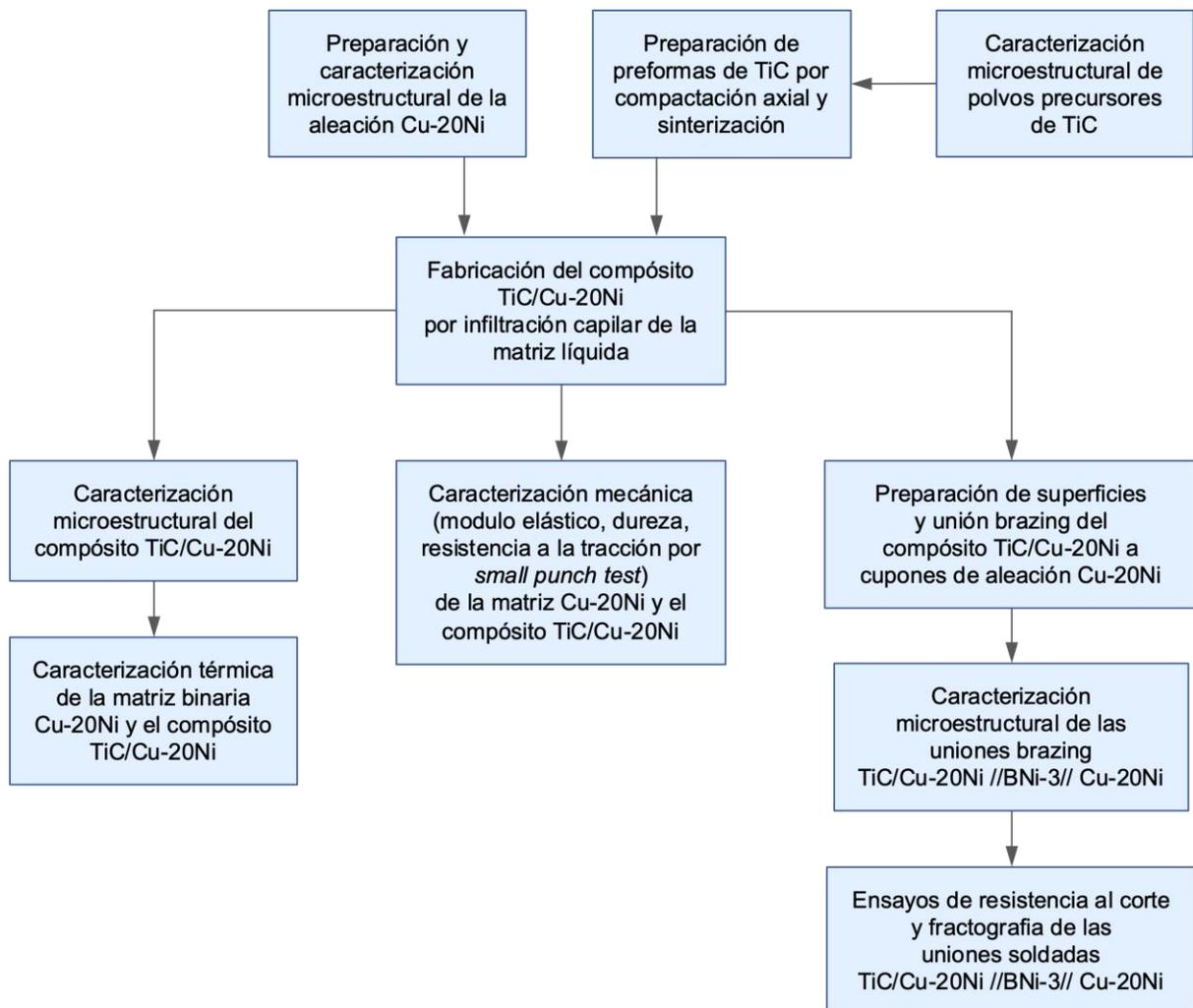


Figura 3.1 Diagrama de flujo del procedimiento experimental.

3.1 Materiales precursores

En la síntesis del compósito TiC/Cu-20Ni se utilizaron partículas de TiC como material de refuerzo de la marca *ALDRICH Chemistry* con una pureza >98 %. Se determinó el área superficial de las partículas mediante la técnica BET basada en el principio de absorción y desorción de moléculas de nitrógeno adheridas en una única superficie, con un equipo *Horiba SA-9600*. El tamaño y distribución de tamaño de partícula se evaluó en un equipo *Horiba 300*. La aleación matriz, de relación peso Cu80-20Ni, se preparó a partir de barra de cobre y granalla de níquel, ambos grado electrolítico (99.99 %).

Los materiales precursores, cerámicos y metales, se caracterizaron microestructuralmente mediante difracción de rayos-X con un equipo *Bruker D8 ADVANCE* utilizando una fuente de radiación Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) a una aceleración de voltaje de 40 KeV e intensidad de corriente de 20 mA, en el rango 2θ de 30 a 100 °. Se efectuaron estudios por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo en un equipo *JEOL JSM-7600F* en los modos de electrones secundarios y retrodispersados, además de análisis químicos puntuales, análisis de barrido en línea y mapeo de distribución de elementos químicos por espectroscopía de electrones con el accesorio EDS *Bruker XFlash 630*.

3.2 Fabricación del compósito TiC/Cu-20Ni

El compósito TiC/Cu-20Ni se fabricó por una técnica de infiltración sin presión externa por el principio de acción capilar, para lo cual se requirió de preparar preformas porosas de TiC que fueron infiltradas por la aleación fundida.

3.2.1 Preparación de la aleación binaria Cu-20Ni

El constituyente matriz consistió de una aleación cuproníquel de composición en peso 80 % Cu y 20 % Ni. La aleación binaria se preparó en el Departamento de Fundición del IIMM por fusión de los metales base en un horno de inducción magnética *CONSARC Inductotherm VIP-1* bajo atmósfera controlada de argón alta pureza (99.99 %) a una temperatura aproximada de 1200 °C.

La caracterización microestructural de la aleación, en consideración a la composición y fases presentes, se efectuó por la técnica de difracción de rayos-X (*Bruker D8 ADVANCE*) con

una fuente de radiación Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) a una aceleración de voltaje de 40 KeV y una intensidad de corriente de 20 mA en el rango 2θ de 30 a 100 °, análisis por microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (*JEOL JSM-7600F*) y micro análisis químicos EDS (*Bruker XFlash 630*). Se efectuaron análisis de absorción atómica (*Perkin Elmer AAS HGA-600*) de una muestra de aleación digerida en una solución de ácido nítrico a efecto de determinar su composición química.

Para determinar de forma precisa la temperatura de fusión de la aleación binaria, se efectuó un análisis térmico diferencial en un equipo *TA instruments SDT 600* en una atmósfera protectora de argón que limita la oxidación de la muestra. El espécimen de 0.1 g de peso se colocó en un crisol de alúmina en un ciclo de calentamiento constante a velocidad de 15 °C/min hasta la temperatura máxima de 1200°C, seguido de enfriamiento por convección hasta temperatura ambiente.

3.2.2 Preparación de preformas porosas de TiC

Se prepararon preformas porosas de TiC por compactación axial en frío de los polvos secos en una prensa hidráulica *Carver 3925*. Se utilizó un dado de acero grado herramienta, con dimensiones de las barras en verde de 6.5 x 1 x 1 cm³. Con el propósito de preparar compósitos con aproximadamente 60 % en volumen de refuerzo, se construyó una curva presión vs. densificación por ensayos de compresibilidad, para determinar la carga a aplicar con la finalidad de lograr el volumen de sólidos y porosidad deseada.

3.2.3 Sinterización de preformas de TiC

Un requisito del proceso de infiltración de metal líquido en preformas porosas es que éstas tengan suficiente rigidez para evitar que sufran fractura por la presión hidráulica ejercida cuando el metal líquido fluye por los canales porosos. Para asegurar esta condición, los compactos en verde de TiC fueron presinterizados a una etapa de consolidación en caliente que asegura mayor adhesión entre partículas contiguas. Las preformas se sinterizaron en un horno eléctrico horizontal *Lindberg/BlueM* con cámara de tubo de cerámica Al₂O₃ a 1250 °C durante 1 hora bajo flujo de argón de alta pureza (99.9 %) para evitar la oxidación del cerámico. Las barras se

enfriaron por convección natural dentro del horno. El procedimiento brinda la estabilidad mecánica necesaria al cuerpo poroso sin afectar la porosidad provista durante la compactación. El volumen exacto de porosidad de las barras rígidas de TiC se determinó por la relación de las densidades relativa del cuerpo poroso y teórica del cerámico denso. La densidad aparente de las preformas sinterizadas se obtuvo a partir de su peso y dimensiones. La densidad de las barras porosas también se obtuvo por la técnica de Beckman en un picnómetro de helio *Micromeritics Accupyc*.

3.2.4 Infiltración del compuesto TiC/Cu-20Ni

Para obtener los compósitos TiC/Cu-20Ni (60 % vol. TiC) se utilizó el método de infiltración sin presión por efecto de capilaridad. Las preformas sinterizadas de TiC se colocaron en posición vertical dentro de crisoles de grafito, junto con la cantidad necesaria de trozos de la aleación Cu-20Ni para asegurar la suficiencia de líquido que permita una completa infiltración. Los crisoles con muestra fueron introducidos en la cámara de alúmina de un horno tubular eléctrico vertical Lindberg/BlueM. La temperatura de infiltración fue de 1330 °C durante 30 min. Para llegar a la máxima temperatura, el horno fue calentado bajo una rampa de calentamiento a 15 °C/min hasta llegar a 1000 °C para después calentar a 10 C°/min hasta alcanzar la temperatura de infiltración. Una vez infiltrado el compuesto, el enfriamiento fue por convección dentro de la cámara de atmósfera controlada. Durante todo el ciclo térmico se empleó un flujo continuo de gas argón de alta pureza (99.99 %) para reducir la posibilidad de oxidación de los componentes.

3.3 Caracterización microestructural del compuesto TiC/Cu-20Ni

Las fases presentes en el compuesto se determinaron por ensayos de difracción de rayos-X con el equipo *Bruker D8 ADVANCE* utilizando una radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) con un voltaje de 40 KeV e intensidad de 20 mA y barrido 2θ de 20 a 100°. El compuesto fue examinado por microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (*JEOL JSM-7600F*) en modo de electrones secundarios y electrones retrodispersados, además de análisis químicos puntuales, barrido de composición elemental en línea y mapeos de distribución de elementos químicos por espectroscopia de electrones EDS (*Bruker XFlash 630*). La técnica es útil en la

caracterización de la interface de contacto matriz-refuerzo. Se examinaron las características morfológicas y distribución espacial de la porosidad residual, además de la distribución de las partículas de refuerzo embebidas en la matriz y posibles productos de reacción formados.

Mediante la técnica del picnómetro de helio (*Micromeritics AccuPyc 300*) se evaluó la densidad aparente del compuesto infiltrado TiC/Cu-20Ni, y a partir de la masa y dimensiones, la densidad del bulto. Conociendo ambas densidades, y la densidad teórica del compuesto estimada a través de la regla de las mezclas de fases, fue posible evaluar la porosidad residual total y determinar qué porcentaje de poros corresponde a porosidad abierta o cerrada.

3.4 Caracterización térmica del compuesto TiC/Cu-20Ni

Para evaluar la estabilidad dimensional del compuesto TiC/Ni-20Cu se debe conocer su conducta a la dilatación térmica en un rango de temperatura dado. Así mismo, para aplicaciones de manejo térmico, se requiere determinar la conductividad térmica como una medida de la capacidad de manejo de energía en forma de calor.

El coeficiente de expansión térmica de la matriz sin reforzar Ni-20Cu y del compuesto TiC/Ni-20Cu se midió en barras rectangulares de $25 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$, ensayadas en un dilatómetro *Netzsch Dil 402 PC/4* con gas de purga de argón de alta pureza. El ciclo térmico de trabajo fue de temperatura ambiente hasta $700 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y enfriamiento por convección dentro del horno. Los ensayos se realizaron a un mínimo de tres muestras de la aleación matriz y tres muestras del compuesto para observar la reproducibilidad. Se identificó el patrón de dilatación seguido por el compuesto respecto a la matriz sin refuerzo.

Para el análisis de conductividad térmica se seccionaron muestras de la matriz y del compuesto con dimensiones de $10 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$. El análisis se realizó en un equipo *Netzsch HyperFlash LFA 467 HT*. El fundamento de la técnica es el análisis del gradiente de temperatura entre las superficies de la muestra excitada por un haz de luz láser (LFA). Los datos obtenidos dependen del calentamiento que sufre la muestra. Un haz calienta la muestra en su parte inferior y un detector registra el cambio de temperatura en la parte superior a lo largo del tiempo. El equipo determina la difusividad térmica y capacidad calorífica de la muestra. La conductividad térmica de las muestras se evalúa del producto de las propiedades densidad, difusividad y capacidad térmica. Las mediciones se efectuaron en función de la temperatura hasta un máximo

de 700 °C en gradientes de 100 °C. Los experimentos se realizaron en un mínimo de tres muestras para conocer la reproducibilidad y el análisis estadístico de los especímenes.

3.5 Caracterización mecánica del compuesto TiC/Cu-20Ni

3.5.1 Módulo elástico y dureza

El módulo de elasticidad del compuesto infiltrado se determinó por ensayos no destructivos basados en la norma ASTM E187697 utilizando un equipo *Grindosonic* MK5. La técnica se fundamenta en la excitación de impulsos de la muestra. La medición se efectuó en un mínimo de siete barras infiltradas para determinar el resultado estadístico.

La dureza del compuesto y la aleación Cu-20Ni se determinó con un equipo *Zwick/Roell* Identec bajo aplicación de 500 g de carga, evaluando la propiedad en diferentes posiciones paralelas y transversales a lo largo de la barra infiltrada como una medida de conocer la homogeneidad del material infiltrado y compararla con la aleación binaria. Se analizó un mínimo de siete muestras en el registro estadístico de la propiedad.

3.5.2 Resistencia a la tracción por micropunzado de muestra pequeña

La técnica de micropunzado de muestras pequeñas (*small punch test, SPT*) es una técnica de resistencia a la acción cortante que se puede practicar en materiales con bajo grado de deformación plástica y permite evaluar de forma indirecta la resistencia a la tracción del material bajo ensayo. La técnica ha sido propuesta con éxito en la medición de las propiedades mecánicas de compósitos de matriz metálica reforzados discontinuamente [45]. Se trata de una operación para medir la resistencia al corte de materiales preparados en forma de lámina delgada, cuando no se cuenta con material suficiente por ser parte de un componente en servicio, o simplemente porque es complicado el maquinado de la probeta, como es el caso de los compósitos TiC/Cu-20Ni con alto contenido cerámico.

Para efectuar el ensayo, la muestra preparada en forma de lámina, se monta en el componente de fijación, como muestra el esquema de la Figura 3.2. El espécimen es perforado por la parte superior por un punzón cilíndrico mecánicamente accionado que articula su

movimiento a una velocidad de desplazamiento controlada, viajando alineadamente por el orificio central del dado fijo hasta empujar el disco de corte desprendido de la muestra contra un dado receptor. La curva esfuerzo vs. desplazamiento obtenida es similar a la forma de una curva esfuerzo vs. deformación de una prueba de tracción. Luego entonces, para determinar la resistencia a la tracción del material problema, se calcula primero el valor de la constante de correlación C de la ecuación (3.1) a partir de ensayos de resistencia al corte y a la tracción de muestras testigo [45]:

$$\tau_{sm} = \frac{P_{sm}}{2\pi r t} = C \cdot \tau \quad (3.1)$$

donde P_{sm} es la máxima carga aplicada al corte, r es el radio de perforación, t es el espesor del espécimen analizado, τ_{sm} es la resistencia efectiva máxima al corte resultante, τ es la correspondiente resistencia máxima a la tracción, y C la constante de correlación. Conocida la constante, se ensayan las muestras problemas al corte para el cálculo indirecto de la resistencia a la tracción.

En el presente trabajo se emplearon tres materiales testigo: níquel electrolítico, cobre electrolítico y acero laminado en frío 1018. Seis muestras de cada material testigo fueron ensayados al corte y su valor de resistencia máxima a la tracción se obtuvo de reportes de la literatura [3,46-47]. Con ambas resistencias y las dimensiones de las muestras, se obtuvo estadísticamente el valor medio del coeficiente de correlación entre las propiedades, coeficiente que se usó posteriormente para el cálculo de la resistencia a la tracción equivalente tanto de la matriz Cu-20Ni, como del compuesto TiC/Cu-20Ni, a partir de sus respectivos ensayos al corte.

Los dados de acero del arreglo para el micropunzado se acoplaron a una máquina de ensayos universal *Zwick Roell Z100*. Las muestras se prepararon por corte en disco de diamante y desbastado en papel de carburo de silicio para lograr caras paralelas, logrando láminas de 250 μm a 300 μm de espesor y 10 x 10 mm^2 de área transversal. El componente para punzado constó de un indentador milimétrico con punta cilíndrica de 5 mm de longitud y 3 mm de diámetro, el cual impactó y penetró la muestra desplazando el disco de corte hasta desprenderse por completo de la lámina ensayada. La velocidad de desplazamiento fue constante e igual a 0.5 mm/min. La carga aplicada y el desplazamiento del punzón, equivalió a la distancia creciente de

desprendimiento y deslizamiento del disco cortado. Para asegurar reproducibilidad entre experimentos, se analizaron seis muestras de cada material.

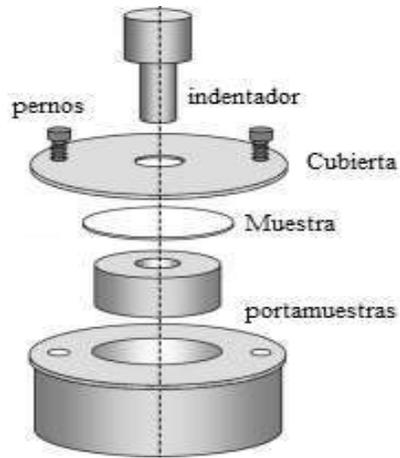


Figura 3.2 Esquema del dado fijador de muestra para ensayos de micropunzado [45].

3.6 Unión brazing del compuesto TiC/Cu-20Ni a su material matriz

El proceso brazing utilizado es el método original de unión de dos contrapartes disímiles que emplean un material de aporte de menor temperatura de fusión que, por fenómenos capilares y difusivos, permite la unión con la formación de zonas interfaciales. El compuesto TiC/Cu-20Ni se unió en ensamble a contrapartes de la aleación Cu-20Ni al constituir ésta el componente matriz, y dictar en parte la aplicación del compuesto. La ruta de unión de los ensambles tipo sándwich se sujetó al procedimiento marcado en la Figura 3.3.

	Preparación de probetas de compuesto, matriz y material de aporte
	Acabado superficial de las probetas
	Montaje del ensamble tipo sándwich (compuesto/material de aporte/contraparte)
	Soldadura brazing de ensamble TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni

Figura 3.3 Pasos generales para la unión brazing de TiC/Cu-20Ni a Cu-20Ni.

3.6.1 Preparación de probetas y acabado de superficies

Se efectuaron cortes transversales de 3 mm de espesor de las barras de compuesto infiltrado TiC/Cu-20Ni empleando una cortadora de precisión de disco de diamante *Buehler Isomet*. Las dimensiones de las probetas para unión fueron 10 x 10 x 3 mm³. Las probetas del material contraparte de aleación Cu-20Ni fueron cortadas con la misma geometría y dimensiones. El material de aporte fue una laminilla comercial de súper aleación BNi-3 (AWS/BNi-3) de aproximadamente 70 µm de espesor, acondicionada en cortes de 10 x 10 mm². Las superficies de unión fueron terminadas con papel de carburo de silicio grado 600 para reproducibilidad entre muestras, y sometidas a limpieza con acetona en baño ultrasónico. La súper aleación BNi-3 es un material de unión empleado para unir aleaciones base níquel y su composición se presenta en la Tabla 2.3.

3.6.2 Soldadura brazing de ensambles tipo sándwich TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni

El ensamble formado por las contrapartes de caras planas y paralelas, y área de contacto de 100 mm², se montó en un dado porta muestras de grafito, colocando la laminilla de aporte entre los cupones a unir en un arreglo tipo sándwich. El porta muestras de grafito está acondicionado con un tornillo sujetador de grafito que aplica presión constante para brindar estabilidad al ensamble durante el proceso de unión. La Figura 3.4 ejemplifica el arreglo de unión TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni. Los componentes del porta muestras de grafito se recubrieron con una delgada película de nitruro de boro aplicada en forma de suspensión en alcohol para evitar contaminación de las juntas.

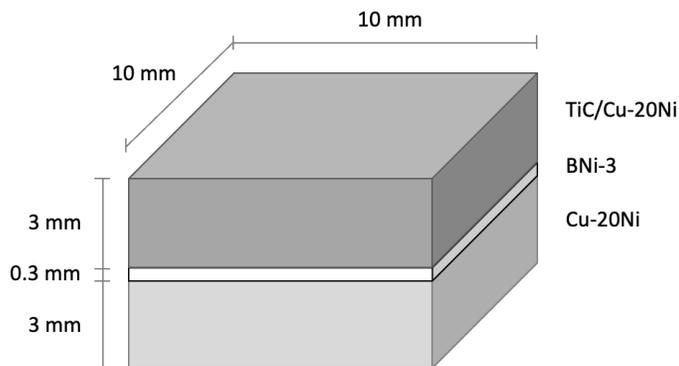


Figura 3.4 Ensamble tipo sándwich TiC/Cu-Ni //BNi-3// Cu-20Ni.

El arreglo a unir se introdujo en la cámara tubular de mullita de un horno horizontal Lindberg/Blue bajo atmósfera dinámica de argón alta pureza, a una temperatura de trabajo de 10 °C por encima del punto de fusión de la laminilla de aporte BNi-3, y tiempos de unión de 60 min, 75 min y 90 min. La temperatura de fusión de la aleación BNi-3 fue determinada por análisis térmico simultáneo en un equipo *TA instruments SDTQ600*, obteniendo una temperatura de fusión de 1050 °C. Por tanto, la temperatura de unión brazing fue fijada en 1060 °C. El ciclo de calentamiento hasta la temperatura de trabajo se efectuó en dos etapas. La primera hasta la temperatura de 1000 °C a velocidad de calentamiento de 22 °C/min; la segunda a velocidad de 4 °C/min para evitar sobrecalentamiento en el punto de máxima temperatura. Las uniones fueron enfriadas por convección en atmósfera de argón al interior del horno.

3.6.3 Caracterización microestructural de uniones soldadas

Cortes transversales de las uniones brazing TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni fueron realizados con una cortadora de precisión de disco de diamante *Buehler Isomet*. Los cortes fueron montados en resina epóxica para preparación metalográfica por desbaste con papel de carburo de silicio grados 360 a 1500 y acabado espejo en paño con suspensiones de diamante de 10, 5 y 1 micra en una pulidora automática *Buehler Ecomet 3*. Las muestras fueron desmontadas y limpiadas en un baño ultrasónico para examinación microestructural.

Los especímenes se analizaron por microscopia electrónica de barrido en los modos de electrones secundarios y retrodispersados utilizando un microscopio *JEOL JSM-7600F* equipado con un sistema de espectroscopia de rayos-X de dispersión de energía EDS (*Bruker XFlash 630*). Se efectuarán análisis químicos puntuales, de barrido en línea y mapeos de distribución de elementos químicos, en el estudio de los fenómenos difusivos en la interfaz y su relación con la temperatura de trabajo. De manera complementaria se efectuaron estudios por difracción de rayos-X (*Bruker D8 ADVANCE*) para identificar las fases cristalinas en la unión. Los perfiles de dureza de la unión soldada a través de las contrapartes y zona de unión fueron obtenidos con un micro indentador *Zwick/Roell Identec*.

3.6.4 Ensayo de resistencia al corte de las uniones soldadas

Se evaluó la resistencia de las uniones soldadas TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni mediante pruebas mecánicas de resistencia al corte utilizando una máquina universal *Zwick Roell Z100*. La Figura 3.5 esquematiza el montaje de un ensamble unido sometido a la acción cortante. La muestra soldada fue sujeta del extremo de la contraparte de aleación Cu-Ni20 mediante un sujetador mecánico tipo tornillo, dejando expuesta la contraparte de compuesto a partir de la zona de interfaz. La carga fue aplicada por el punzón dirigido en acción cortante hacia la contraparte de compuesto, en un arreglo actuante paralelo a la interfaz. Las condiciones de aplicación de carga fueron de 0.1 N de carga inicial, con carga creciente a una velocidad de cruceta de 0.5 mm/min. Las fracturas de unión expuestas fueron examinadas por técnicas de microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos-X.

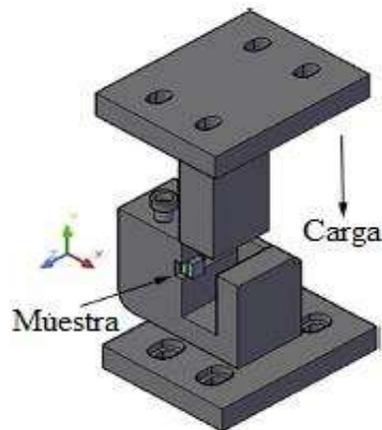


Figura 3.5 [34] Esquema del implemento para realizar ensayos de resistencia al corte.

4 CAPÍTULO IV RESULTADOS

En el capítulo se describen y analizan los resultados del trabajo de investigación. Se inicia con la caracterización de los materiales precursores; la síntesis y caracterización microestructural, mecánica y térmica de los compósitos TiC/Cu-20Ni; y finalmente la unión brazing del compósito a su contraparte matriz Cu-20Ni.

4.1 Caracterización microestructural de polvos de TiC

4.1.1 Estudios de microscopía electrónica de polvos de TiC

La medición del tamaño de partícula indicó una distribución de tamaño de los polvos de TiC de 0.50 a 3.50 μm , con un tamaño medio $D_{50}=1.50 \mu\text{m}$. La Figura 4.1 muestra la morfología de los polvos de TiC a diferentes magnificaciones. Los polvos cerámicos exhiben un aspecto irregular, con caras regularmente planas y vértices y bordes afilados, morfología típica de polvos cerámicos trabajados por molienda mecánica. Las partículas de TiC no forman aglomerados, aunque algunas de las partículas más finas se adhieren a la superficie de las partículas grandes por efecto de atracción electrostática.

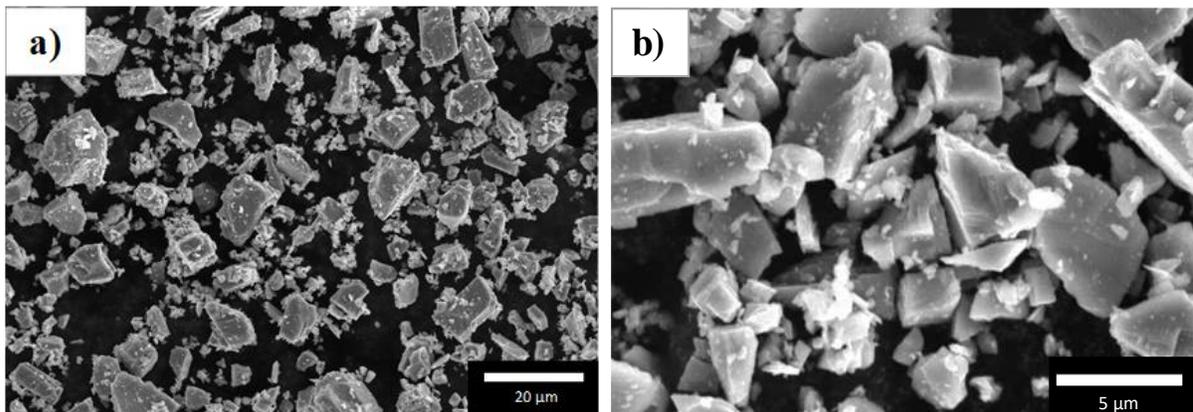


Figura 4.1 Micrografías MEB en modo electrones secundarios de los polvos de TiC utilizados en la preparación de compósitos TiC/Cu-20Ni. a) 1000 x, b) 5000 x.

4.1.2 Caracterización por difracción de rayos-X de polvos de TiC

La Figura 4.2 muestra el difractograma de rayos-X de los polvos de TiC. Únicamente se presentan picos correspondientes al TiC, indexados a partir de la tarjeta PDF 00-002-1179, con reflexiones principales en los planos cristalográficos (111), (200) y (220). La estructura cristalina de los polvos cerámicos corresponde al arreglo cúbico centrado en las caras con un parámetro de red de $a=4.310 \text{ \AA}$.

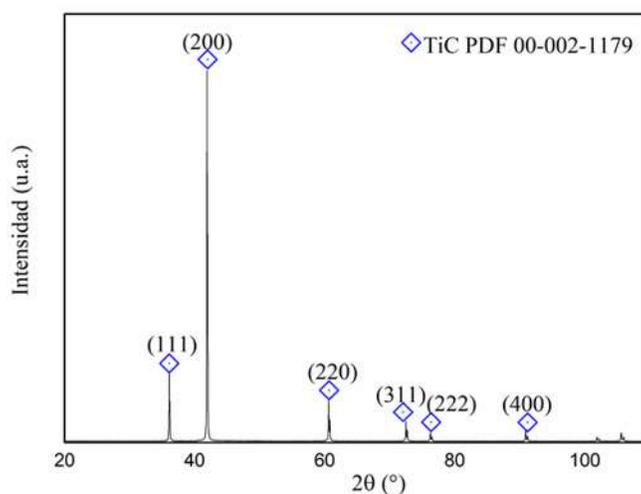


Figura 4.2 Patrón DRX del polvo precursor de TiC.

4.2 Caracterización microestructural de la aleación matriz Cu-20Ni

4.2.1 Análisis térmico diferencial de la aleación cuproníquel

La Figura 4.3 presenta el gráfico del análisis térmico diferencial practicado a la aleación binaria, donde se observa que la aleación matriz Cu-20Ni tiene un punto de fusión de 1181.83 °C. El valor es próximo al reportado en el grupo de trabajo por Téllez y col. [31], donde se sintetizaron compósitos de aleación de cuproníquel con 10 % y 20 % de níquel. El resultado indica buena reproducibilidad entre lotes de la aleación preparada en el estudio de compósitos de matriz base Cu-Ni.

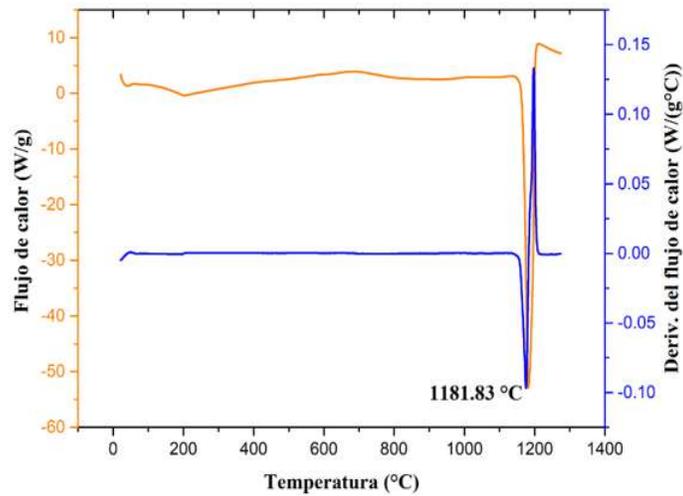


Figura 4.3 Termograma del análisis térmico diferencial de la aleación matriz Cu-20Ni.

4.2.2 Composición química de la aleación

La Tabla 4.1 muestra la composición química elemental de la aleación binaria Cu-20Ni fabricada. El resultado es el obtenido mediante análisis por absorción atómica. El balance de carga fue en una composición teórica 80Cu-20Ni a partir de los metales puros grado electrolítico. El resultado experimental indica que el Cu está presente en 81.4 % y el Ni en 18.6 %. La diferencia entre el porcentaje esperado a partir de la fundición y el resultado del análisis cuantitativo está dentro de un margen de composición para aleaciones fundidas. El análisis no dio resultado de componentes residuales, ya que únicamente contenía los elementos Cu y Ni. Por cuestiones prácticas, para el procesamiento de los compósitos, la aleación se identifica como Cu-20Ni.

Tabla 4.1 Composición elemental de la aleación Cu-Ni.

Elementos	Cu	Ni
% peso	81.4	18.6

4.2.3 Propiedades físicas y mecánicas de aleación Cu-20Ni

Las propiedades físicas y mecánicas determinadas se resumen en la Tabla 4.2. La aleación binaria Cu-20Ni es un sistema isomorfo que presenta completa solubilidad líquida y sólida de sus componentes. Debido a que el Cu es el constituyente en mayor porcentaje, el punto de fusión de la aleación es más cercano a la temperatura de fusión del cobre puro, siendo aproximadamente 100 °C mayor al cobre. En el diagrama de equilibrio Cu-Ni la línea del liquidus de la composición Cu-20Ni tiene un punto de fusión de 1180 °C, por lo que el valor experimental de 1181.83 °C corresponde bien con el equilibrio termodinámico del sistema [9]. Por otro lado, puesto que las densidades del Cu y el Ni son muy similares, la densidad experimental de la aleación de 8.77 g/cm³ corresponde prácticamente a la densidad teórica de los elementos individuales reportada en la literatura [8]. Con ayuda del equipo de ensayos no destructivos Grindosonic MK5, se determinó un módulo elástico de 135 GPa y un módulo de torsión de 12 GPa.

Tabla 4.2 Propiedades físicas y mecánicas principales de aleación Cu-20Ni.

Punto de fusión (°C)	Módulo elástico (GPa)	Módulo torsión (GPa)	Densidad (g/cm ³)	Dureza (HV)
1181.83	135 ± 7.9	12 ± 1.33	8.77	80.4 ± 3.52

4.2.4 Caracterización por microscopía electrónica de la aleación Cu-20Ni

La Figura 4.4 muestra micrografías MEB en modo de electrones secundarios de la aleación Cu-20Ni a diferente magnificación. Se distinguen dos zonas de diferente color en las micrografías. La solubilidad completa del sistema isomorfo Cu y Ni responde a las reglas de Hume Rothery, es decir, los componentes poseen la misma estructura cristalina (FCC), mismo radio atómico y electronegatividad y valencias similares, lo que permite la completa solubilidad de los componentes [8-9]. Por el enfriamiento de la aleación líquida fuera del equilibrio, se genera desprendimiento de calor latente, lo que provoca un gradiente de temperatura. Esta disminución

de temperatura de la fase líquida respecto a la intercara del molde da paso al crecimiento dendrítico [48-50]. En la micrografía 4.4a) se observa el crecimiento dendrítico intergranular.

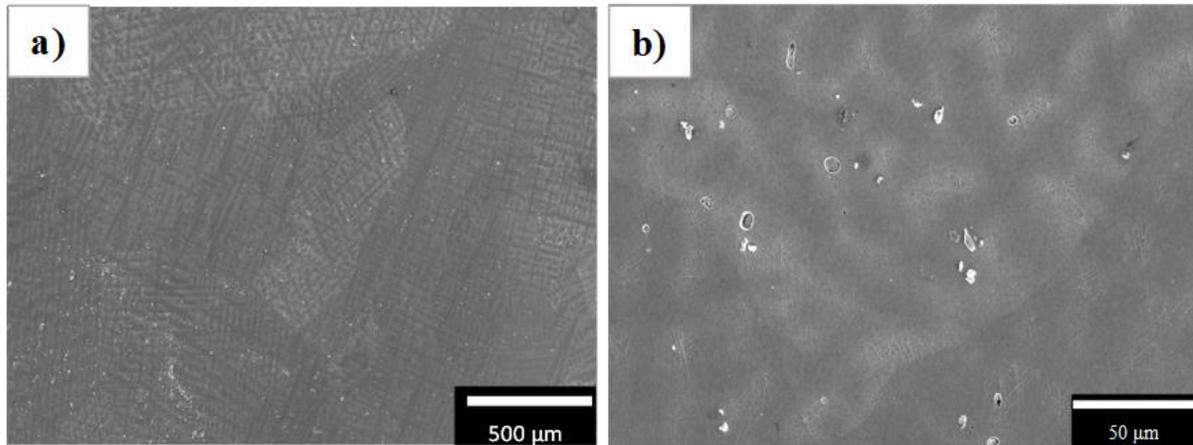


Figura 4.4 Micrografías por MEB de aleación Cu-20Ni a a) 50 x, b) 500 x.

La Figura 4.5 muestra un mapeo de distribución elemental que corresponde a la región de la aleación cuproníquel mostrada en la Figura 4.4b. Es evidente la presencia solamente de Cu y Ni. Aun la completa solubilidad del sistema, se aprecian regiones con mayor concentración de Ni, fenómeno debido al enfriamiento rápido que genera pérdida de calor latente en la intercara del molde y da paso a segregación dendrítica intergranular, en donde el núcleo del grano contiene mayor presencia del elemento metálico de mayor punto de fusión, siendo en este caso el elemento Ni que es más estable como fase sólida a cada temperatura. Por lo tanto, en la estructura se forman cristales con proporciones diferentes de cobre y níquel [48,49,51]. En ocasiones este tipo de segregación puede deberse a que existan trazas de otros materiales. No obstante el crisol de zirconia empleado resultó inerte a provocar alguna contaminación en la fundición de la aleación Cu-20Ni.

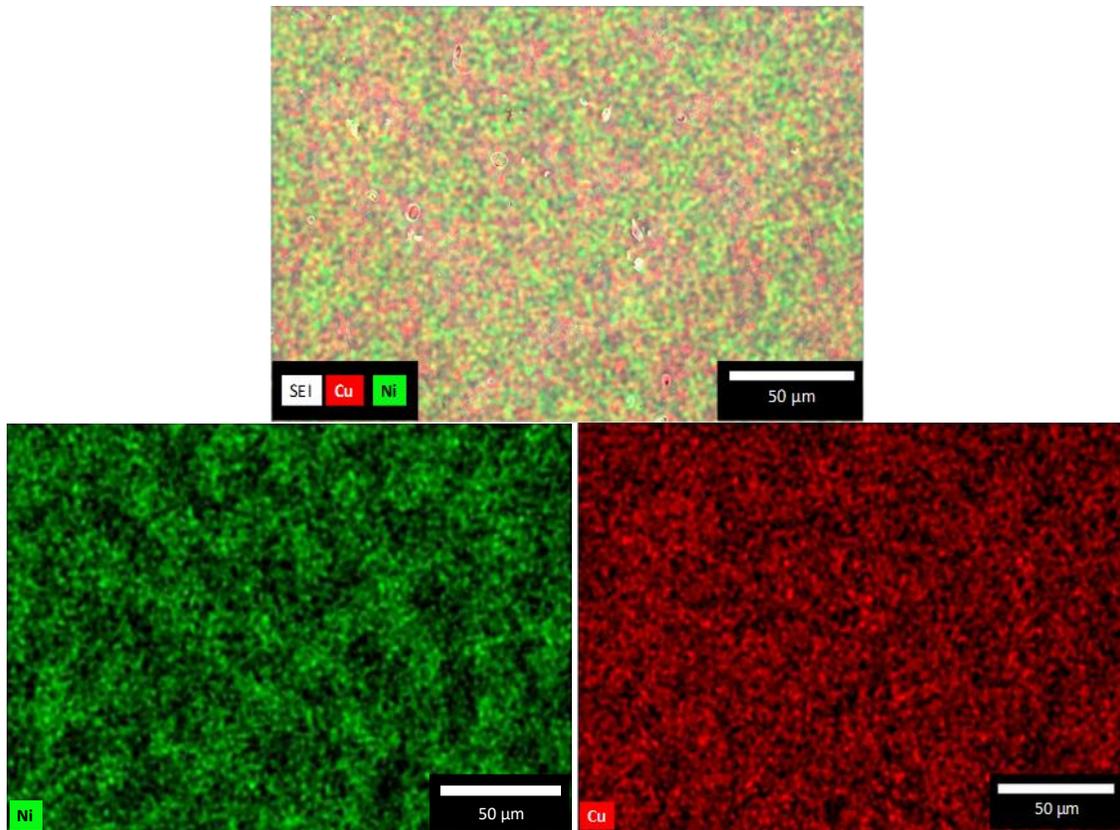


Figura 4.5 Mapeo de elementos de aleación Cu20Ni.

Se efectuaron análisis puntuales EDS en diferentes zonas de la muestra de aleación Cu-20Ni, en áreas de análisis de 500 μm x 500 μm , a efecto de conocer la cuantificación elemental por esta técnica. La Figura 4.6 muestra como ejemplo un espectro de los análisis efectuados, donde se aprecian las señales de Cu y Ni, y alguna señal de carbono producto de ruido asociado a la columna del microscopio, la cual se confirmó empleando un blanco de cobre electrolítico. El carbono es un ruido instrumental común dentro de la cámara o columna de un microscopio electrónico. Al tratarse de un elemento muy ligero e introducirlo en diferentes formas como parte de la muestra de análisis o como parte de residuos o soporte de su preparación, el constante uso del haz incidente genera vapores enriquecidos en carbono que pueden acumularse en las superficies, provocando ruidos de manipulación instrumental en los análisis químicos. La Tabla 4.3 resume la cuantificación elemental obtenida por el espectro EDS de la aleación cuproníquel. La composición obtenida corrobora los resultados obtenidos en el análisis hecho por absorción

atómica, previamente discutidos en la Tabla 4.1. No obstante esa ligera diferencia con la carga preparada para la fundición, como se mencionó anteriormente, para fines prácticos se denomina a la aleación binaria Cu-20Ni.

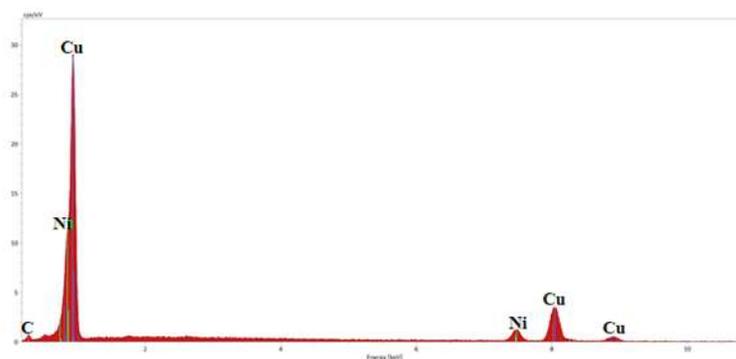


Figura 4.6 Espectro EDS característico de la aleación Cu20Ni.

Tabla 4.3 Cuantificación elemental obtenidos por el espectro EDS (de tres zonas analizadas).

% peso Cu	% at. Cu	% peso Ni	% at. Ni
80.7	79.4	19.2	20.5
STD			
1.11	1.17	1.11	1.17

4.2.5 *Análisis por difracción de rayos-X de la aleación Cu-Ni*

La Figura 4.7 muestra el patrón de difracción para la aleación Cu-20Ni. Se observan reflexiones que coinciden con la tarjeta PDF 00-047-1406 de la aleación, confirmándose la alta pureza de las materias primas empleadas en la preparación de la aleación binaria. Conforme a la caracterización, los planos principales identificados en el arreglo cristalino son (111), (200) y (311), que corresponden a una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, con parámetro de red $a= 3.593 \text{ \AA}$.

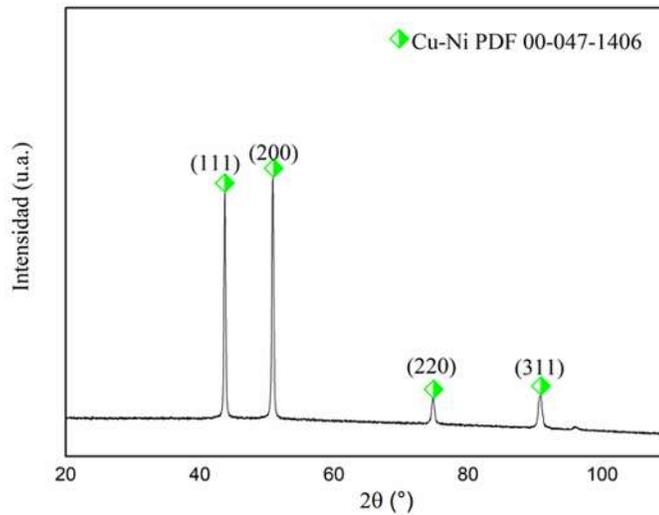


Figura 4.7 Patrón DRX para de aleación Cu-20Ni.

4.3 Preparación de preformados porosos de TiC

4.3.1 Compactación de preformas en verde de TiC

Para obtener las preformas porosas de TiC, se realizó un estudio de compresibilidad de los polvos a efecto de conocer la conducta de densificación en frío y determinar la carga a aplicar para obtener preformados porosos con 60 % de sólidos. Este contenido asegura porosidad abierta y la posibilidad de infiltrar sin presión la matriz líquida, además de ser un contenido de refuerzo usado en trabajos previos y que se guarda aproximadamente constante para efectos de comparación. La Figura 4.8 muestra la curva de compresibilidad obtenida, de donde se observa que se pueden lograr preformas verdes con un 60 % volumen de sólidos (40 % de porosidad) al aplicar una presión de 45 MPa (3 toneladas). La presión aplicada corresponde a las barras con dimensiones de $6.5 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$. Además de las experiencias del grupo de trabajo en estos sistemas compuesto, Qian y col. [52] sustentan la ruta empleada para llevar a cabo la síntesis de compósitos por infiltración TiC/Ni-Cr agregando Mo a los polvos del TiC, resultando en una ruta simple que permitió la incorporación de alta fase de refuerzo.

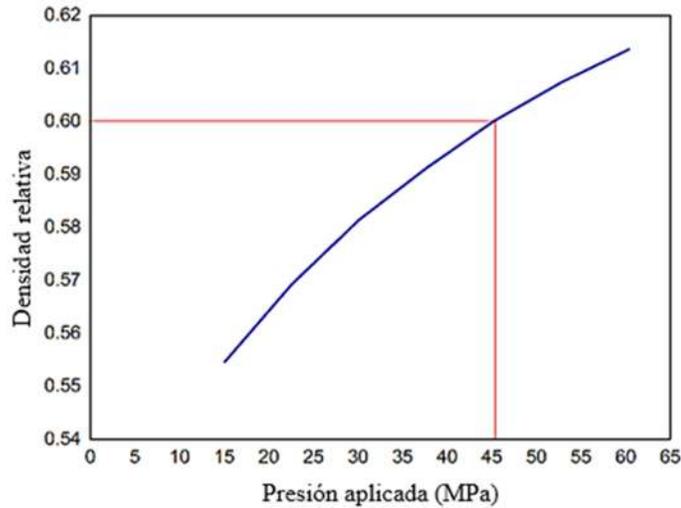


Figura 4.8 Curva de compresibilidad para los polvos de TiC empleados en la obtención de las preformas porosas.

4.3.2 Sinterización y caracterización microestructural de la barra de TiC

La razón de sinterizar las preformas porosas en verde es brindar la rigidez necesaria al cuerpo poroso para que permita la infiltración sin presión de los compósitos. La Figura 4.9 muestra dos micrografías por microscopía electrónica de barrido de una sección fracturada de la preforma porosa de TiC sinterizada a 1250 °C durante una hora. Se observa una morfología de red porosa interconectada, con un arreglo de distribución de tamaños y geometrías de poros diferentes por la propia irregularidad en forma y distribución de tamaños de las partículas. El contacto interparticular promueve la formación de contactos de adhesión por interdifusión atómica a la temperatura de sinterización. Estas características permiten cumplir con la rigidez necesaria de las barras de TiC para que se pueda llevar a cabo el transporte de la matriz líquida de Cu-20Ni a través de los canales interconectados tortuosos de la barra porosa.

Los esqueletos porosos y permeables presentaron una densidad aproximada de 2.95 g/cm³ y 40 % volumen de porosidad total, siendo esta última apropiada para una eficaz infiltración. Investigaciones previas del grupo de trabajo [53] muestran que, aunque la atmósfera de trabajo es argón de alta pureza, el contenido de trazas de oxígeno puede llevar al sistema reactivo TiC + O₂. No obstante, el estudio termodinámico indicó solo trazas formadas de Ti₃O₅, siendo una reacción espontánea de energía libre -2.87811x10⁴ J/mol. Aun así, los estudios de

difracción de rayos-X no detectan más que la presencia de la fase TiC, por lo que su posible formación es insignificante.

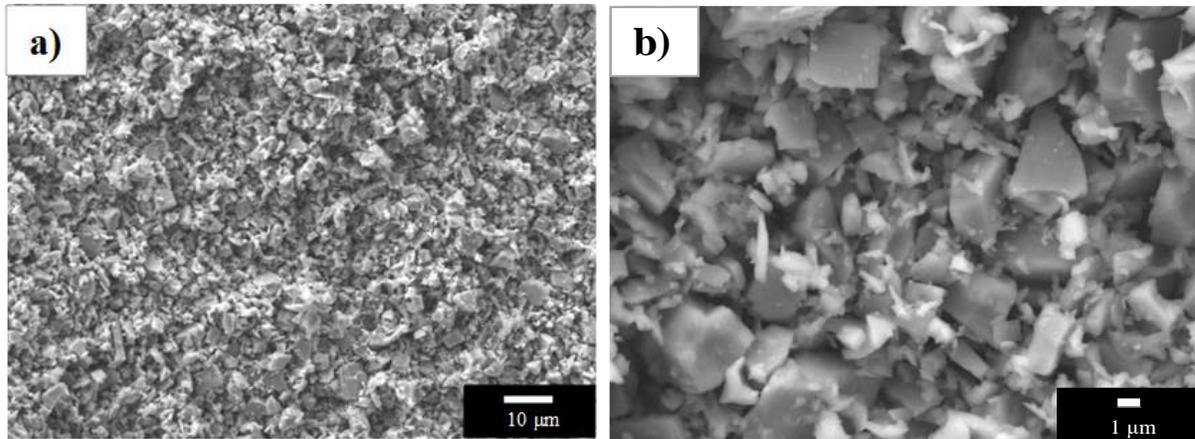


Figura 4.9 Preforma porosa de TiC sinterizada. a)1000 x, b) 5000 x.

4.4 Infiltración del compuesto TiC/Cu-20Ni y caracterización microestructural

En la Figura 4.10 se pueden observar micrografías a 1000 x (a) y 2500 x (b), correspondientes a la microestructura presente en el compuesto infiltrado pulido a espejo. Se observan dos fases a lo largo de la microestructura del compuesto. La región brillante corresponde a la matriz Cu-20Ni. En la matriz se encuentran embebidas las partículas de TiC, las cuales se diferencian de la aleación por su color oscuro. La porosidad residual fue baja, siendo de 1.54 %, para una densidad del compuesto de 6.36 g/cm^3 . La buena infiltración es producto de la buena mojabilidad que tiene la matriz respecto al cerámico utilizado. Al estar perfectamente distribuida la fase cerámica en la estructura matriz permite obtener características isotrópicas en el compuesto, ya que se están evitando procesos de segregación que pueden ser perjudiciales en las propiedades mecánicas [5,11].

González y col. [54] sintetizaron compósitos TiC/Ni-20Cr en donde se utilizó el mismo material de refuerzo (TiC) que en la presente investigación y la misma técnica de infiltración. En sus resultados observan la presencia de mayor porcentaje de porosidad (4.9 %), lo que asocian a la alta densidad de la aleación matriz (8.51 g/cm^3) y al punto alto de fusión ($1425 \text{ }^\circ\text{C}$). Aunque para que exista infiltración se requieren ángulos de contactos bajos, existen otros

factores que influyen en la infiltración, tal es el caso de las fuerzas hidráulicas y de adhesión que son las que regulan la fluidez del líquido a través de la tortuosidad capilar de la estructura porosa y al tener una densidad mayor, ésta dificulta el paso de la matriz. Téllez y col. [31] fabricaron compósitos TiC/Cu-Ni de 10 % y 20 % en peso de Ni mediante infiltración sin presión. Los resultados microestructurales revelaron que la fase refuerzo se encuentra distribuida homogéneamente, además observaron una buena adhesión de las partículas de TiC a la matriz, presentando una densidad de 6.74 g/cm^3 y porosidad de 1.8 %. Lo importante al comparar los resultados microestructurales de previas investigaciones con los obtenidos en este proyecto es que para los presentes compósitos mejora la distribución de las partículas cerámicas en la matriz, además de reducir la porosidad. Se obtuvieron interfaces libres de defectos que pueden llegar a perjudicar las propiedades mecánicas y físicas de los compósitos. Así mismo, se redujo la densidad debido a la excelente interfaz matriz-cerámico provocada por la buena humectabilidad entre la matriz y el cerámico por efecto de la mayor temperatura de infiltración ($1330 \text{ }^\circ\text{C}$).

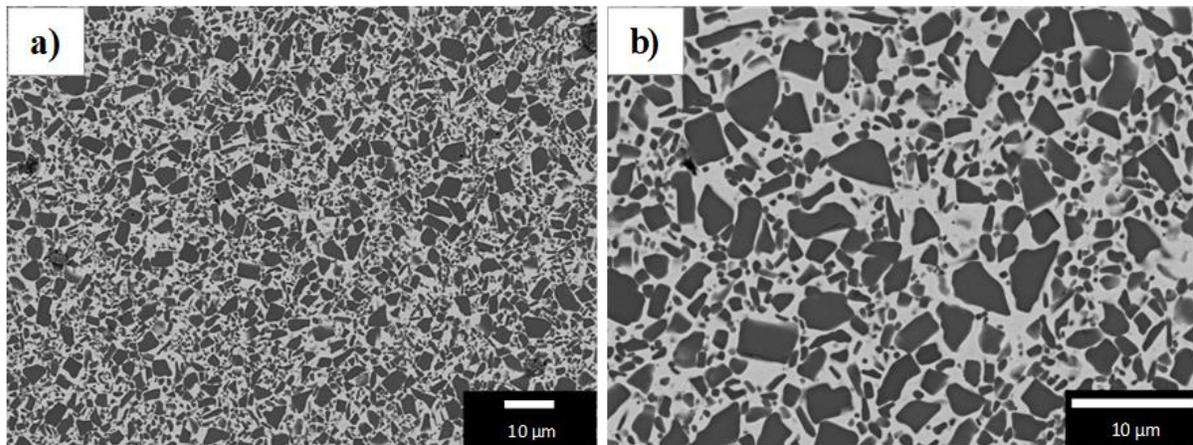


Figura 4.10 Micrografías MEB del compuesto infiltrado TiC/Cu-20Ni.

4.4.1 *Análisis químicos EDS en el compuesto TiC/Cu-20Ni*

Se realizaron análisis químicos puntuales EDS para identificar las fases presentes en el compuesto TiC/Cu-20Ni. La Figura 4.11 indica las zonas donde se efectuaron los análisis, cuyos espectros se ilustran en las Figuras 4.12, 4.13 y 4.14. La zona (1) corresponde a la fase matriz.

El espectro correspondiente (Figura 4.12) indica la presencia de Cu (64.80 % at.) y Ni (19.26 % at.) principalmente, elementos componentes de la aleación binaria utilizada en la síntesis de los compósitos. La presencia de Ti y C se atribuye a que, por el tamaño del haz incidente, se capta señal de una partícula de refuerzo de TiC por debajo de la superficie de la matriz. El espectro de la Figura 4.13 corresponde a la zona (2), la interface entre el refuerzo y la matriz. Se observa la señal principal del elemento Ti, además de los otros elementos base que conforman las fases del compósito: C, Cu y Ni. Por la composición química obtenida es difícil señalar si se trata de compuestos de reacción o simplemente de la señal de ambas fases, matriz y refuerzo, al ser un análisis de la región interfacial. Complementado con la examinación microscópica, no hay indicios de reacción entre el refuerzo y la matriz. Es decir, se obtuvieron interfaces limpias libres de productos de reacción que pudiesen fragilizar la interface en el compósito. Finalmente el espectro de la Figura 4.14 pertenece a la zona (3), región del refuerzo cerámico de TiC. Se obtuvo un porcentaje mínimo de Cu, pero por la zona superficial del análisis, debe corresponder a un residuo de matriz que rodeaba el refuerzo embebido.

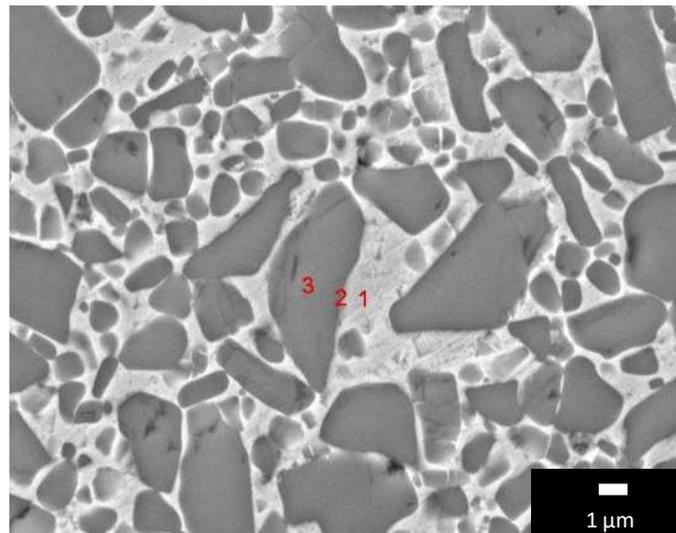


Figura 4.11 Compósito TiC/Cu-20Ni con zonas delimitadas para análisis EDS.

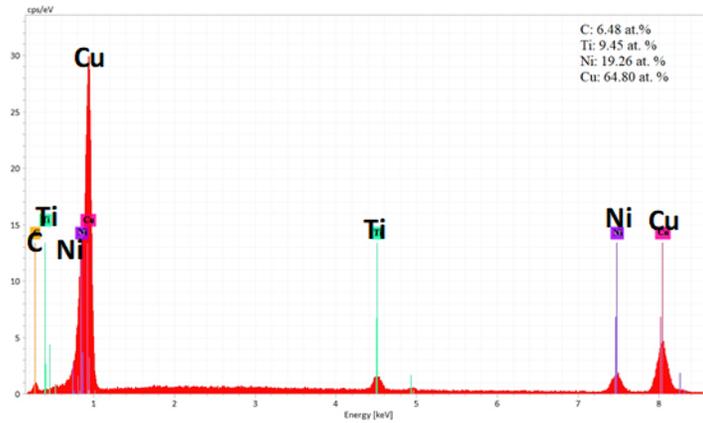


Figura 4.12 Patrón EDS de la región (1) en Figura 4.11, correspondiente a fase Cu-20Ni.

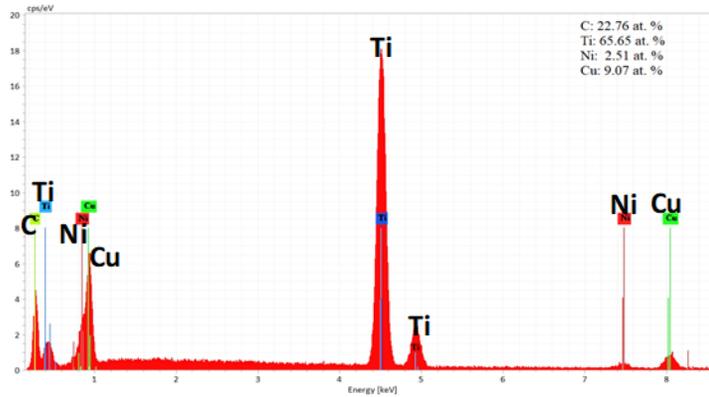


Figura 4.13 Patrón EDS de la región (2) en Figura 4.11, correspondiente a la zona interfacial.

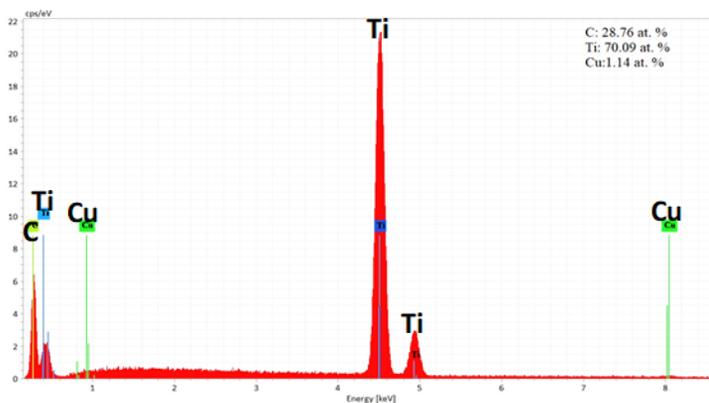


Figura 4.14 Patrón EDS de la región (3) en Figura 4.11, correspondiente a fase refuerzo TiC.

La Figura 4.15 presenta un análisis elemental de barrido en línea (*line scan*) a través de una partícula de refuerzo y la matriz colindante. Varios análisis como este fueron efectuados con el fin de dilucidar si existen nuevas fases formadas en la región interfacial. Es evidente la presencia de Cu y Ni en ambos lados de la partícula, que corresponden a la matriz Cu-20Ni, así como la presencia de Ti y C en la zona de la partícula de refuerzo de TiC. El cambio de composición química en la zona interfacial no es súbito de Cu y Ni, a C y Ti, o viceversa, en el barrido lineal al pasar de matriz a refuerzo o refuerzo a matriz. El cambio es progresivo en una distancia de aproximadamente 200 nm, de acuerdo a la escala en el eje X de la figura. El cambio progresivo puede deberse a que las partículas no son regulares en forma, y justo debajo del corte superficial de pulido de la muestra, puede haber extensión de la partícula de refuerzo, de tal manera que el volumen de interacción del haz de electrones con la superficie impactada muestra señal de todos los elementos del sistema. Sin embargo, no hay cambios bruscos en la composición elemental en la región de la interfase que puedan revelar la formación de fases de reacción.

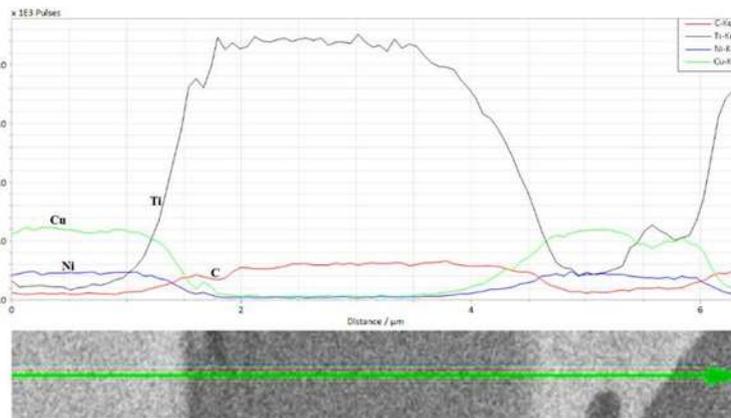
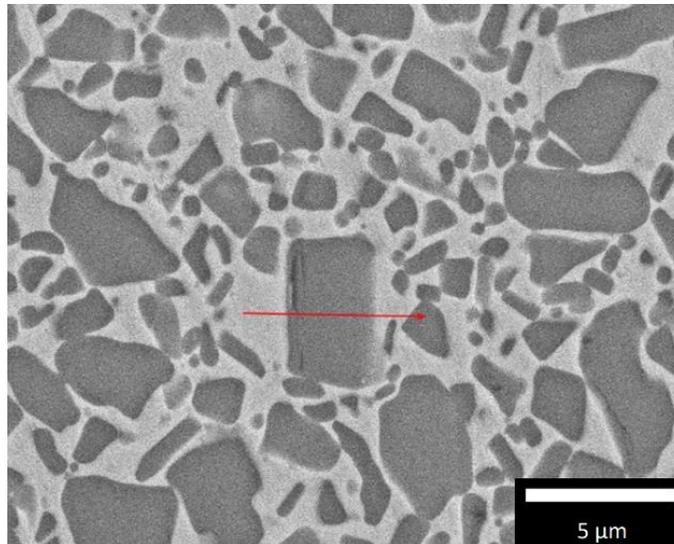


Figura 4.15 Análisis elemental de barrido en línea (line scan) en el compuesto TiC/Cu-20Ni.

De forma complementaria, se efectuaron estudios de distribución de elementos por mapeo químico. La Figura 4.16 muestra la distribución de elementos en el compuesto TiC/Cu-20Ni. Los estudios ayudan a comprobar la distribución homogénea del refuerzo, disperso y embebido en una matriz de metal continua. Es evidente la presencia de Cu y Ni de manera conjunta en la región de la matriz Cu-20Ni; la mutua solubilidad origina la presencia de ambos en la misma ubicación espacial. Así mismo, la coincidencia de Ti y C en la ubicación de las partículas de refuerzo cerámico. Nuevamente, a través de los mapeos efectuado no hubo evidencia de nuevas fases formadas en la interacción matriz/refuerzo, por lo que se corroboran interfaces limpias, libres de productos de reacción.

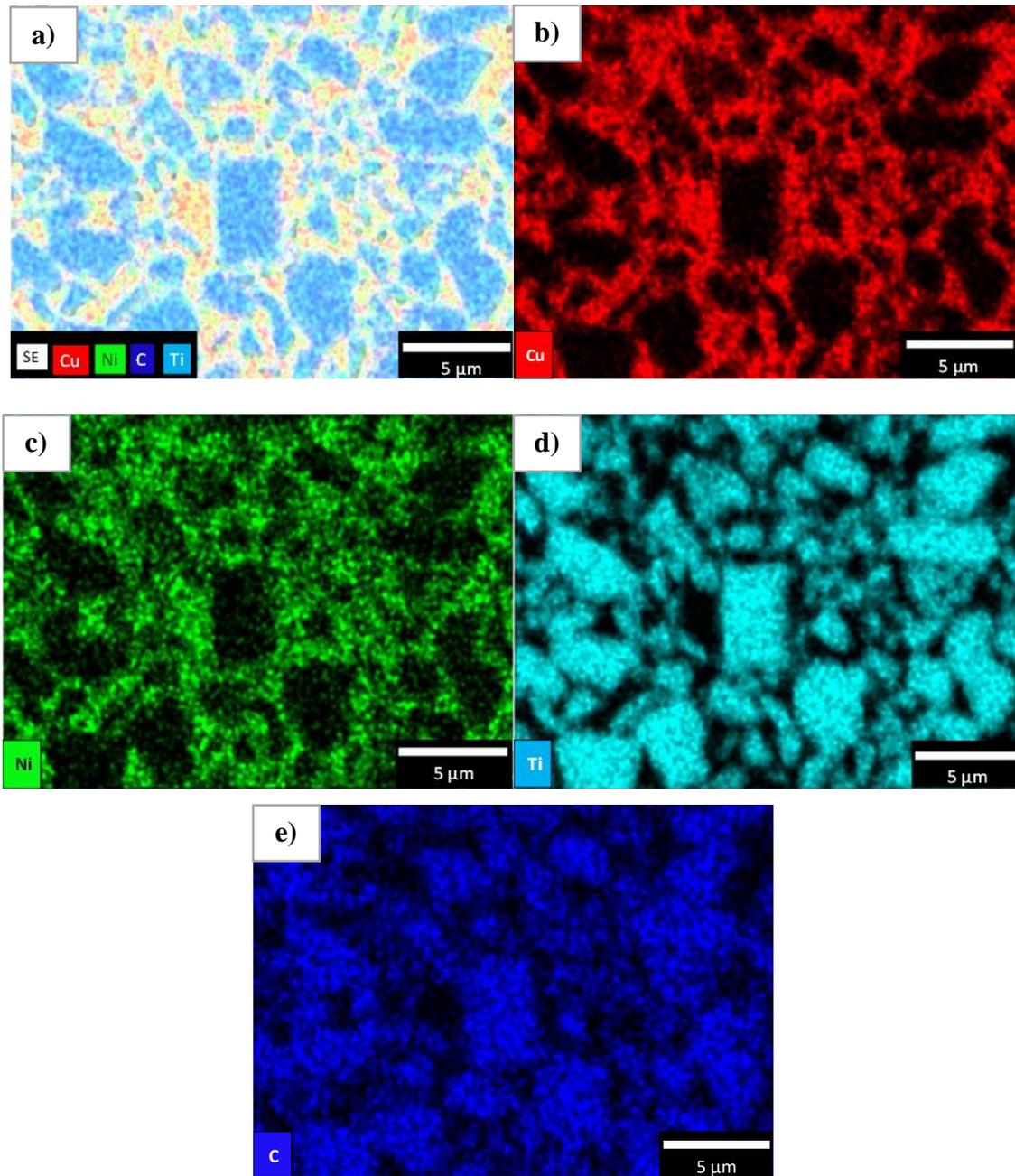


Figura 4.16 Mapeo de elementos en el compuesto TiC/Cu-20Ni, correspondiente a la zona mostrada en la imagen SEM de la Figura 4.17. a) Composición general; b) cobre; c) níquel; d) titanio; e) carbono.

4.4.2 Análisis por difracción de rayos-X del compuesto TiC/Cu-20Ni

La Figura 4.17 muestra el patrón de difracción del compuesto TiC/Cu-20Ni. Se observa que las reflexiones difractadas coinciden con las tarjetas PDF 00-047-1406 y PDF 00-002-1179, correspondientes a la aleación Cu-Ni y al TiC, respectivamente. Conforme a la caracterización, los planos principales identificados en el arreglo cristalino de la aleación son (111), (200), (220) y (311). Por su parte, los picos del TiC corresponden a los planos (111), (200), (220), (311) y (222). Las fases matriz y refuerzo en el compuesto son policristalinas, sin existir segundas fases formadas como producto del fenómeno de infiltración del compuesto, confirmando una nula reactividad entre fases.

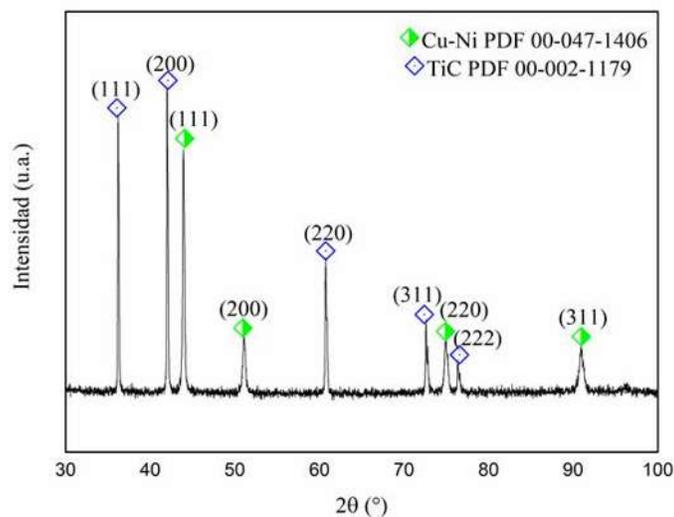


Figura 4.17 Patrón de DRX del compuesto TiC/Cu-20Ni.

4.5 Propiedades físicas y mecánicas del compuesto infiltrado.

La Tabla 4.4 muestra los valores de módulo elástico, módulo de torsión y relación de Poisson del compuesto TiC/Cu-20Ni. Los valores son el resultado promedio de seis mediciones que se realizaron a barras infiltradas mediante la técnica no destructiva con Grindosonic.

Tabla 4.4 Módulo elástico de flexión y torsión, y relación de Poisson del compuesto TiC/Cu20Ni

Módulo elástico (GPa)	Módulo de torsión (GPa)	Relación de Poisson
261 ± 10.04	41 ± 1.55	0.3

Los resultados obtenidos se compararon con valores predichos, derivados de modelos teóricos como resume la Tabla 4.5. Los valores experimentales son mayores en un 15 % respecto al modelo de Halpin-Tsai y 20 % respecto al modelo de Hashin-Sthrikman. La estimación está dentro de un rango alto, por lo que estos modelos pueden representar de forma aproximada las propiedades de los compósitos en estudio más no exacta. La diferencia entre la estimación teórica y los resultados experimentales es porque, la ecuación de Halpin-Tsai es un modelo matemático que se basa principalmente en la fracción y volumen de metal matriz; considera también la relación de aspecto del material de refuerzo, así como las propiedades elásticas del refuerzo y la matriz. Por su parte, el modelo de Hashin-Sthrikman se fundamenta en la micromecánica de materiales heterogéneos a nivel de sus constituyentes individuales, es decir se basa en la homogeneidad completa del compuesto, considerando únicamente las variables de fracción de volumen de refuerzo y matriz y el módulo elástico de cada uno de ellos. Por lo tanto, la diferencia entre los resultados experimentales vs los teóricos presente en esta investigación se debe a que los modelos consideran parámetros más generales y no consideran factores tal como la ruta de procesamiento del material, la distribución real de las partículas de refuerzo, la morfología del refuerzo, así como las propiedades de adhesión metal-cerámico.

Tabla 4.5 Comparativa de módulo elástico experimental vs módulo teórico

	Modulo elástico		
	Experimental (GPa)	Halpin-Tsai (GPa)	Hashin-Sthrikman (GPa)
TiC/Cu-20Ni	261	221	209

La Tabla 4.6 muestra los resultados de dureza de la aleación y del compuesto. La dureza de la aleación monolítica Cu-20Ni aumentó de 80.4 a 515.7 HV cuando es reforzada por la fase cerámico en el compuesto TiC/Cu-20Ni en respuesta al alto volumen de partículas duras. Además, las partículas están dispersas de forma homogénea en la matriz cuproníquel, presentando fuerte adhesión metal/cerámico, lo que inhibe el movimiento de dislocaciones y restringe la deformación local de la matriz. Los valores encontrados coinciden para sistemas similares. Téllez y col [55] reportan un aumento de la dureza de la aleación Cu-10Ni de 90 HV a $337 \text{ HV} \pm 10 \text{ HV}$ cuando esta reforzada con 60 % volumen de partículas de TiC. La explicación la ofrecen a la acción de las partículas de TiC que actúan como barreras duras eficientes al movimiento de dislocaciones y al deslizamiento del límite de grano en la matriz. Qi y col. [56] reportan una dureza de 304 HV para una matriz Ni-15Cr-15Mo que, al reforzarla con 60 % vol de TiC, aumenta hasta 577 HV, atribuyendo también el aumento de dureza a la restricción de deformación local de la matriz por el fuerte enlace interfacial metal-cerámico. Sin embargo, la dureza no es solo función de las partículas duras. Miranda y col. [30] reportan una dureza de 396 HV para compósitos Cu/TiC, lo que hace evidente también la contribución de la naturaleza de la fase matriz.

Tabla 4.6 Dureza del compuesto TiC/Cu-20Ni (60 % vol. de TiC) y su matriz

Material	Cu-20Ni	TiC/Cu-20Ni
Dureza HV	80.4 ± 3.52	515.7 ± 19.58

La Tabla 4.7 resume las propiedades elásticas, dureza y densidad de la aleación sin reforzar y del compuesto. De su análisis se desprende la diferente función que cumple el TiC reforzante a través de sus propiedades intrínsecas de módulo elástico, dureza y baja densidad. El módulo elástico del compuesto incrementó en un 93.3 % respecto a la aleación Cu-20Ni. De igual manera, hubo un aumento en las propiedades del módulo de torsión de 12 GPa a 41 GPa. Mientras que la densidad se redujo de 8.77 g/cm^3 a 6.36 g/cm^3 . En términos de un material compuesto, la forma en que se desplazan las propiedades por la adición de las partículas de refuerzo es benéfico para un sistema que pretende una combinación de propiedades mecánicas

y físicas para aplicaciones estructurales, que, en conjunto con estabilidad térmica dimensional y alta conductividad térmica, permita buen desempeño a elevada temperatura. Estudios recientes muestran que la incorporación de TiC en aleaciones de níquel hace posible la combinación de estas propiedades físicas y térmicas [29,57].

Tabla 4.7 Comparativa de propiedades físicas y mecánicas de la aleación matriz sin reforzar Cu-20Ni y el compuesto TiC/Cu-20Ni

Material	Módulo elástico (GPa)	Módulo de torsión (GPa)	Dureza (HV)	Densidad (g/cm ³)
Cu-20Ni	135 ± 7.9	12 ± 1.33	80.4 ± 3.52	8.77
TiC/Cu-20Ni	261 ± 10.04	41 ± 1.55	515.7 ± 19.58	6.36 ± 0.01

4.6 Caracterización térmica

4.6.1 Coeficiente de expansión térmica

Una característica importante a evaluar en un material compuesto de matriz de elevado punto de fusión es su conductividad y la estabilidad dimensional con la temperatura. La dilatación térmica se define como el aumento en las dimensiones de un material por efecto térmico, provocando que la distancia promedio entre átomos aumente, y depende del tipo de enlace entre átomos. La aleación Cu-20Ni presenta un enlace metálico, con temperatura de fusión de 1181.8 °C, mientras que el TiC tiene enlaces covalentes que confieren menor margen de movimiento atómico y temperatura de fusión de 3140 °C.

La Figura 4.18 muestra las curvas de dilatación de la aleación cuproníquel y el compuesto TiC/Cu-20Ni. Ambos se caracterizan por un comportamiento de expansión lineal. En el rango de 30 °C a 700 °C, el CET de la aleación fue de $18.73 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, mientras que en el compuesto fue de $11.40 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, lo que representa una reducción del coeficiente de 39.1 % por la mayor

estabilidad térmica del TiC que restringe la dilatación del material en bulto. El enlace covalente del TiC evita un mayor aumento en la distancia interatómica por efecto de la temperatura. La literatura confirma que el aumento de la fase cerámica mejora la contigüidad entre partículas duras lo que reduce la expansión del bulto, además que de haber fuerte unión interfacial matriz-refuerzo, la expansión se ve limitada en favor de un moderado CET del compuesto [58-59].

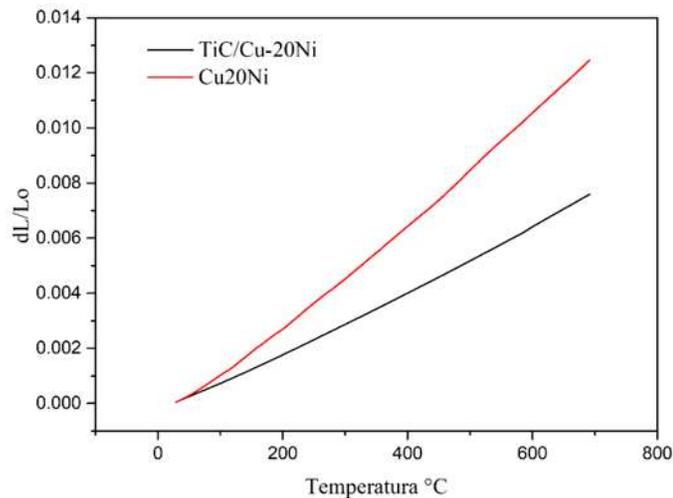


Figura 4.18 Curvas de dilatación lineal de la aleación matriz y compuesto TiC/Cu-20Ni.

La Tabla 4.8 compara el valor experimental del CET del compuesto TiC/Cu-20Ni con el teórico calculado por los modelos empíricos de Turner y la regla de las mezclas de fases [60]. Se observa buena aproximación, especialmente con la ecuación de Turner, aun cuando el modelo no considera factores como la fuerza de unión matriz-refuerzo. La restricción de la expansión libre de matrices metálicas por adición de partículas duras está comprobada para compósitos de cobre rellenos con diamante, SiC y TiC [60-61]. En conclusión, el cerámico actúa como inhibidor en el desplazamiento atómico de la matriz, generando que se tengan un coeficiente de expansión térmico bajo en comparación con la matriz Cu20Ni.

Tabla 4.8 Comparativa del coeficiente de expansión térmico experimental vs modelos.

	Experimental	Turner	Regla de las mezclas
TiC/Cu-20Ni	11.40×10^{-6}	10.48×10^{-6}	14.3×10^{-6}

4.6.2 Conductividad térmica

El aumento de la conductividad térmica de un material ayuda a difundir el calor más rápidamente para evitar un sobrecalentamiento que podría conducir a la degradación prematura del material. La conductividad térmica está definida por el producto de la difusividad térmica, la capacidad calorífica (C_p) y la densidad. En la Figura 4.19 se observa el comportamiento de la difusividad térmica, C_p y conductividad térmica de la aleación binaria Cu-20Ni. La difusividad térmica representa físicamente la rapidez con la que se difunde el calor en un material al ser expuesto a temperatura. En el gráfico analizado (Figura 4.19) se observa que la difusividad aumenta con el incremento de temperatura. Así mismo, el C_p obedece al comportamiento de los metales, el cual crece con la temperatura bajo calentamiento. En consecuencia, la conductividad térmica de la aleación Cu-20Ni es alta y aumenta con la temperatura por la alta migración de electrones libres y presencia de vibraciones de red también conocidas como fonones.

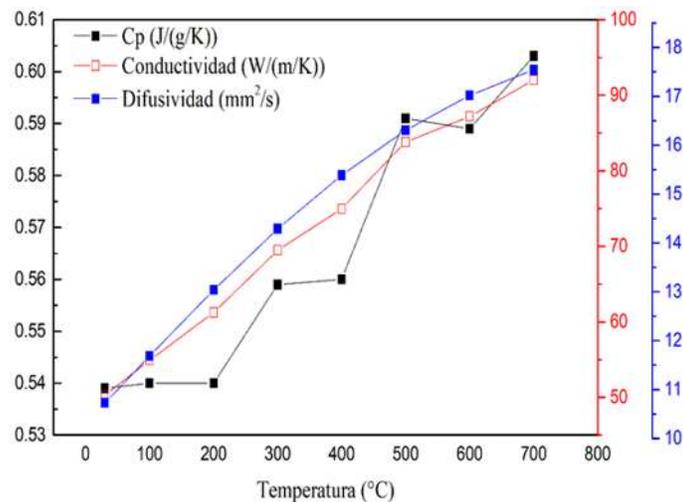


Figura 4.19 Difusividad térmica, conductividad térmica y C_p en función de la temperatura para aleación Cu20Ni.

En la Figura 4.20 se grafican las propiedades térmicas del compuesto TiC/Cu-20Ni. En todo el rango de temperatura, la difusividad térmica del compuesto resulta menor que la de la

aleación binaria a causa de la cantidad de cerámico presente, pues los materiales cerámicos conducen el calor exclusivamente por medio de fonones, es decir, el calor es transportado por los átomos de la red cristalina quienes se empujan entre sí, realizando trabajo que desplaza a los átomos de las posiciones de equilibrio, lo que genera intercambios microscópicos de energía que dan paso a un transporte de calor lento [62]. El Cp del compuesto tiende a incrementar con el aumento de temperatura obedeciendo al comportamiento de los metales sujetos a calentamiento constante, pues la matriz es cuproníquel [59]. Sobresale que el Cp tiene un comportamiento lineal conforme aumenta la temperatura, aun cuando los materiales no conductores, como el TiC de relleno, almacenan calor por periodos de tiempo largo y mientras que los metales tienden a disipar el calor [63,64].

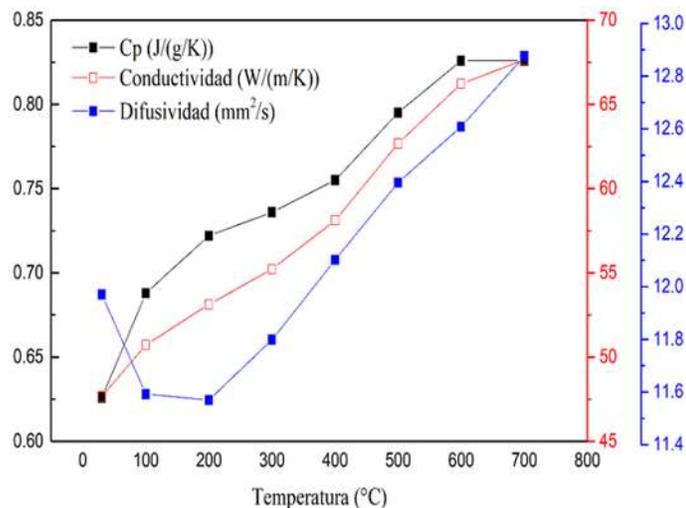


Figura 4.20 Difusividad térmica, conductividad térmica y Cp en función de la temperatura para Compósito TiC/Cu20Ni.

Valores de la literatura señalan que la conductividad térmica de los precursores del compuesto TiC/Cu-20Ni, es de 400 W/mK para el Cu grado electrolítico, 90.7 W/mK para el Ni, y 20.5 W/mK para el TiC [3]. La Figura 4.21 compara los resultados de conductividad térmica de la aleación binaria Cu-20Ni y del compuesto TiC/Cu-20Ni. A medida que aumenta la temperatura, aumenta la conductividad térmica del compuesto, aunque es más lenta que para

la aleación. Se concluye que la conductividad térmica del compuesto es menor en 23 % respecto a la aleación Cu-20Ni, aproximadamente, a la máxima temperatura.

Las razones de la disminución de la conductividad térmica en el material TiC/Cu-20Ni se debe principalmente al alto contenido de TiC el cual no se encuentra de manera continua, provocando una dispersión de fonones de la fase cerámica, mientras que su parte matriz (Cu-20Ni) permite que los electrones libres fluyan debido a que se encuentra de manera continua. La buena distribución del material cerámico y el que existan interfaces limpias libres de productos de reacción según los EDS analizados previamente (Figura 4.11), permitieron que la reducción de conductividad térmica fuera aceptable al compararse con la de la aleación Cu-20Ni. Otros factores que influyen en los resultados de conductividad térmica fueron que el compuesto está libre de poros y que el tamaño de las partículas cerámicas es relativamente pequeño. Jun y col. [65] determinaron que la conductividad térmica varía en relación al tamaño de partícula del material refuerzo, siendo menor a menor tamaño de partícula.

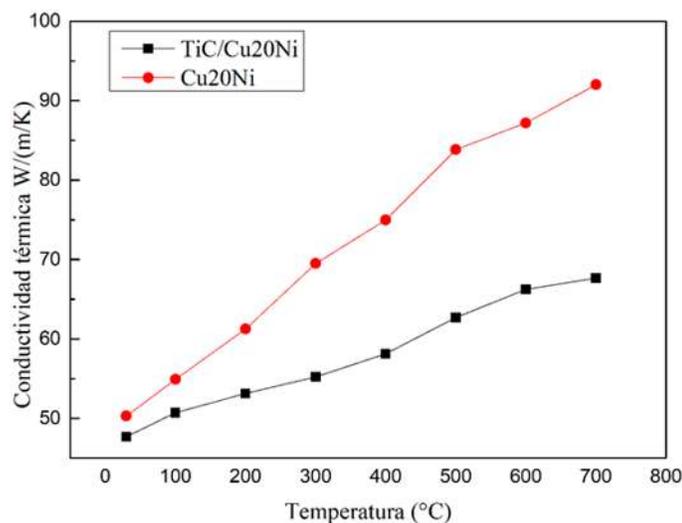


Figura 4.21 Conductividad térmica vs temperatura para: TiC/Cu20Ni y aleación Cu20Ni.

León y col. [66] estudiaron el efecto de la adición de la fase TiC sobre las propiedades de difusividad térmica y conductividad térmica del compuesto TiC/Ni-20Cr. En su investigación identificaron que la principal causa que influye sobre la reducción de conductividad térmica en el compuesto, respecto a su aleación matriz es el mecanismo de dispersión de fonón/interfaz

debido a las interfaces formadas, además que el tamaño y el volumen de las partículas de refuerzo provocan dificultades en la transferencia de fonones. Los resultados de conductividad térmica que obtuvieron del compuesto TiC/Ni-20Cr fueron de 30.3 W/mK a 800 °C. En comparación, el presente compuesto TiC/Cu-20Ni tiene una conductividad térmica de 67.6 W/mK a 700 °C, por lo que se deduce mayor capacidad de difusión del calor rápidamente.

4.7 Resistencia mecánica a la tracción del compuesto TiC/Cu-20Ni

El ensayo small punch test (STP) consistió, básicamente, en determinar la respuesta del material a la penetración de un punzón de radio pequeño, en probetas con forma de laminilla de espesor muy delgado, con la finalidad de medir de forma indirecta la resistencia a la tracción del compuesto TiC/Cu-20Ni. La constante (C) que correlaciona la resistencia a la tracción y la resistencia al corte, se evaluó como se expuso y representa por medio de la ecuación 3.1, a través de ensayos al corte de muestras testigo de cobre, níquel y acero AISI 1018. La Figura 4.22 muestra el comportamiento de resistencia al corte vs. desplazamiento para los testigos en seis diferentes ensayos para cada material. Las curvas resistencia al corte-desplazamiento muestran un comportamiento típico de los materiales dúctiles y alta reproducibilidad entre ensayos. Cada línea de diferente color es un ensayo de resistencia a la tracción de las muestras testigo.

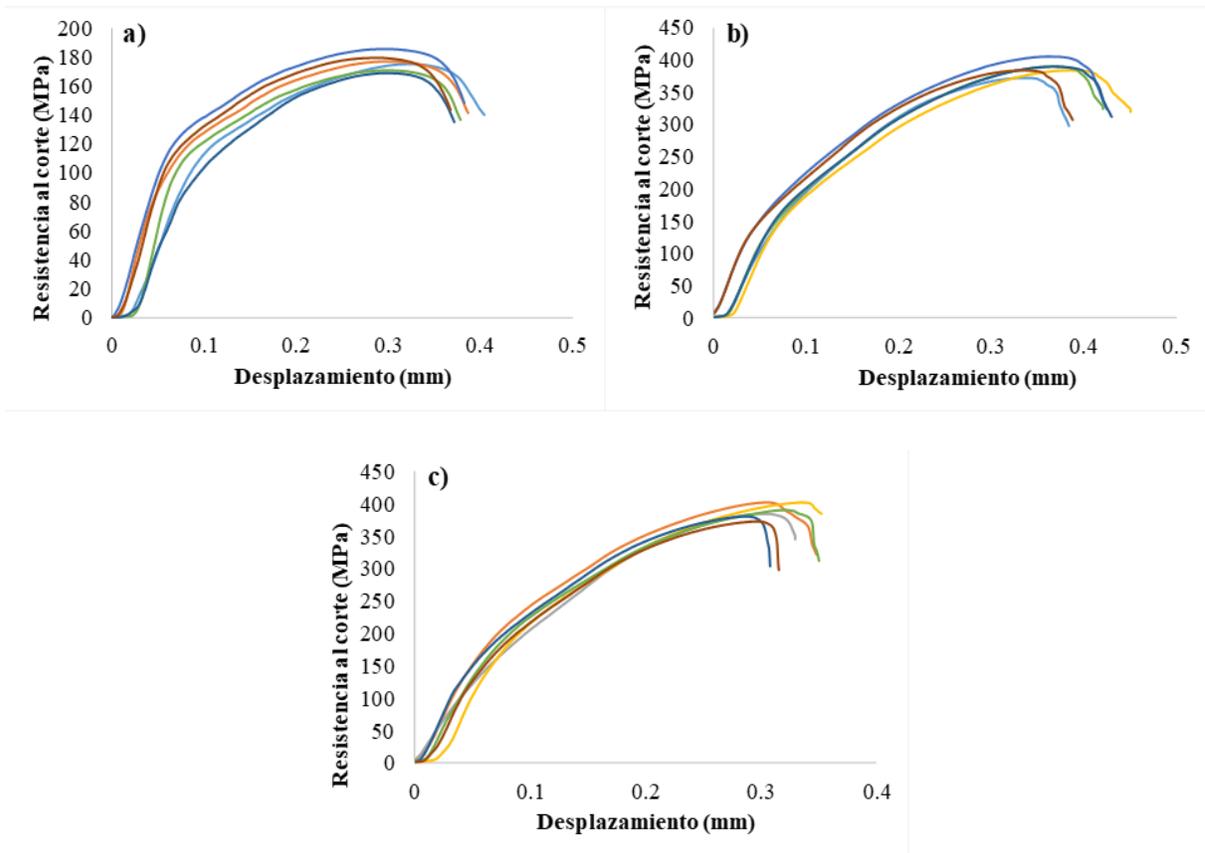


Figura 4.22 Curvas SPT de resistencia al corte vs. desplazamiento para las muestras testigo. a) Cobre, b) Níquel, c) Acero AISI 1018.

Para el cálculo de la constante C se identificó la carga máxima al corte (P_{sm}) de las muestras testigo y se consideró el diámetro y espesor de cada espécimen para la evaluación de la resistencia máxima al corte efectiva (τ_{sm}). Los valores promedio fueron empleados en el cálculo de C . Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.9, donde se observa que la constante de correlación es $C = 0.9028$.

Tabla 4.9 Resultados del cálculo de la constante de correlación C en ensayos SPT a partir de las muestras testigo

Muestra	Espesor (μm)	P_{sm} (N)	τ_{sm} (MPa)	τ teórico (MPa)	Constante C	
Cobre						
1	0.29	526.36	175.18	210	C=0.9028	
2	0.29	530.74	176.63			
3	0.28	537.76	185.36			
4	0.3	529.23	170.26			
5	0.26	454.58	168.74			
6	0.27	501.69	179.33			
Níquel						
1	0.28	1079.84	372.22	317		
2	0.3	1412.54	383.74			
3	0.31	1300.89	405.02			
4	0.28	1132.90	390.51			
5	0.29	1171.43	389.87			
6	0.28	1111.26	383.05			
Acero 1018						
1	0.26	1081.28	401.38	440		
2	0.22	874.42	383.62			
3	0.29	1210.45	402.85			
4	0.31	1255.44	390.87			
5	0.27	1067.09	381.44			
6	0.28	1080.67	372.51			

La Figura 4.23 muestra las curvas resistencia al corte vs. desplazamiento para la aleación Cu-20Ni y el compuesto TiC/Cu-20Ni. En este caso, los ensayos también se efectuaron en seis repeticiones, observando aceptable reproducibilidad entre curvas. Las curvas para la aleación binaria Cu-20Ni tienen la conducta típica de materiales dúctiles sometidos a un ensayo al corte tipo SPT, mientras que las curvas del material compuesto son características de un metal adicionado con refuerzo particulado. Hay alta reproducibilidad en la resistencia al corte máxima para ambos materiales. La diferencia entre las curvas para un mismo material, fue ligeramente mayor en el caso de las probetas de compuesto. Esto es normal en la evaluación de este tipo de materiales al estar constituidos por una matriz con un refuerzo ajeno, que para el caso de materiales reforzados discontinuamente con partículas, a pesar que el refuerzo está aleatoria y homogéneamente disperso, no hay un punto del compuesto que replique exactamente la misma distribución espacial de las fases. Por tanto, entre probeta y probeta puede haber ligeras diferencias como defectos por poros, dislocaciones en la matriz y diferencias de la interfaz metal-cerámico formada por las partículas de TiC embebidas en la matriz Cu-20Ni.

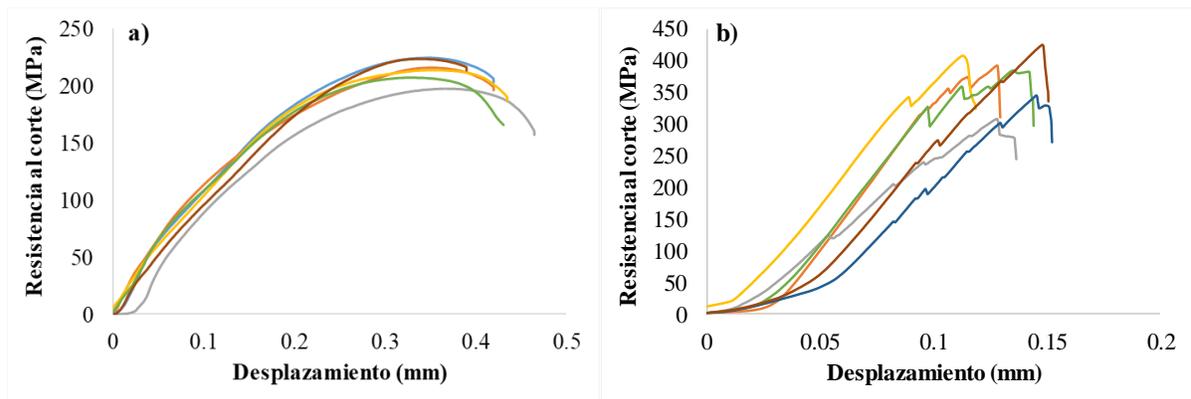


Figura 4.23 Curvas SPT de resistencia al corte vs. desplazamiento para las muestras testigo a) aleación Cu20Ni y a) compuesto TiC/Cu20Ni.

Empleando la constante de correlación evaluada y la ecuación 3.1 descrita, se efectuaron los cálculos de resistencia a la tracción para los materiales problema sujetos a ensayos SPT. La Tabla 4.10 presenta la resistencia a la tracción de la aleación matriz Cu-20Ni y del compuesto TiC/Cu-20Ni. La presencia del cerámico TiC como material de refuerzo, además de zonas interfaciales libres de productos de reacción y buena adhesión metal-cerámico, propiciaron en el compuesto un aumento en la resistencia a la tracción a 376.9 MPa, que representa un

incremento de 76.6 %, comparado con la resistencia de 213.5 MPa para la aleación Cu-20Ni sin reforzar. La desviación estándar presente en los resultados de los ensayos a la tracción de los compósitos es relativamente alta (43), siendo una característica típica de los MMC, pues se debe en parte a factores de distribución del cerámico, orientación de las partículas de refuerzo, interfaces, morfología y cantidad de poros.

Tabla 4.10 Resultados de resistencia a la tracción para Cu-20Ni y TiC/Cu-20Ni

Material	$\tau_{m\acute{a}x}$ (MPa)	(STD)
Cu-20Ni	213.5	10.14
TiC/Cu-20Ni	376.9	43.02

4.7.1 Evaluación del tipo de falla en muestras de ensayo SPT

La Figura 4.24 muestra la fractura característica de los materiales testigo ensayados al corte. Se muestran los discos expulsados por la acción cortante para cada material. Las imágenes de costado a baja magnificación revelan la fractura dúctil de los discos metálicos, pero además, cierto grado de deformación de la cara plana sobre la que se ejerció la carga con el punzón cortante. Se distinguen claramente labios cortantes en el disco, en el extremo plano sobre el que se aplica la carga, que es donde sucede la última parte de la fractura completa. De las imágenes obtenidas a mayor magnificación se observan detalles de la deformación plástica en la zona de fractura. En el caso de la probeta de Cu (Figura 4.24b), la deformación plástica se muestra como rayado en la superficie del perímetro del disco, a consecuencia del roce que sufre el disco cortado mientras se desplaza a lo ancho del espesor de la probeta, hasta que es cortado y expulsado. En los casos de las muestras testigo de Ni (Figura 4.24d) y acero 1018 (Figura 4.24f), se aprecia la formación de micro-huecos por deformación, similar a la microestructura de falla de un ensayo de tracción, que se revelan cuando en un material se alcanza el esfuerzo que excede su resistencia máxima; aunque en este caso, el exceso de deformación plástica sólo ocurre sobre el área periférica del anillo cortado, pues no hay cambio dimensional de la muestra por

elongación de muestra o reducción de área transversal, como sí sucede en un ensayo de tensión tradicional.

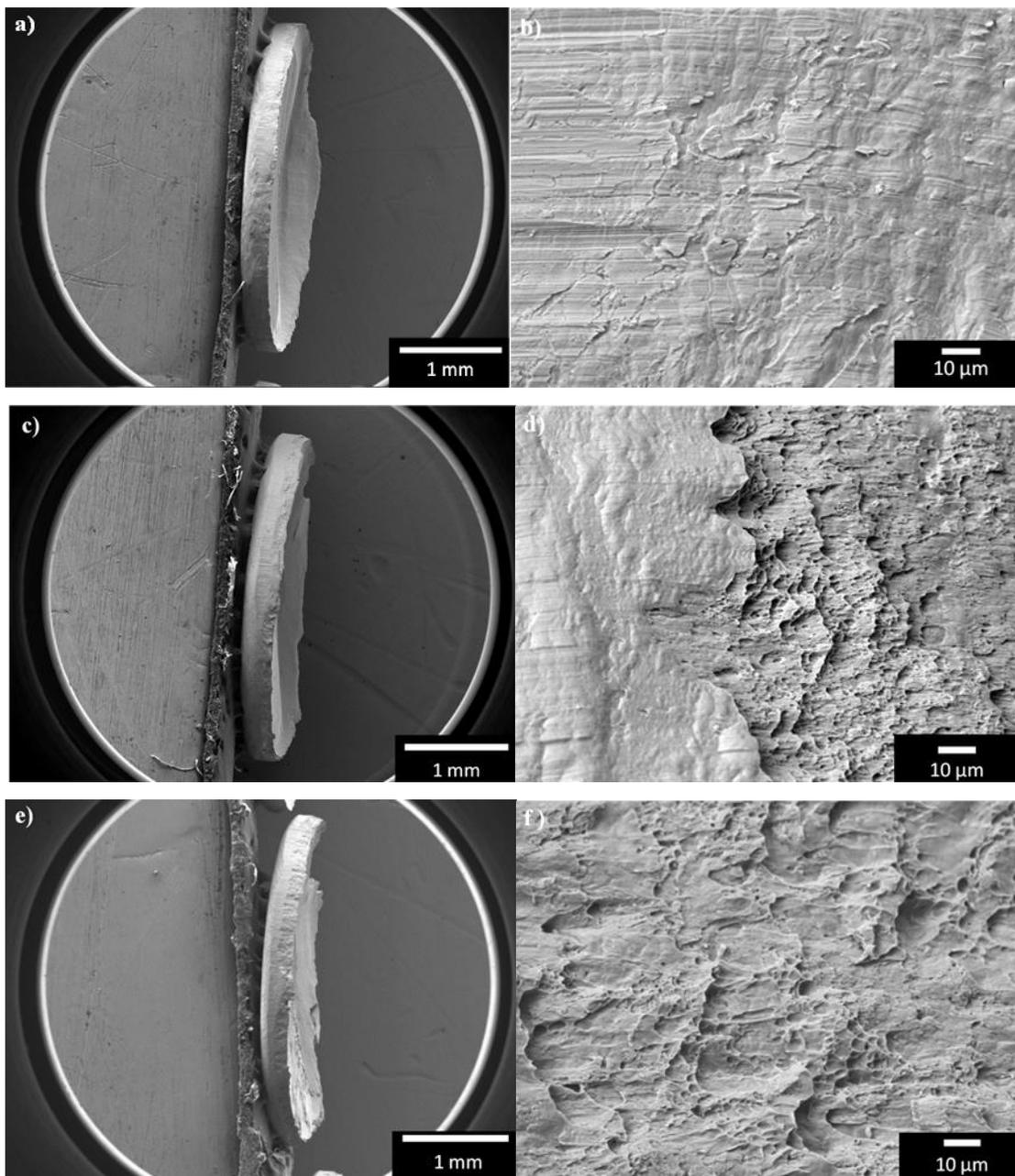


Figura 4.24 Disco producto de ensayo de corte SPT y superficies de fractura.
a), b) Cobre; c), d) Níquel; e), f) Acero AISI 1018.

La Figura 4.25 muestra micrografías MEB por electrones retrodispersados de los discos cortados en el ensayo SPT para la aleación matriz sin refuerzo Cu-20Ni y para el compuesto

TiC/Cu-20Ni. Al igual que en las muestras metálicas, los discos expulsados de la muestra de compuesto se obtienen completos en una sola pieza, a pesar de la reducción del grado de deformación plástica de la aleación que ocasiona el contenido de refuerzo cerámico. De la misma forma que los materiales testigo, el disco cortado de la aleación Cu-20Ni (Figura 4.25a) presenta una ligera curvatura en sus caras planas ocasionada por el efecto de la carga aplicada con el punzón cortante, además de mostrar los labios cortantes en el último borde del disco que se desprende de la probeta ensayada. La condición de alta deformación plástica de la muestra se corrobora con la imagen a alta magnificación (Figura 4.25b), donde se aprecia el comportamiento dúctil de las estructuras (FCC) del Cu y Ni que componen la aleación binaria, y se reporta otorgan plasticidad en el área de fractura [67]. La microestructura revela micro-hoyuelos por deformación, zonas de rayado por roce al desprendimiento del disco como efecto de deformación y zonas de superficie ondulada por deformación.

En el caso de la muestra ensayada de material compuesto (Figura 4.25c), el disco del corte desprendido es plano y caras paralelas, sin deformar su geometría por la acción del punzón cortante. Se observa la ausencia de labios cortantes en el borde del disco, lo que hace evidente una reducción del grado de deformación plástica de la muestra en respuesta a la incorporación del 60 % volumen de la fase dura de refuerzo. La micrografía de la superficie de fractura del compuesto TiC/Cu-20Ni (Figura 4.25d) muestra una falla característica de un sistema dúctil-frágil. Se aprecia una zona con rayado superficial que evidencia cierto grado de plasticidad de la muestra, y una zona áspera con presencia de micro-hoyuelos, de mucho menor tamaño que los de la matriz sin reforzar, pero producto de deformación plástica. La deformación del compuesto se ve limitada por las partículas de refuerzo de TiC, en un mecanismo en el que la fase matriz conduce parte del esfuerzo aplicado y lo transfiere al material de refuerzo, quien lo retiene pero puede generar fractura si la magnitud y geometría del esfuerzo recibido es suficiente, además que las partículas embebidas están expuestas a fracturar en el punto de contacto cortante cuando se desplaza el punzón de carga.

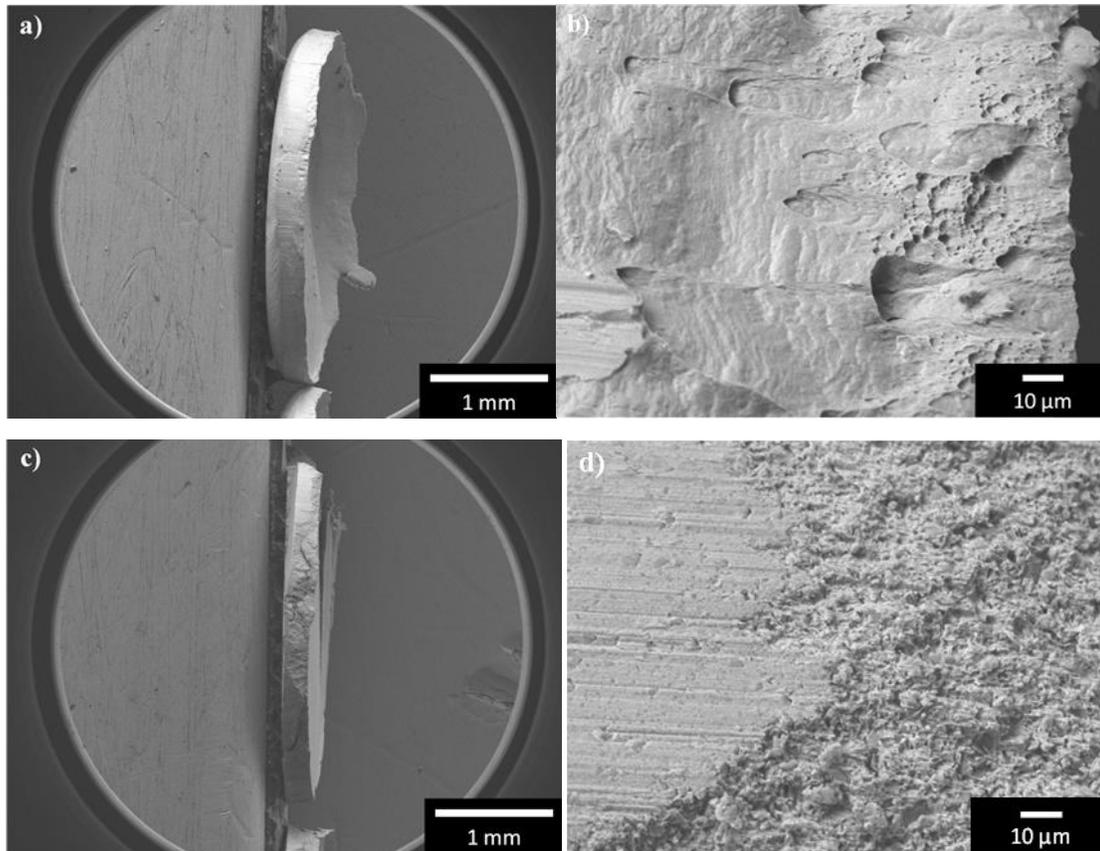


Figura 4.25 Disco producto de ensayo de corte SPT y superficies de fractura:
a), b) Aleación Cu-20Ni; c), d) Compósito TiC/Cu-20Ni.

La Figura 4.26 presenta una micrografía a mayor magnificación del área de fractura del compósito TiC/Cu-20Ni. Se advierte daño en la fase de refuerzo por partículas de TiC agrietadas o superficies expuestas por fractura. Es evidente también la formación de micro-hoyuelos por deformación, y en menor proporción, desprendimiento de partículas de la matriz debido a la acción de corte. Sin embargo, la buena unión interfacial entre las partículas y la matriz de cuproníquel reducen este efecto. La fractura de las partículas de TiC es frágil cuando no logran distribuir los altos niveles cortantes de tensión y compresión. Investigaciones realizadas por León y col. [45] evaluaron por la técnica SPT la resistencia a la tracción de compósitos con gradiente Al/Ni-SiC, con contenido de refuerzo de 45.7 % y 42.8 % volumen, reportan resistencias a la tracción de 220 MPa a 250 MPa, donde el incremento de níquel en la matriz de aluminio condujo a mayor resistencia del material. Con la variación del volumen de refuerzo,

se concluye que un mayor volumen de partículas reduce la ductilidad local de la matriz, ocasionando fractura en las partículas del SiC debido a la alta tensión existente. Kurita y col. [68] coinciden que el inicio de grietas en la superficie de compósitos Ti6Al4V/TiB ensayados por SPT ocurre por la fractura de los whisker de TiB debido a los altos esfuerzos de tensión a que están expuestos, grietas que se unen y propagan en la fase β de la matriz de aleación Ti-6Al-4V. El efecto del tamaño de refuerzo también juega un rol importante en el mecanismo de fractura. Lloyd y col. [69] sugieren que las partículas de refuerzo más gruesas tienen mayor probabilidad de contener defectos iniciadores de grieta para producir la fractura de las partículas cerámicas. En los presentes compósitos TiC/Cu-20Ni, las partículas de TiC son de menor tamaño que las reportadas en los trabajos arriba mencionados, por tanto, hay menor probabilidad de contener defectos iniciadores de grietas bajo esfuerzo. Sin embargo, de las gráficas de resistencia al corte vs. desplazamiento (Figura 4.23b), es claro un comportamiento con saltos en las curvas conforme se desplaza el disco cortado, efecto que corresponde a la fractura de partículas de refuerzo que oponen resistencia conforme progresa la acción de corte.



Figura 4.26 Detalle del área expuesta de fractura del compuesto TiC/Cu-20Ni ensayado al corte por ensayo SPT.

4.8 Uniones brazing TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni

4.9 Caracterización del ensamble unido a 60 minutos

El ensamble de unión del compósito TiC/Cu-20Ni a contrapartes de aleación Cu-20Ni con aporte de superaleación BNi-3 se practicó a 1060 °C a tiempos de unión de 60 min, 75 min y 90 min. La práctica de unión brazing fue posible porque la aleación BNi-3 es capaz de humectar los materiales base a la temperatura de trabajo.

La Figura 4.27 muestra la microestructura del ensamble a 60 minutos. Cuando el ensamble de unión logra la máxima temperatura de trabajo, la aleación de aporte funde y hay difusión de especies hacia ambas contrapartes, generando la unión. Como se observa en la micrografía, no hay una zona visible que corresponda al material de aporte, a pesar de tener originalmente 70 µm de espesor. La composición de la aleación de aporte BNi-3 tiene como componente principal al níquel en más de 92 %, de tal manera que resulta muy afín a la matriz del compósito y a la contraparte que consisten en el binario Cu-20Ni, por lo que el níquel que constituye al material de aporte pasa a formar parte del sistema miscible Cu-Ni en los componentes de ambos lados de la unión. Sumado a ello, se observó que hubo escurrimiento parcial de la aleación de aporte hacia el exterior del ensamble, especialmente envolviendo a la contraparte de Cu-20Ni como consecuencia del buen mojado con la superficie, por lo que no todo el material de la laminilla actúa en la superficie de unión. Sin embargo, no se observan discontinuidades o regiones porosas en el contacto, como es común ocurra en sistemas de no-unión. Lo que es evidente es una zona de aproximadamente 10 micras de profundidad en la parte del compósito que hace contacto en la unión, que tiene un contraste diferente al resto del bulto de la contraparte del compósito, detalle que fue posible observar al trabajar en el modo de electrones retrodispersados.

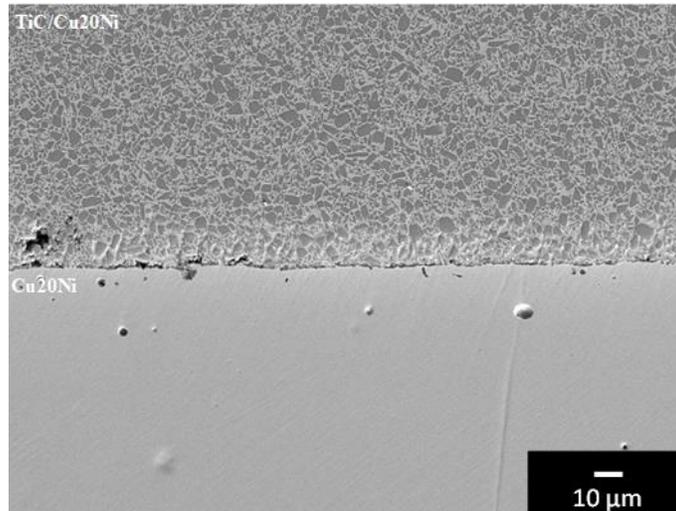


Figura 4.27 Imagen de MEB en electrones retrodispersados de la unión brazing TiC/Cu-20Ni //NiB-3// Cu-20Ni unida a 1060 °C durante 60 min.

La Figura 4.28 muestra una micrografía del punto de unión a mayor magnificación. Se aprecia que la unión de la contraparte de Cu-20Ni con las secciones expuestas de matriz en el compuesto no es coherente, sino que hay presencia de una línea de fases interfaciales. Se realizaron análisis químicos puntuales EDS en las regiones marcadas sobre la imagen. Los resultados obtenidos por EDS se resumen en la Tabla 4.11. La región (1) corresponde a una partícula de refuerzo de TiC, que muestra prácticamente la presencia de sus elementos constituyentes. Las partículas del cerámico son irregulares, por lo que las trazas de Cu y Ni pueden ser producto del corte sobre el pulido, pues el núcleo cerámico es químicamente estable. La región (5) corresponde al análisis a una profundidad aproximada de 10 micras de la contraparte Cu-20Ni. Se observa que, además del Cu y Ni constituyentes, hay presencia de silicio, el cual proviene de la aleación de aporte. Como se muestra posteriormente en análisis lineales de composición, el Si disminuye en contenido conforme se avanza en la profundidad de la contraparte Cu-20Ni. La región (2) es una zona en la matriz del compuesto. Se observa mayor porcentaje de Ni, de tal forma que cambia la composición original de la matriz. De acuerdo a la cercanía con el contacto de unión, la matriz es una solución sólida del sistema miscible Cu-Ni con incorporación del Si que difunde desde la laminilla de aporte. Los elementos C y Ti en ese punto particular aparecen por el volumen de análisis adquirido de partículas cerámicas del entorno. En ningún caso el elemento ligero boro se logró detectar por medio de esta técnica de análisis.

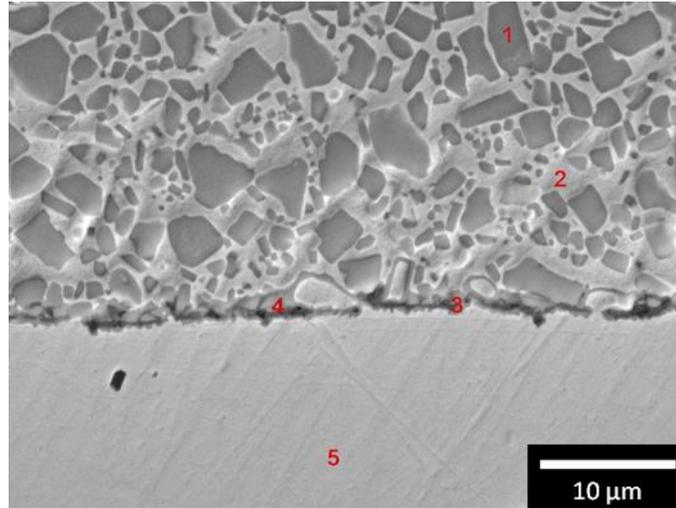


Figura 4.28 Señalización de zonas de análisis EDS en unión TiC/Cu-20Ni //NiB-3// Cu-20Ni unida a 1060 °C por 60 min.

Tabla 4.11 Composición química por EDS de las regiones señaladas en la Figura 4.30 de la unión TiC/Cu-20Ni //NiB-3// Cu-20Ni a 1060 °C por 60 min

Elemento	EDS (1) at. %	EDS (2) at. %	EDS (3) at. %	EDS (4) at. %	EDS (5) at. %
C	30.7	5.11	26.22	33.74	4.84
Ti	67.87	2.18	62.39	61.71	
Cu	0.67	54.45	6.04	1.7	65.35
Ni	0.75	35.25	5.3	1.29	28.64
Si		3.0			1.14

En las regiones de composición (3) y (4), cerca de la zona interfacial, la composición elemental fue similar a la región (1) correspondiente a la partícula de TiC, pero hay mayor contenido de los componentes Cu y Ni de la matriz. En una investigación previa de León y col. [70], relativa a la fabricación de compósitos TiC/Ni por infiltración de níquel líquido puro, se encontró un efecto de suavizado ligero de los contornos y vértices de las partículas de TiC por

un proceso de disolución-precipitación, en donde la periferia de las partículas es parcialmente disuelta en el líquido metálico, dando lugar a Ti y C libres en la solución. De la termodinámica del proceso se mostró la precipitación de TiC secundario durante el enfriamiento a partir de los elementos en solución, el cual precipita en las partículas primarias. Qian y col. [71] también reportan un proceso de solución-precipitación en la fabricación en estado líquido del compuesto TiC/Ni–Cr con matriz rica en níquel. El fenómeno de disolución del TiC no ocurre al contacto con cobre líquido en la obtención de compósitos TiC/Cu [30], ni tampoco se observó en el presente trabajo al procesar los compósitos base cobre TiC/Cu-20Ni, lo que indica bajo potencial reactivo del TiC con el níquel en solución. Sin embargo, al momento de unión del ensamble, el material de aporte contiene más de 92 % Ni, el cual al estar en estado líquido durante la unión brazing, entra en contacto con las partículas de TiC expuestas en la cara del compuesto a unir, lo que puede provocar un proceso localizado de solución-precipitación parcial de TiC, con la precipitación de la fase cerámica de carburo en la interfase en el enfriamiento. Es así que las regiones interfaciales (3) y (4) analizadas, exhiben una composición similar a las partículas primarias de TiC, sin que toda la cara inicialmente expuesta a la interfase contuviera TiC primario, por lo que se concluye la presencia de carburo de titanio secundario en la interface.

La Figura 4.29 muestra un análisis elemental de barrido en línea para el mismo ensamble unido. La micrografía presenta la línea del barrido hecho, mientras que el gráfico de análisis exhibe los perfiles de composición química de los elementos presentes: Cu, Ni, Ti, C y Si. Del lado de la contraparte de compuesto, es claro que el perfil de composición muestra los elementos Ti y C en la posición donde se ubican espacialmente las partículas de refuerzo de TiC. En la matriz interconectada se aprecia los elementos Ni y Cu. Sin embargo, también hay Si en la matriz, elemento que difunde desde el material de aporte y entra en solución con la aleación matriz Ni-Cu. Del lado de la contraparte de unión Cu-20Ni no hay presencia de Ti o C, y se observa una ligera presencia de Si que disminuye en concentración conforme se aleja al bulto de la contraparte a partir de la cara interfacial. Aun cuando la técnica no permitió la identificación del elemento boro, la difusión de Si y B en la matriz metálica y contraparte metálica de unión, son esenciales en el proceso de unión al pasar a formar parte de la solución metálica, fortaleciendo la unión interfacial entre componentes. La composición de la laminilla BNi-3 (92.3Ni, 3.2B, 4.5Si, 0.06C) provee estos elementos no sólo para abatir la temperatura

de fusión de la aleación de aporte, sino que su papel en la unión por procesos difusivos es también parte fundamental del proceso.

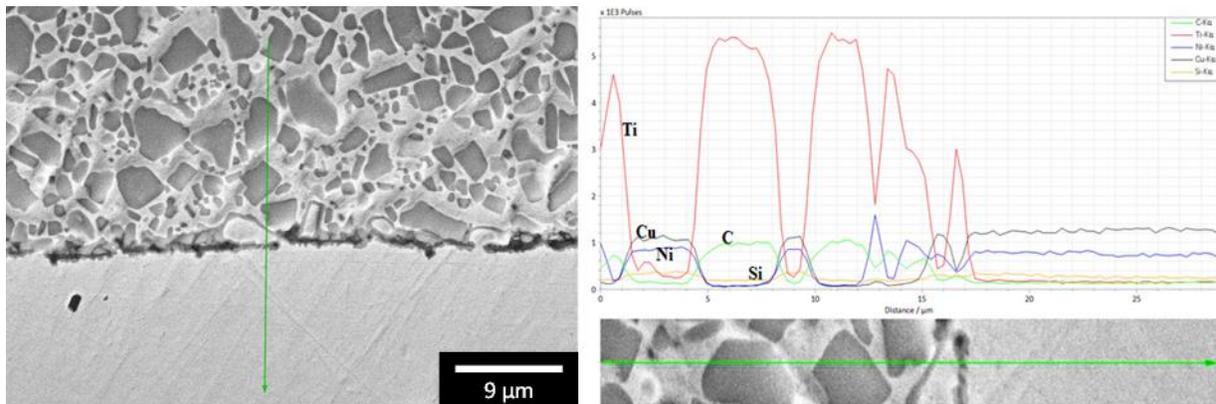


Figura 4.29 Análisis elemental de barrido en línea en la zona interfacial de la unión TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni unida a 1060 °C por 60 min.

Del análisis lineal de la Figura 4.29, se observa también la presencia de titanio y carbono en el contacto de unión. Aunque también parece haber Cu, Ni y Si en menor proporción. Esta evidencia sugiere la formación del carburo secundario por el proceso de solución-precipitación descrito, inmerso en solución Cu-Ni-Si. A efecto de conocer la distribución espacial de los elementos presentes a lo largo de la interface de unión, se efectuaron mapeos químicos de los elementos: C, Ti, Cu, Ni y Si. Es evidente la presencia de Cu y Ni en todo el espacio que ocupa la matriz del compósito y en la contraparte de unión, al tener ambos origen en la aleación Cu-20Ni. Sin embargo, hay zonas de la matriz del compósito muy enriquecidas en Ni, donde prácticamente no aparece Cu. Esta característica no fue observada en el compósito recién infiltrado TiC/Cu-20Ni, como se mostró en el mapeo de la Figura 4.16. En una investigación de la unión brazing de la superaleación IN738 con aporte de polvos de aleación BNi-3, Kim y Kwun [72] reportan la formación de una estructura eutéctica mayormente de solución de níquel y el compuesto Ni_3B , designada como (Ni_3B-Ni) . Una posibilidad de la fase observada en la matriz del compósito con presencia prácticamente de Ni, es que contenga boro, siendo el eutéctico (Ni_3B-Ni) reportado en la referencia en mención. Puntos brillantes similares con aparente presencia de sólo Ni se observan dispersos en la línea de unión, los cuales pudieran también asignarse a la misma estructura eutéctica.

Del mapeo destaca también la coincidencia de Ti y C que distingue a las partículas de refuerzo de TiC. No obstante, se aprecia también su acumulación en una línea a lo largo de la zona de unión interfacial. Esto se asocia nuevamente a la ya explicada posible precipitación de TiC secundario del proceso de solución-precipitación de las partículas primarias de TiC en contacto con la aleación de aporte líquida (BNi-3) enriquecida en níquel. La presencia de finas partículas de TiC puede tener otro origen, como lo reportan Bober y col. [73] en un estudio de la interacción de carburos de transición en contacto con fase líquida NiBSi (95.77 % Ni, 2.4 % Si, 1.4 % B, 0.03 % C). Reportan que por la buena mojabilidad con TiC ($\theta < 50^\circ$, arriba de 1290 °C), partículas gruesas de TiC se descomponen por penetración del líquido en sus límites de grano, originando la formación de aglomerados de tamaño más fino, sin formación de zonas de transición.

En el caso del Si, proveniente del material de aporte, éste difunde indistintamente a la matriz del compuesto o la contraparte de unión, como se muestra en el mapeo de la Figura 4.30, a causa de la afinidad química que tiene hacia las aleaciones cuproníquel, formando solución sólida Cu-Ni-Si. Como se mostrará para los ensambles de unión practicado a tiempos más prolongados de 75 min y 90 min, el silicio siempre difunde a las contrapartes, pero de acuerdo a lo observado en los mapeos, la distribución del silicio difundido es función del tiempo de unión brazing.

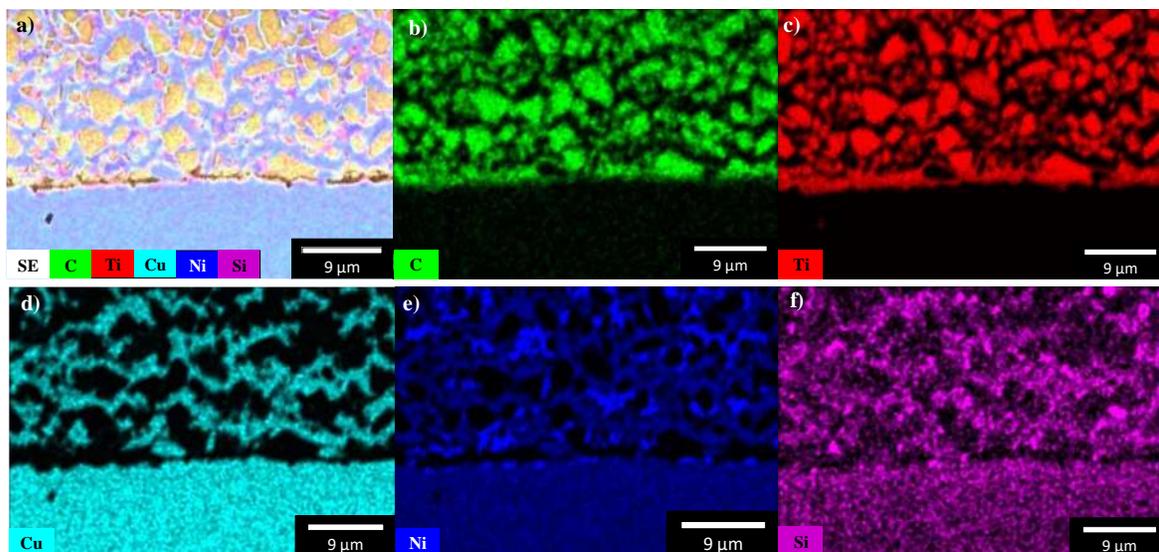


Figura 4.30 Mapeo de distribución de los elementos C, Ti, Cu, Ni y Si, en la unión TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni unida a 1060 °C por 60 min.

4.10 Caracterización del ensamble unido a 75 minutos

La Figura 4.31 muestra una unión soldada por brazing a 1060 °C durante un tiempo de 75 min. El arreglo presenta características de juntas similares a las probetas unidas por 60 min. Esto es, una unión continua, semicoherente, libre de huecos en la interface pero con la formación de fases secundarias en la periferia de las contrapartes.

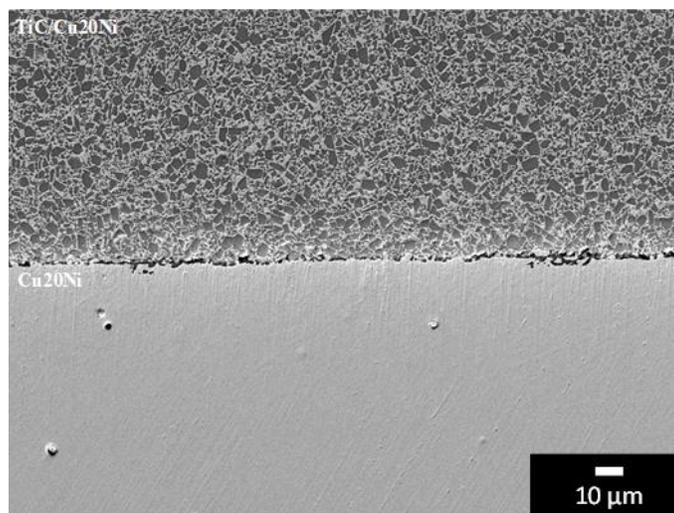


Figura 4.31 Imagen de MEB en electrones retrodispersados de la unión brazing TiC/Cu-20Ni //NiB-3// Cu-20Ni unida a 1060 °C por 75 min.

La Figura 4.32 muestra las regiones donde se realizaron los análisis EDS para identificar los elementos presentes. El análisis cuantitativo se muestra en la Tabla 4.12. En general, la distribución de elementos y fenómenos que ocurren en la unión se explican igual que la muestra unida por 60 min. La región (1) corresponde a una partícula de refuerzo de TiC embebida en la matriz del compuesto. La región (5) es una zona de la contraparte de unión Cu-20Ni. La región (2) corresponde a una zona de la matriz, a donde ha llegado la difusión de silicio, formando una solución Cu-Ni-Si, y señales de carbón y titanio de las partículas cerámicas vecinas. Las regiones (3) y (4) son zonas en la interfase cuya composición y morfología corresponde a TiC secundario, conforme a los mecanismos descritos previamente. La composición de la fase metálica en esta zona es rica en níquel a diferencia del bulto de la matriz del compuesto, en respuesta a la contribución de níquel por el material de aporte.

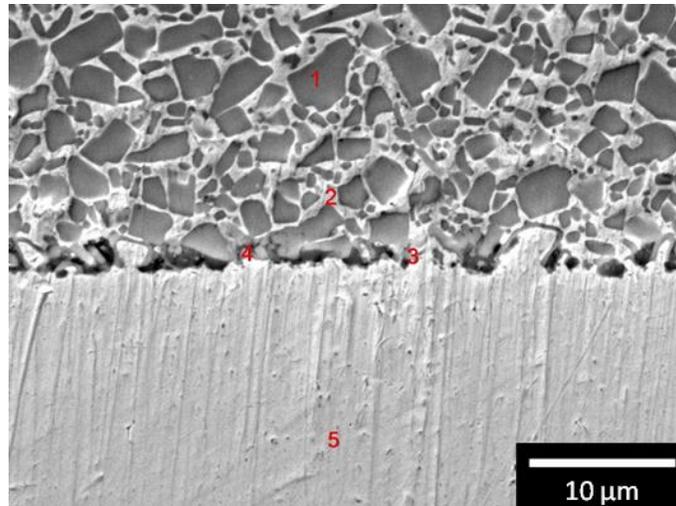


Figura 4.32 Señalización de zonas de análisis EDS en unión TiC/Cu-20Ni //NiB-3// Cu-20Ni unida a 1060 °C por 75 min.

Tabla 4.12 Composición química por EDS de las regiones señaladas en la Figura 4.32 de la unión TiC/Cu-20Ni //NiB-3// Cu-20Ni a 1060 °C por 75 min

Elemento	EDS (1) at. %	EDS (2) at. %	EDS (3) at. %	EDS (4) at. %	EDS (5) at. %
C	32.11	5.83	29.76	29.85	5.42
Ti	66.61	4.29	60.57	62.83	
Cu	0.88	65.82	2.92	3.09	70.01
Ni	0.37	23.42	6.73	4.21	24.56
Si		0.61			

Las Figuras 4.33 y 4.34 presentan los análisis complementarios de barrido en línea y mapeo de distribución de elementos para el ensamble unido por 75 min. Del line-scan nuevamente se observa la presencia de Ti y C en las zonas correspondientes a las partículas de refuerzo, y Cu y Ni en la zona de la matriz y de la contraparte Cu-20Ni. A destacar sería la uniformidad en la distribución de la pequeña cantidad de Si a través del ensamble, y la presencia de Ti y C en la cara interfacial.

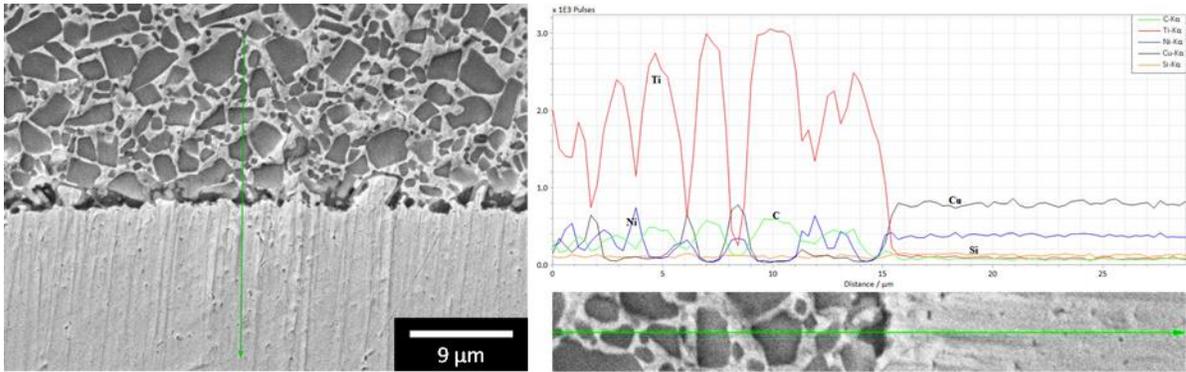


Figura 4.33 Análisis elemental de barrido en línea en la zona interfacial de la unión TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni unida a 1060 °C por 75 min

El mapeo de distribución confirma las mismas características microestructurales de la unión. La diferencia a observar respecto de la unión a 60 min, es que en la unión a 75 min, hay una distribución más homogénea del Si en ambas contrapartes. El tiempo de unión incrementa la difusión de los constituyentes del material de aporte, permitiendo mayor desplazamiento en las partes a unir.

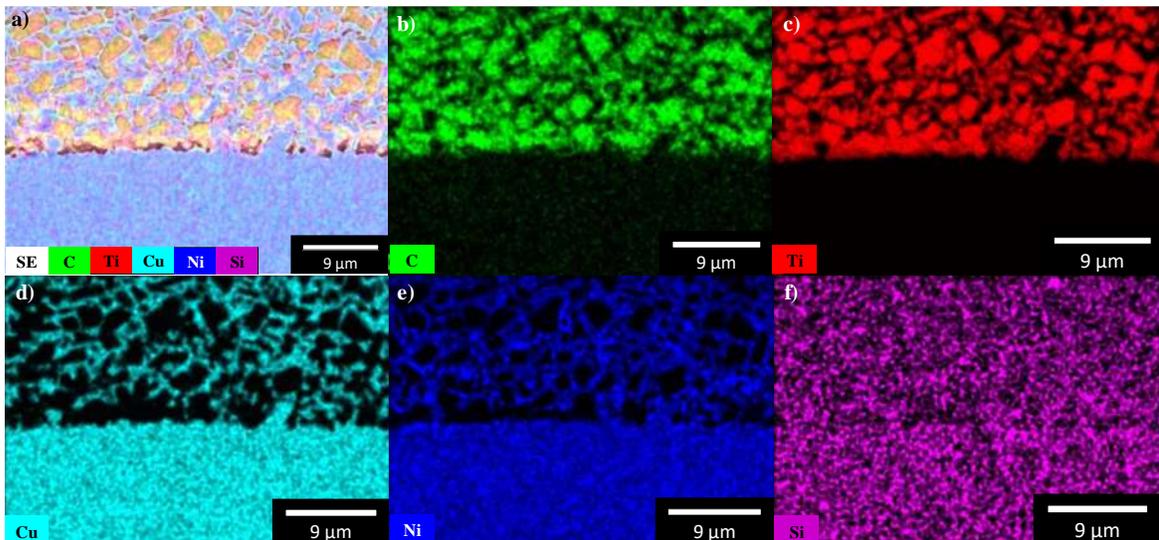


Figura 4.34 Mapeo de distribución de los elementos C, Ti, Cu, Ni y Si, en la unión TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni unida a 1060 °C por 75 min.

4.11 Caracterización del ensamble unido a 90 minutos

La Figura 4.35 muestra que a la temperatura de trabajo de 1060 °C durante 90 minutos fue posible lograr soldaduras del arreglo TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni con características de junta similares a aquellas obtenidas a 60 min y 75 min, pero aparentemente una interface más continua con menos imperfecciones. El mayor tiempo de unión promueve la difusión de Si y B a las contrapartes, fortaleciendo la calidad de la unión.

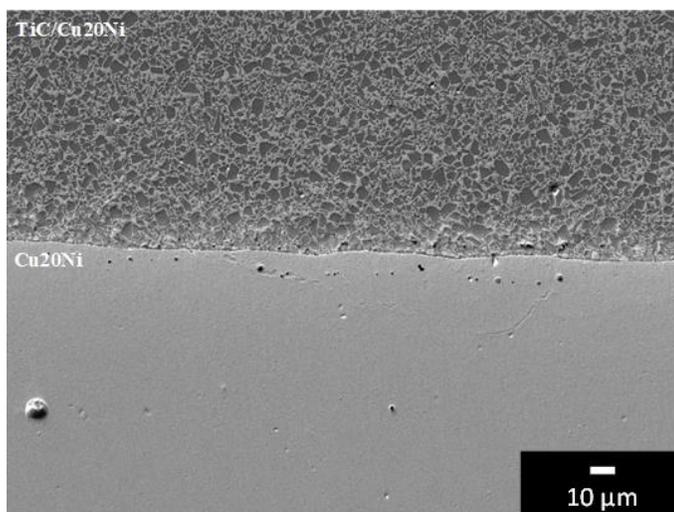


Figura 4.35 Imagen de MEB en electrones retrodispersados de la unión brazing TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni unida a 1060 °C por 90 min.

La micrografía a mayor magnificación de la Figura 4.36 muestra una interface continua y las regiones donde se efectuaron los análisis químicos EDS de los resultados que resume la Tabla 4.13. Se tiene la región (1) de las partículas primarias de TiC. La región (5) con Cu y Ni en la contraparte de unión Cu-20Ni. La región (2) de la matriz del compuesto, cerca del punto de contacto entre las partes unidas, con una mínima cantidad de Cu por la mayor contribución de Ni desde la aleación de aporte. En la interfaz, las regiones (3) y (4) muestran la presencia de Ti y C por los mecanismos de formación de TiC secundario embebido en una fase metálica que, según la ubicación que ocupe, está enriquecida en cobre o níquel. Difícilmente se pudo cuantificar el Si por su baja concentración, pero especialmente por el mayor tiempo de unión que promueve la difusión hacia el bulto de las contrapartes, lo que reduce su concentración local cerca de la interfaz.

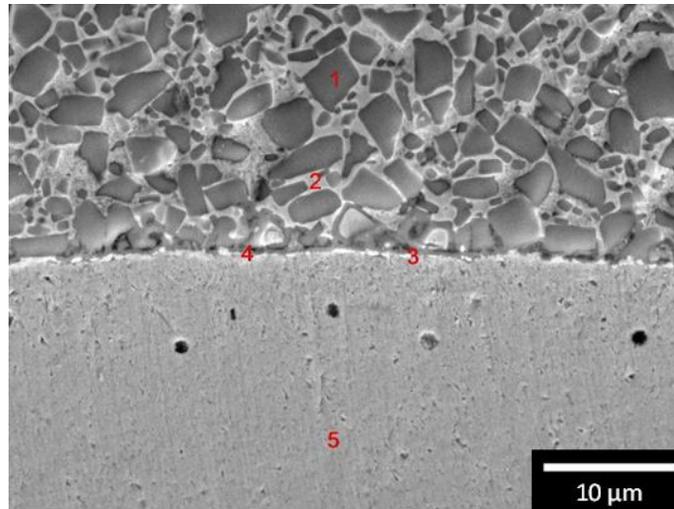


Figura 4.36 Señalización de zonas de análisis EDS en unión TiC/Cu-20Ni //NiB-3// Cu-20Ni unida a 1060 °C por 90 min.

Tabla 4.13 Composición química por EDS de las regiones señaladas en la Figura 4.38 de la unión TiC/Cu-20Ni //NiB-3// Cu-20Ni a 1060 °C por 90 min

Elemento	EDS (1) at. %	EDS (2) at. %	EDS (3) at. %	EDS (4) at. %	EDS (5) at. %
C	32.03	15.93	19.63	19.13	5.63
Ti	66.54	19.98	43.78	25.77	
Cu	0.8		10.4	38.95	69.42
Ni	0.6	64.07	26.16	16.13	24.94
Si					

El análisis line-scan de la unión a 90 min se presenta en la Figura 4.37. En la región de la interfaz se obtuvieron señales de Ti, C, y Ni, resultado de las partículas secundarias del cerámico en la región de la interfaz. En la contraparte del ensamble se corrobora la presencia de Cu y Ni. A lo largo de toda la unión brazing existen trazas de silicio.

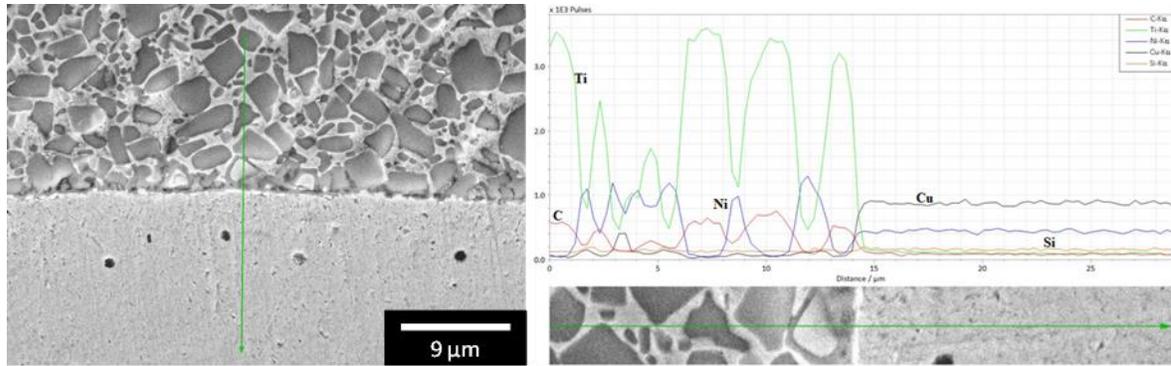


Figura 4.37 Análisis elemental de barrido en línea en la zona interfacial de la unión TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni unida a 1060 °C por 90 min.

El mapeo de distribución de elementos correspondiente mostrado en la Figura 4.38, presenta las mismas características que las uniones a 60 min y 75 min. Un detalle a destacar es la distribución homogénea del Si en toda la sección barrida. Al comparar con la distribución del Si a 60 min y 75 min de las Figuras 4.30 y 4.34, el elemento Si está mejor disperso en ambas contrapartes. Por las intensidades de la señal adquirida, ya no se observan zonas con excesiva concentración, como resultado de la mayor capacidad del Si para difundir en las contrapartes al ampliar el tiempo de unión a 90 min. Otro aspecto diferente es una ausencia más notoria del Cu en la zona de contacto entre contrapartes. Al mayor tiempo de unión las partículas secundarias de TiC están preferentemente embebidas en una solución rica en níquel. También se observa una menor coincidencia espacial en el mapeo de los elementos Cu y Ni en el lado del compuesto, lo que indica que por la aleación de aporte rica en níquel, la matriz del compuesto cerca de la interfaz tiene estructuras de solución sólida ricas en níquel o cobre, indistintamente.

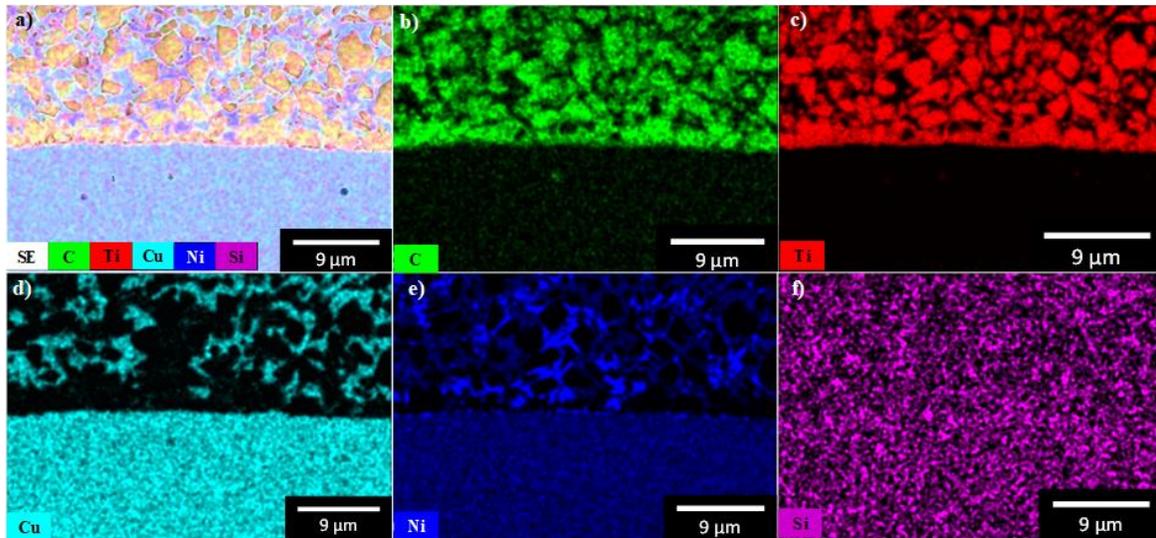


Figura 4.38 Mapeo de distribución de los elementos C, Ti, Cu, Ni y Si, en la unión TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni unida a 1060 °C por 90 min.

4.12 Resistencia al corte de los ensambles de unión TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni

Las pruebas de resistencia al corte se efectuaron en un mínimo de cuatro probetas por condición, en un entorno de presión y temperatura ambiente a una velocidad de cabezal de 0.5 mm/min. Los resultados de los ensayos se resumen en la Tabla 4.14 y se muestran gráficamente en la Figura 4.39. Se corroboró la hipótesis de que, a mayor tiempo de permanecía a la temperatura constante de 1060 °C, mejora el grado de unión. Esto fue posible por el mayor tiempo dispuesto para la difusión de los componentes de la laminilla de aporte BNi-3. No obstante, esta condición no siempre se cumple. Subas y col. [74] reportan que, a mayor temperatura de unión y tiempos largos de exposición, hay difusión excesiva que origina una disminución de la resistencia de las juntas por degradación. Conclusión similar encuentran Zhang y col. [36] para la unión cermet y acero del tipo (TiC)/Ag-54Cu-33Zn/acero, con resistencia al corte máxima de 95.7 MPa para una unión a 850 °C por 15 min. En el presente estudio, los procesos de formación de TiC secundario son parte de las características químicas del sistema de unión en función de la temperatura y tiempo, pero de manera contraria a los casos expuestos, el aumento de la temperatura y el tiempo de unión motivo el incremento de la resistencia al corte de los ensambles unidos.

Tabla 4.14 Resistencia al corte de las uniones TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni a diferentes tiempos de unión

Tiempo	Ensamble 1 (MPa)	Ensamble 2 (MPa)	Ensamble 3 (MPa)	Ensamble 4 (MPa)	Promedio (MPa)	STD
60 min	27.0	29.8	27.0	28.9	28.1	1.4
75 min	36.5	33.5	35.0	36.9	35.4	1.5
90 min	107.5	95.5	93.0	111.0	101.7	8.8

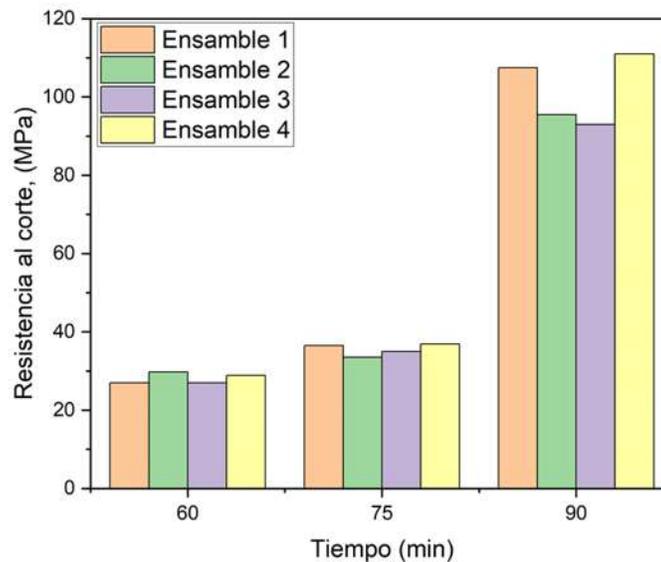


Figura 4.39 Representación gráfica de la resistencia al corte de las uniones TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni a los diferentes tiempos de trabajo.

El estudio revela que, trabajar con un gradiente de sólo 10 °C por encima de la temperatura de fusión de 1050 °C de la aleación de aporte (BNi-3), probablemente representa insuficiente aporte térmico para el proceso de unión, dado que se observa un cambio importante en los valores de resistencia de 28.1 MPa a 101.7 MPa, entre el menor y el mayor tiempo de exposición durante la unión. León y col. [34] realizaron la soldadura brazing del material compuesto Cu-Al₂O₃ a 10 °C, 60 °C y 110 °C por encima del punto de fusión de las lamillas de relleno Ag-Cu empleadas para un tiempo constante de unión de 30 min. Los resultados evidenciaron la conveniencia de usar la temperatura intermedia en el sistema para evitar

degradación y mejorar la resistencia. Doroudi y col. [75] unieron la superlación Inconel 625 utilizando, al igual que en este trabajo, una capa de BNi-3 de aporte. En ese caso, la formación de boruros de fase rica en Ni, Mo y Cr en la zona de solidificación atérmica del ensamble originó la fractura de las juntas. Así pues, la temperatura y tiempo de unión óptimos para originar difusión sin degradación y uniones fuertes cambia entre sistemas.

4.12.1 Caracterización microestructural de superficies fracturadas al corte

La Figura 4.40 muestra micrografías a 1000x magnificaciones de las contrapartes de fractura por ensayos al corte de los ensambles de unión TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni unidos a 1060 °C y tiempos de 60 min, 75 min y 90 min. Las imágenes de la izquierda corresponden a las superficies de fractura del compuesto, y las del lado derecho a la superficie de fractura del lado de la contraparte Cu-20Ni.

Una característica para las tres caras del compuesto es que, de las imágenes de electrones retrodispersados no se aprecia mayor contraste en las zonas interparticulares correspondientes a la fase interconectada de la matriz metálica (Figuras 4.40 a, c, e). Esto indica que la elevación de la matriz está debajo del plano superficial de las partículas de TiC, por lo que parte de la matriz en la superficie pudo pasar a la contraparte fracturada al aplicar la acción cortante. Por el contrario, las contrapartes (Figuras 4.40 b, d, f) muestran el contraste característico de las fases metálicas y las zonas más opacas corresponden a partículas de TiC que quedan adheridas en la región interfacial después del esfuerzo aplicado. Las imágenes indican que la fractura se lleva a cabo en la interfaz en la cara del compuesto, y que algunas de las partículas de refuerzo de la superficie quedan atrapadas en la contraparte de metal por la acción humectante del material de aporte durante la unión.

De las fracturas de la cara del compuesto también se aprecia que el tamaño de las partículas de TiC en su superficie es relativamente menor en aquella soldada al mayor tiempo de unión (Figura 4.42e). Como se describió previamente, Bober y col. [73] reportan que partículas de TiC que interaccionan con fase líquida NiBSi sufren descomposición por penetración del líquido en sus límites de grano, originando la formación de aglomerados de tamaño más fino. Este es el fenómeno que, aunado al mecanismo de solución-precipitación que forma carburo secundario, origina que el TiC sea de menor tamaño mientras más prolongado es

el tiempo de contacto con la solución líquida del material de aporte, como sucede en las superficies unidas para el tiempo de 90 min.

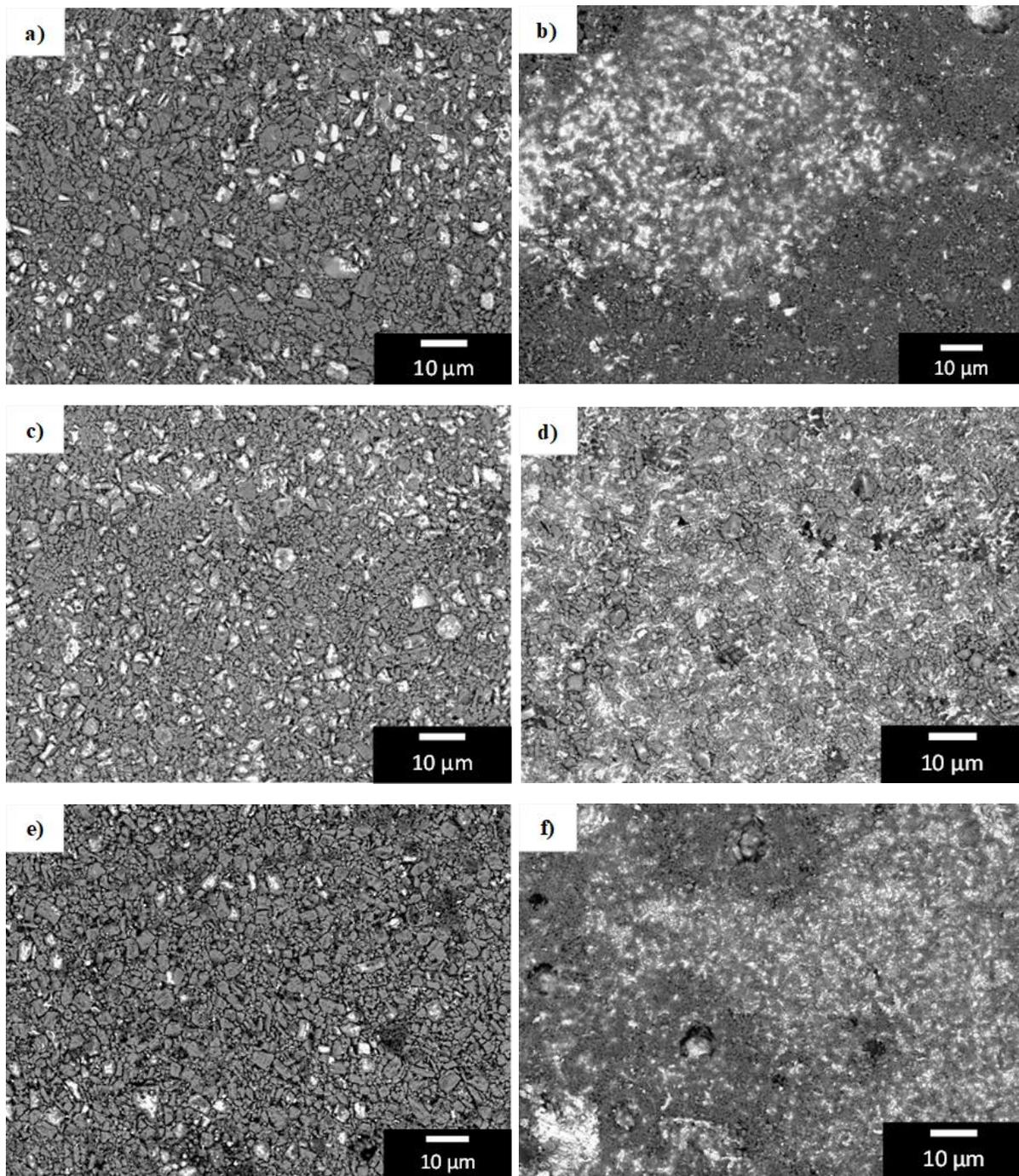


Figura 4.40 Uniones TiC/Cu20Ni//BNi-3//Cu20Ni sometidas a ensayo de resistencia al corte. 60 minutos a) compuesto b) matriz; 75 minutos c) compuesto d) matriz; 90 minutos e) compuesto f) matriz.

En las caras de fractura de las contrapartes de Cu-20Ni (Figura 4.40 b, d, f) se aprecia mayor propagación del material de aporte en la superficie de la muestra unida a 75 min que en la muestra de unión de 60 min. Esto es porque a mayor tiempo aumenta la capacidad de difusión de especies, promoviendo mayor homogeneidad en la composición de la intercara. Se distinguen las partículas de TiC adheridas que fueron desprendidas por el ensayo al corte. Es de observar nuevamente para la muestra de 90 min (Figura 4.40f) que, en la zona opaca correspondiente a las partículas de TiC adherido, existe acumulación de partículas de tamaño mucho más fino que el tamaño de refuerzo que originalmente se observaba del lado del compósito. Ésto motivo del mecanismo de desintegración de las partículas grandes en la solución líquida de aporte de composición NiBSi. La formación de los finos ocasiona que queden embebidos preferentemente en el material de aporte del lado de la contraparte metálica, causando debilitamiento en la intercara del lado del compósito, que es la zona donde ocurre la fractura de las muestras. En todos los casos la fractura ocurre en la misma zona, debido a la menor plasticidad y al tener una matriz no homogénea que restringe la disipación de esfuerzos. Sin embargo, la estructura descrita para el tiempo de 90 min de unión es la que da paso a la mayor resistencia al corte de los ensambles (101.7 MPa).

El difractograma de rayos-X de la Figura 4.41 muestra que las fases comunes presentes en ambas caras del material son TiC (PDF 00-002-1179), solución CuNi (PDF 00-047-1406) y solución NiBSi (PDF 01-071-2211), todos ellos constituyentes de los materiales base compósito TiC/Cu-20Ni, contraparte Cu-20Ni y aleación de aporte (BNi-3). No se encontraron fases diferentes en la superficie de fractura del material, sólo variación en las intensidades de las reflexiones para cada fase.

En la contraparte del compósito (Figura 4.41 a, c, e), los picos de mayor intensidad corresponden a TiC en los principales planos cristalográficos (111), (200) y (220), fase con parámetro de red 4.310 Å. Son claros también los picos de la matriz de aleación Cu-20Ni en el arreglo cristalino (FCC) identificado con planos principales (111), (200) y (220), con parámetro de red 3.593 Å. Bajo la misma escala de intensidad, se observa que para el menor tiempo de 60 min, es mayor la intensidad de los picos de NiBSi. Esto tiene relación con el hecho de que, a menor tiempo, menor fue la difusión al bulto del compósito de los componentes del material de aporte, quedando éstos en mayor proporción cerca de la superficie en comparación a las uniones con mayor tiempo de exposición. Del mismo modo, se observa que al mayor tiempo de unión

de 90 min, es mayor la intensidad de los picos de TiC, lo cual coincide con una mayor penetración por difusión hacia el bulto del compuesto de los elementos de B y Si en la laminilla de aporte, quedando más expuesto el refuerzo en la superficie. Además que, como se explicó con el análisis de las micrografías de falla, la superficie contiene TiC secundario y finos de TiC por los procesos de solución-precipitación y degradación de gruesos a finos, respectivamente, provocando mayor intensidad de picos a partir de la superficie. Los resultados confirman que la fractura sucede en la interfaz del lado del compuesto.

Del lado de la contraparte de Cu-20Ni es de esperar que aumente la intensidad de los componentes metálicos. Se aprecia que las principales reflexiones son para la solución Cu-Ni, pero también se observan reflexiones de la solución NiBSi como efecto de la difusión al cupón metálico, además de reflexiones de TiC por partículas que quedan adheridas en la contraparte cuando ocurre la fractura. Los tres difractogramas están graficados en la misma escala a efecto de comparar la evolución de fases para cada tiempo de unión en las caras de fractura. La más intensa manifestación de picos de NiBSi ocurre al tiempo de 60 min (Figura 4.41a), que es el menor tiempo de experimentación y donde la difusión de especies logró menor penetración al bulto del cupón contraparte. A tiempos mayores, menor fue la presencia de reflexiones de NiBSi en las muestras de fractura. El menor tiempo de unión es la condición de menor resistencia, con resistencia al corte de sólo 28.1 MPa, por lo que se concluye que la difusión fue insuficiente por el corto tiempo de unión, lo que provocó alta concentración de Si y B en la superficie, degradando la resistencia en el punto de unión.

Al aumentar el tiempo de unión a 75 min, el mayor cambio es la disminución de las reflexiones de la solución NiBSi en la superficie de fractura (Figura 4.43d), producto de mayor penetración de Si y B en ambas contrapartes al incrementar el tiempo para la difusión. No obstante, la resistencia aumenta sólo a 35.4 MPa. Se siguen observando reflexiones de TiC de partículas adheridas en la zona de fractura. Al incrementar el tiempo de unión al máximo de 90 min, la superficie de fractura en la contraparte metálica tiene mayor contenido de TiC. De los análisis por EDS se concluía mayor formación de TiC secundario y mayor formación de finos de TiC por los mecanismos de solución-precipitación y degradación de partículas gruesas para formar finos de TiC. A esta condición se obtuvo la máxima resistencia al corte de 101.7 MPa. No solamente la mayor difusión de especies lleva a una estructura más resistente, sino que

aparentemente la presencia de las partículas más finas de TiC en la interfaz aumenta la resistencia.

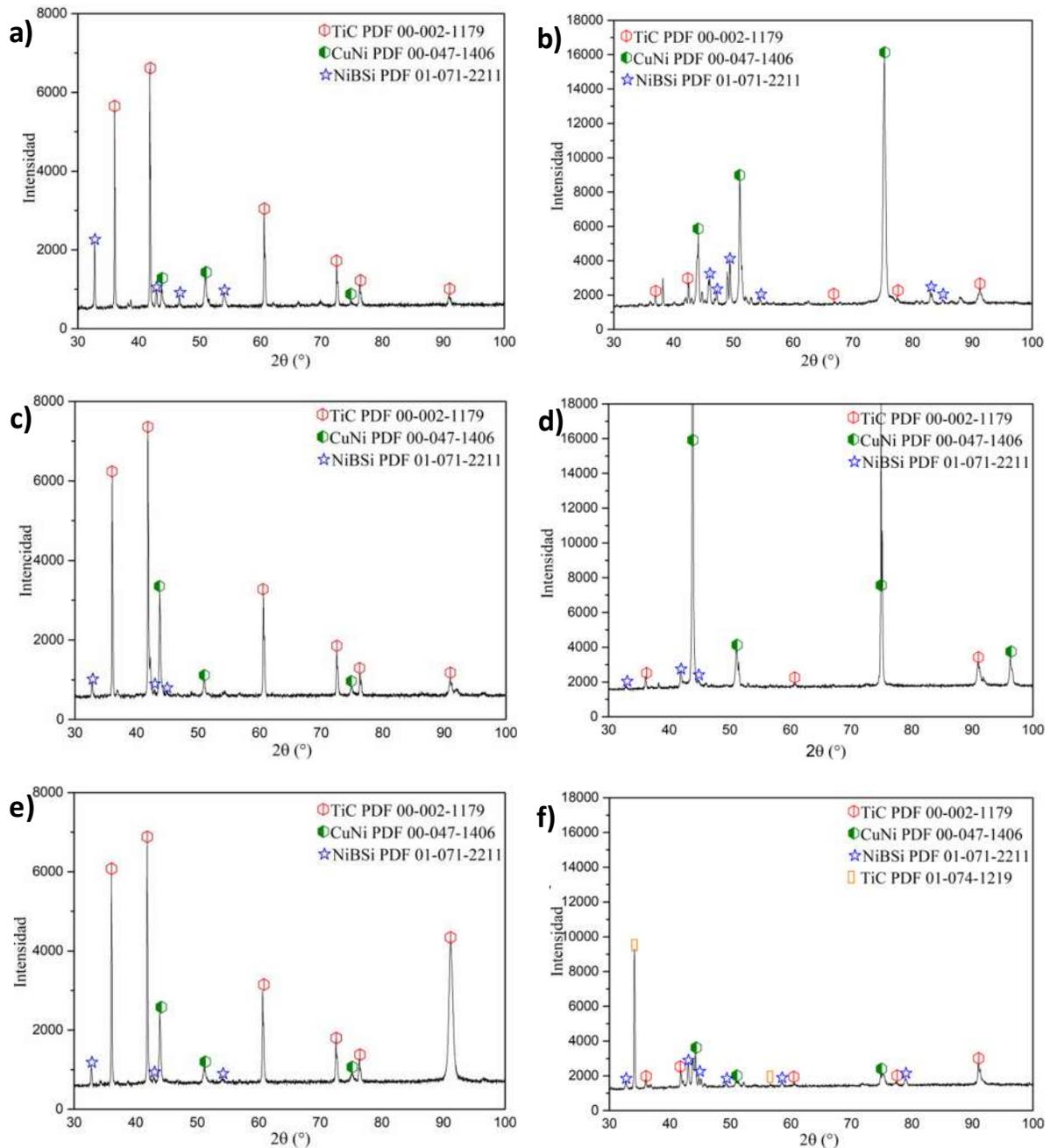


Figura 4.41 Perfiles de rayos-X de las superficies de fractura a diferente tiempo de unión. Las imágenes de la izquierda son las superficies en la contraparte de compuesto, y las de la derecha en la contraparte Cu-20Ni. a) y b) 60 min; c) y d) 75 min; e) y f) 90 min.

Las Figuras 4.42 y 4.43 muestran mapeos de distribución de los elementos C, Ti, Cu, Ni y Si en las superficies de fractura del lado del compuesto TiC/Cu-20Ni y de la contraparte de Cu-20Ni, respectivamente, al tiempo máximo de 90 min de unión. En la superficie del lado del compuesto (Figura 4.42) es clara la presencia de Ti y C como elementos del refuerzo, pero también se observa una zona enriquecida en Ni y Si, que indicara una dispersión no homogénea del silicio, y que esa estructura coincide con la cara de fractura. La distribución de Si en la cara de fractura de la contraparte Cu-20Ni resulta más homogénea (Figura 4.43). Es de destacar la cantidad de C y Ti disperso en la superficie, asociado a las partículas finas de TiC adheridas en el punto de fractura. También se aprecia que no es homogénea la aparición de Cu y Ni en la aleación, como de origen lo tenía la aleación matriz Cu-20Ni (ver Figura 4.5). Se observa en la contraparte solución Cu-Ni, pero por la distribución elemental, hay zonas entrelazadas ricas en Ni y zonas ricas en Cu.

Del conjunto del estudio microestructural de los ensambles TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni sometidos a ensayos al corte, resulta que la resistencia al corte incrementa conforme aumenta el tiempo de la unión, a consecuencia de mayor difusión de las especies del material de aporte en ambas contrapartes, y que la formación de TiC fino ayuda a fortalecer la resistencia en la unión, manifestando fractura en la interfaz del lado de la cara del compuesto. A menor tiempo, con menor difusión, se tiene una interfaz menos homogénea, donde las partículas de refuerzo expuestas en la intercara, en regiones de menor plasticidad, restringen la capacidad de disipar esfuerzos promoviendo menor resistencia de unión.

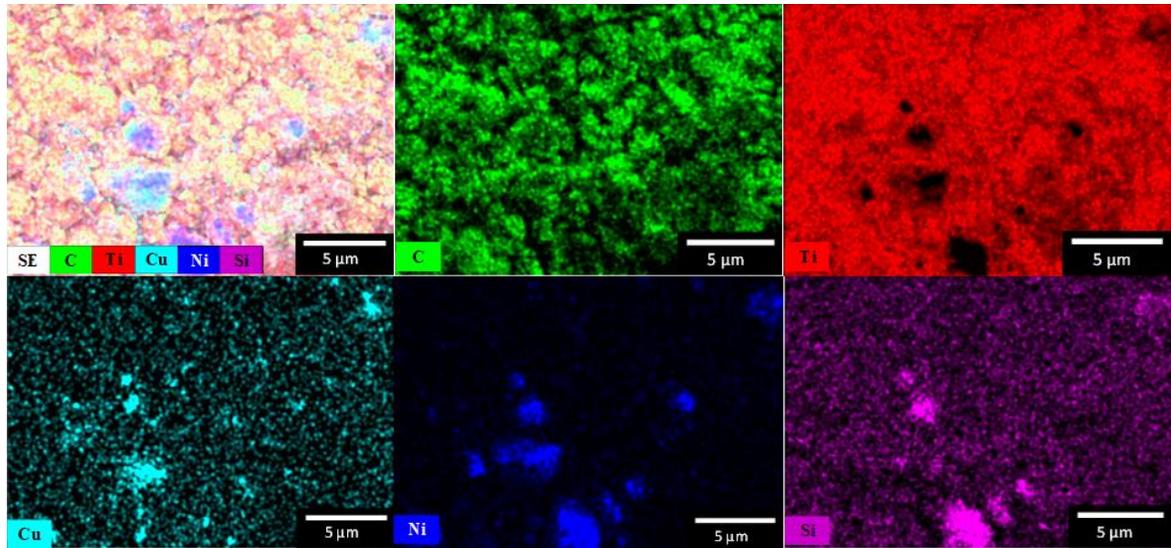


Figura 4.42 Mapeo químico elemental en superficie de fractura del lado del compuesto TiC/Cu-20Ni, en unión a 90 min.

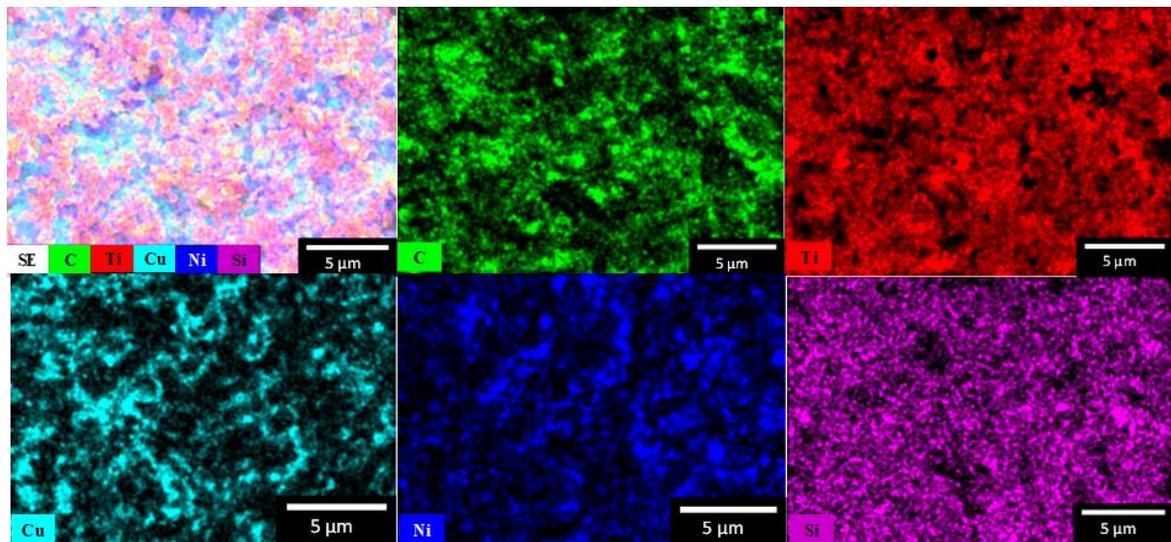


Figura 4.43 Mapeo químico elemental en superficie de fractura del lado de la contraparte Cu-20Ni, en unión a 90 min.

5 CAPITULO V. CONCLUSIONES

- Se obtuvo la aleación binaria Cu-20Ni por una técnica de fundición al vacío de cobre y níquel grado electrolítico, donde se identificó al sistema isomorfo de solubilidad total.
- La compactación uniaxial en seco de partículas de TiC a 45 MPa de presión permitió preformas porosas con 40 % de porosidad abierta e interconectada. La sinterización parcial de las preformas verdes a 1250 °C durante 1 hora fortaleció el cuerpo poroso por adhesión interparticular, originando barras rígidas que permitieron el paso del líquido metálico durante la etapa de infiltración del compuesto.
- Se fabricó exitosamente el compuesto TiC/Cu-20Ni con 60 % en volumen de refuerzo por infiltración capilar a temperatura de 1330 °C por 30 min. El compuesto tiene características isotrópicas por la distribución homogénea de la fase cerámica (TiC) embebida en una matriz continua de Cu-20Ni. La caracterización microestructural reveló interfaces limpias, libres de productos de reacción y una porosidad residual baja de 1.54 %, lo que condujo a materiales 28.5 % más ligeros que la matriz, con densidad final de 6.36 g/cm³.
- El refuerzo cerámico incrementó el módulo elástico del compuesto a 261 GPa, comparado con 135 GPa de la aleación Cu-20Ni sin reforzar, además de promover el incremento de dureza a 515.7 HV, merced a sus características intrínsecas de partículas duras y rígidas, que además actúan como barreras al movimiento de dislocaciones y al deslizamiento del límite de grano en la matriz.
- El coeficiente de dilatación térmica de la aleación Cu-20Ni se redujo en 39.1 % para lograr un coeficiente de $11.40 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en el compuesto debido a la mayor estabilidad térmica del refuerzo de TiC que restringe la dilatación del material en bulto. Además de la buena estabilidad térmica dimensional, a pesar del alto volumen de refuerzo cerámico, el compuesto tiene aproximadamente la misma conductividad térmica que la matriz sin reforzar a temperatura ambiente. A la temperatura de 700 °C, típica de aplicación de

aleaciones cuproníquel, la conductividad del compuesto fue 67.6 W/mK, solamente 23 % menos que la conductividad térmica de la aleación sin refuerzo.

- El ensayo al corte por micropunzado de muestra pequeña resultó efectivo para determinar de forma indirecta la resistencia a la tracción de la aleación matriz Cu-20Ni y del compuesto TiC/Cu-20Ni. La resistencia de la aleación fue de 213 MPa y de 376 MPa para el compuesto, lo que significa un aumento de 76.6 %. La fractura de la aleación Cu-20Ni es típica de un material por efecto de deformación plástica, mientras que el modo de fractura del compuesto fue del tipo dúctil-frágil.
- Se logró la unión brazing de ensambles TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni a la temperatura de 1060 °C y tiempos de 60 min, 75 min y 90 min. El valor máximo de resistencia al corte del ensamble se obtuvo para la unión efectuada por 90 min, con una resistencia de 101.7 MPa. La buena mojabilidad del sistema y afinidad química con la aleación de aporte permitió uniones continuas, observando la formación de TiC secundario por un fenómeno de solución-precipitación y refinamiento del tamaño del TiC en la interfaz por degradación de las partículas primarias en contacto con el aporte de NiBSi líquido. El tiempo de unión permitió mayor difusión de especies del material de aporte, incrementando con ello la resistencia, con fractura siempre en la interfaz del lado de la cara del compuesto.

5.1 Cumplimiento de las metas científicas

- Se cumplió la meta de obtener compósitos con porosidad residual menor al 3 % vol., logrado compósitos TiC/Cu-20Ni con porosidad residual de 1.54 % vol. La condición de alta estabilidad dimensional también fue cubierta, medida a través de la dilatación térmica con una reducción del coeficiente de expansión térmico del 39.1 % respecto del metal matriz. Como se esperaba, la reducción fue posible por la restricción de la expansión volumétrica de la matriz por la distribución homogénea de las partículas cerámicas.
- Se cumplió la meta de incrementar la relación resistencia estructural-peso de la aleación en más de 25%. Primeramente, se obtuvo un incremento de la resistencia a la tracción de la aleación sin reforzar Cu-20Ni de 76.6 %, al pasar de 213.5 MPa a 376.9 MPa para el compósito TiC/Cu-20Ni, como resultado de la adición del 60 % vol. de TiC y una buena adhesión metal-cerámico. Entonces, puesto que las densidades de la aleación y el compósito son 8.77 g/cm^3 y 6.36 g/cm^3 , respectivamente, la propiedad específica resistencia/peso específico fue de $24.3 \text{ MPa}/(\text{g/cm}^3)$ para la aleación y $59.3 \text{ MPa}/(\text{g/cm}^3)$ para el compósito, lo que representa un incremento de 144% para la aleación reforzada, muy por encima del 25 % esperado.
- La meta de resistencia al corte de las uniones disimiles fue cumplida en las mejores condiciones de unión del sistema. La resistencia al corte del ensamble TiC/Cu-20Ni //BNi-3// Cu-20Ni al tiempo de unión de 90 min fue de 101.7 MPa, lo que supera al mínimo propuesto de 50 MPa. No obstante, a los tiempos de unión de 60 min y 75 min, la resistencia no supero la resistencia mínima. Estas diferencias se explican en función del mecanismo de unión de la laminilla de aporte con la superficie del compósito, pues la fractura ocurrió preferentemente en la interfaz de unión aporte-compósito.

5.2 Trabajo a futuro

- Debido a la gran variación de resistencia de unión disímil a los tiempos estudiados, convendría estudiar un mayor tiempo de unión para investigar un posible incremento de resistencia por procesos difusivos.
- La temperatura de unión se mantuvo constante. Este es un parámetro que también puede modificarse, particularmente incrementar dentro del rango de operación recomendable para la aleación de aporte, en busca de maximizar la resistencia de las uniones.
- Los ensambles, como cualquier parte de un componente, están expuestos a condiciones ambientales diversas en funcionamiento. Esto sugiere análisis de la corrosión de las uniones expuestas a diferentes medios electrolíticos, así como el posible cambio del grado de unión al someterlas a ciclos de temperatura.
- En la propuesta de efectuar diferentes uniones que ofrezcan ventaja de las propiedades que ofrece el material compuesto TiC/Cu-20Ni, resulta conveniente estudiar la unión disímil con contrapartes de otros materiales, como pueden ser níquel o cobre puros, aleaciones de estos, súper aleaciones base níquel, o incluso al mismo compuesto. Siempre con un minucioso estudio interfacial de los fenómenos difusivos.

6 REFERENCIAS

- [1] Pramanik S, Cherusseri J, Baban N S, Sowntharya L, Kar K K. *Metal Matrix Composites: Theory, Techniques, and Applications, in Composite Materials*. Springer. Berlin. 369-411. 2017.
- [2] Chawla N, Chawla K K. *Metal Matrix Composites*. USA. Editorial Springer. 2006.
- [3] ASM METALS HANDBOOK. *Properties and selection: Nonferrous alloys and special purpose materials*. Volume 2, ASM International. 1992.
- [4] Erauskin J L, Sargyan A, Arana J L. *Síntesis autopropagada a alta temperatura (SHS) del masteralloy Fe (TiMo) C utilizando ferroaleaciones*. **Revista de Metalurgia**. 45(3), 174-180 2009.
- [5] Hernández J G, Beltrán F J E. *Materiales súper duros*. **Revista Ciencia**. 500 (250), 2003.
- [6] Yang Y, Lu H, Yu C, Chen J M. *First-principles calculations of mechanical properties of TiC and TiN*. **Journal of Alloys and Compounds**. 485(1-2), 542-547. 2009.
- [7] Akhtar F. *Microstructure evolution and wear properties of in situ synthesized TiB₂ and TiC reinforced steel matrix composites*. **Journal of Alloys and Compounds**, 459(1-2), 491-497. 2008.
- [8] Barret H, Massalski N. *Structure of Metals*. 1ra ed. EE. UU. McGraw-Hill Series. 1978
- [9] Callister W D, Rethwish D G. **Materials Science and Engineering**. Wiley. 9 th ed. EE. UU. 302-312. 2014.
- [10] Sarac U, Öksüzoğlu R M, Baykul M C. *Deposition potential dependence of composition, microstructure, and surface morphology of electrodeposited Ni–Cu alloy films*. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 23(12), 2110-2116. 2012.
- [11] Kear G, Barker B D, Stokes K, Walsh F C. *Electrochemical corrosion behaviour of 90-10 Cu-Ni Alloy in chloride-based electrolytes*. **Journal of Applied Electrochemistry**. 34 (7), 659-669. 2004.

- [12] Yuan M, Sun, L, Lu X, W Jiang P, Bao, X H. *Enhancing the thermoelectric performance of Cu–Ni alloys by introducing carbon nanotubes*. **Materials Today Physics**. (16) 100311. 2021.
- [13] Li X C, Stampfl J, Prinz F B. *Mechanical and thermal expansion behavior of laser deposited metal matrix composites of Invar and TiC*. **Materials Science and Engineering: A**. 282(1-2), 86-90. 2000.
- [14] Fernández P, Martínez H V, Valencia M, Cruz J. *Aplicaciones de los materiales compuestos de matriz metálica en el sector eléctrico y electrónico*. **DYNA: Revista de la Facultad de Minas Colombia**. 73(149), 131-140. 2006.
- [15] Zhang L, Qu X H, He X B, Duan BH, Ren S B, Qin ML. *SiCp/Cu composites prepared by pressureless infiltration of copper into porous SiC preforms*. **Powder Metallurgy**. 51(1), 53-58. 2008.
- [16] Contreras A, Leon C A, Drew R A L, Bedolla E. *Wettability and spreading kinetics of Al and Mg on TiC*. **Scripta Materialia**. 48(12), 1625-1630, 2003.
- [17] Aguilar Martínez J A, Hernández M B. *La infiltración no asistida como una técnica de procesamiento de compósitos Al-Mg-Si/SiC*. **Revista Mexicana de Física**. 54(5), 336-340. 2008.
- [18] Oh S Y, Cornie J A, Russell K C. *Wetting of ceramic particulates with liquid aluminum alloys: Part I. Experimental techniques*. **Metallurgical Transactions A**. 20 (3), 527–532. 1989.
- [19] Zhang Q, Ma X, Wu G. *Interfacial microstructure of SiCp/Al composite produced by the pressureless infiltration technique*. **Ceramics International**. 39 (5), 4893-4897. 2013.
- [20] Pascual M J, Pascual L, Duran A. *Vidrios y vitrocerámicos para soldadura: usos tradicionales y nuevas áreas de aplicación*. [en línea]. Disponible en < <http://hdl.handle.net/10261/49932> > [Consultado 29 Marzo 2020].
- [21] Contreras A, Bedolla E. *Fabricación y caracterización de materiales compuestos de matriz metálica Al-Cu y Al-Mg reforzados con partículas de TiC*. **Revista Mexicana de Física**. 50(5), 495-500. 2004.
- [22] Contreras A. *Wetting of TiC by Al–Cu alloys and interfacial characterization*. **Journal of Colloid and Interface Science**. 311(1), 159-170. 2007.

- [23] Zulfia A, Hand R J. *The production of Al-Mg alloy/SiC metal matrix composites by pressureless infiltration*. **Journal of Materials Science**. 37(5), 955-961. (2002).
- [24] Plucknett K P, Becher P F, Subramanian R. *Melt-infiltration processing of TiC/Ni 3 Al composites*. **Journal of Materials Research**. 12(10), 2515-2517. 1997.
- [25] Bedolla E, Lemus Ruiz J, Contreras A. *Synthesis and characterization of Mg-AZ91/AlN composites*. **Materials & Design**. 38, 91-98. 2012.
- [26] Dong Y, Zhang R, He X, Ye Z, Qu X. *Fabrication and infiltration kinetics analysis of Ti-coated diamond/copper composites with near-net-shape by pressureless infiltration*. **Materials Science and Engineering: B**. 177(17), 1524-1530. 2012.
- [27] Lee K B, Slim H S, Kwon H. *Reaction products of Al/TiC composites fabricated by the pressureless infiltration technique*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 36(9). 2517-2527. 2005.
- [28] Oh N R, Lee S K, Hwang K C, Hong H U. *Characterization of microstructure and tensile fracture behavior in a novel infiltrated TiC-steel composite*. **Scripta Materialia**. 112, 123-127. 2016.
- [29] León Patiño C A, Braulio-Sánchez M, Aguilar Reyes E A, Bedolla Becerril E, Bedolla Jacuinde, A. *Dry sliding wear behavior of infiltrated particulate reinforced Ni/TiC composites*. **Wear**. 426, 989-995. 2019.
- [30] León Patiño C A, Miranda López A, Aguilar Reyes E A, Rodríguez Ortiz G. *Wear behavior of hybrid Cu/TiC-Gr infiltrated composites*. [En línea]. Disponible en: <10.7449/2019mst/2019/mst_2019_1166_1175> [Consultado 27 Abril 2020].
- [31] Téllez Villaseñor M A, León Patiño C A, Martínez R G, Aguilar Reyes E A. *Effect of nickel content in the corrosion process of TiC/Cu-Ni composites immersed in synthetic seawater*. **MRS Advances**, 4(63), 3475-3484. 2019.
- [32] Roberts P. *Industrial Brazing Practice*. Second ed. Crc Press. 2013.
- [33] Salvo M, Casalegno V, Rizzo S, Smeacetto F, Ferraris M, Merola M. *One-step brazing process to join CFC composites to copper and copper alloy*. **Journal of Nuclear Materials**. 374(1-2), 69-74. 2008.
- [34] León Patiño C A, Aguilar Reyes E A, Braulio Sánchez M, Rodríguez Ortiz G, Bedolla Becerril, E. *Microstructure and shear strength of sintered Cu-Al₂O₃ composite joined to*

- Cu using Ag–Cu and Cu–Zn filler alloys. Materials & Design (1980-2015)*. 54, 845-853. 2014.
- [35] Chang S Y, Hung Y T, Chuang T H. *Joining alumina to Inconel 600 and UMC0-50 superalloys using an Sn10Ag4Ti active filler metal. Journal of Materials Engineering and Performance*. 12(2), 123-127. 2003.
- [36] Zhang L X, Feng J C, He P. *Brazing temperature and time effects on the mechanical properties of TiC cermet/Ag–Cu–Zn/steel joints. Materials Science and Engineering: A*. 428(1-2), 24-33. 2006.
- [37] Cabrera De La Cruz D, Patiño C A L, Galván Martínez R. *Análisis de la corrosión de uniones por soldadura fuerte de compósitos matriz cobre. Matéria (Rio de Janeiro)*. 23(2) ISSN 1517-7076. 2018.
- [38] Kaczmar J W, Pietrzak K, Włosiński W. *The production and application of metal matrix composite materials. Journal of Materials Processing Technology*. 106(1-3), 58-67. 2000.
- [39] Robert W. Messler, *Integral Mechanical attachment*, B.H. Elsevier, First Edition, 2006.
- [40] A Rabinkin. *Brazing with (NiCoCr)–B–Si amorphous brazing filler metals: alloys, processing, joint structure, properties, applications. Metglas Inc*. 2004.
- [41] A D Jamaloei, A Khorram, A Jafari. *Characterization of microstructure and mechanical properties of dissimilar TLP bonding between IN718/IN600 with BNi-2 interlayer. Journal of Manufacturing Processes*, 29, 447-457. 2017.
- [42] Y Ye, G Zou, W Long, H Bai, A Wu, L Liu, Y Zhou. *TLP repaired IN738LC superalloy with uneven surface defect gap width after post heat treatment: Microstructure and mechanical properties. Journal of Alloys and Compounds*, 748, 26-35. 2018.
- [43] J Asadi, S A Sajjadi, H Omidvar. *Creep properties of Ni-based superalloy GTD-111 joints produced by transient liquid phase method using BNi-3 filler. Journal of Manufacturing Processes*, 58, 1103-1114. 2020.
- [44] Manzano Rodríguez A L. *Evaluación de la resistencia mecánica a la tracción de un compósito TiB2/Al-4%Cu tratado térmicamente a través de la técnica small punch de micropunzado en probeta miniatura*. Tesis de Maestría. Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana, México, 2019.

- [45] León Patiño C A, Drew R A L. *Small punch testing for assessing the tensile strength of gradient Al/Ni–SiC composites*. **Materials Letters**. 56(5), 812-816. 2002.
- [46] Hemker K J, Last H. *Microsample tensile testing of LIGA nickel for MEMS applications*. **Materials Science and Engineering**. 319, 882-886. 2001.
- [47] ASM HANDBOOK, *Properties and Selection Iron, Steels, and High Performance Alloys*. Vol. 1, ASM International. 1990.
- [48] Doherty R D, Feest E A, Holm K. *Dendritic solidification of Cu-Ni alloys: Part I. Initial growth of dendrite structure*. **Metallurgical Transactions**, 4(1), 115-124. 1973.
- [49] Rodrigues, A V. *Correlações entre microestruturas de solidificação e resistências mecânica e à corrosão de ligas Al-Cu-Ni*. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. Brasil 2017.
- [50] Ma K, Zhao Y, Xu X. Hou H. *Microstructure evolution mechanisms of undercooled Ni₈₀Cu₂₀ alloys*. **International Journal of Materials Research**, 109(8), 716–722. 2018.
- [51] UPV. Influencia de la velocidad de enfriamiento en la solidificación de una aleación con solubilidad total en estado sólido. [en línea]. Disponible en: < <https://www.upv.es/materiales.html> > [Consultado 17 de Julio 2021].
- [52] Qian Q, Yan Liu A, Hui Zhang A, Jing Zhao A, Zhengren H. *The adjustment of microstructure and properties of TiC/NiCr composites by Mo addition applied for intermediate-temperature solid oxide fuel cell interconnects*. **Journal of Alloys and Compounds**. 678, 375-382. 2016.
- [53] Braulio Sánchez M. *Soldadura fuerte del compuesto TiC/Ni a la superaleación Inconel 600*. Tesis de Maestría. Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana, México, 2012.
- [54] Gonzalez Esquivel RJ, Leon Patiño C A, Galvan Martinez, R, Aguilar Reyes E A. *Electrochemical Evaluation of a Discontinuously Reinforced TiC/Ni-20Cr Composite*. **MRS Advances**. 4(63), 3495-3503. 2019.

- [55] Téllez-Villaseñor M A, León-Patiño C A, Aguilar-Reyes E A, Bedolla-Jacuinde A. *Effect of load and sliding velocity on the wear behaviour of infiltrated TiC/Cu–Ni composites*. **Wear**. 203667. 2021.
- [56] Qi Q, Liu Y, Huang Z. *Promising metal matrix composites (TiC/Ni–Cr) for intermediate-temperature solid oxide fuel cell (SOFC) interconnect applications*. **Scripta Materialia**. 109, 56-60. 2015.
- [57] Durán Olvera J M, Orozco Cruz R, Galván Martínez R, León C A, Contreras A. *Characterization of TiC/Ni composite immersed in synthetic seawater*. **MRS Advances**, 2(50), 2865-2873. 2017.
- [58] Roudini G, Tavangar R, Weber L, Mortensen A. *Influence of reinforcement contiguity on the thermal expansion of alumina particle reinforced aluminium composites*. **International journal of materials research**. 101(9), 1113-1120. 2010.
- [59] Tian J, Shobu K. *Hot-pressed AlN-Cu metal matrix composites and their thermal properties*. **Journal of materials science**. 39(4), 1309-1313. 2004.
- [60] Xie, Z, Guo H, Zhang Z, Zhang X. *Thermal expansion behaviour and dimensional stability of Diamond/Cu composites with different diamond content*. **Journal of Alloys and Compounds**, 797, 122-130. 2019.
- [61] Chee C Y, Azida A. *Preparation and Characterization of Copper/Copper Coated Silicon Carbide Composites*. **International Journal of Precision Engineering Manufacturing**. 15(6), 1215-21, 2014.
- [62] Terry M. *Thermal Conductivity: theory, properties, and applications*. First ed. USA. Springer. 2004.
- [63] Eser E, Koc H. *Investigations of temperature dependences of electrical resistivity and specific heat capacity of metals*. **Physica B: Physics of Condensed Matter**. Elsevier; 492, 7-10, 2016.
- [64] Yeh C T, Tuan W H. *Pre-oxidation of AlN substrates for subsequent metallization*. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**. 26(8), 5910-5916. 2015.

- [65] Cho H J, Yan D, Tam J, Erb U. *Effects of diamond particle size on the formation of copper matrix and the thermal transport properties in electrodeposited copper-diamond composite materials*. **Journal of Alloys and Compounds**. 791, 1128-1137. 2019.
- [66] León Patiño C A, González Esquivel R J, Aguilar Reyes E A. *Thermophysical properties of Ni–20Cr metal matrix reinforced with TiC ceramic particles*. **MRS Advances**. 2021.
- [67] Arana J L, González J J. *Mecanica de fractura*. End. Universidad del país Vasco. España. 149-158. 2002.
- [68] Kurita, H, Sakayanagi K, Kikuchi S, Yodoshi N, Gourdet S, Narita F. *Crack initiation behavior of titanium boride whisker reinforced titanium matrix composites during small punch testing*. **Material Design & Processing Communications**. 1(4), 80. 2019.
- [69] Lloyd D J. *Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites*. **International materials reviews**. 39(1), 1-23. 1994.
- [70] León-Patiño C A, Braulio Sánchez M, Aguilar Reyes E A, Bedolla Becerril E. *Microstructure, mechanical and thermal properties of Ni matrix composites reinforced with high-volume TiC*. **Journal of Alloys and Compounds**. 792, 1102-1111. 2019.
- [71] Qi Q, Liu Y, Zhang H, Zhao J, Gai L, Huang Z. *The TiC/Ni–Cr Composites with Low Thermal Expansion and Electrical Resistivity Applied for IT-SOFC Interconnects*. **Advanced Engineering Materials**, 18(8), 1504-1510. 2016.
- [72] Kima Y H, Kwun S I. *Changes in Mechanical Properties of the Wide-gap Region Brazed with Various Brazing Temperatures and Times*. **Materials Science Forum** 486-487, 113-116. 2005.
- [73] Bober M, Jacek S, Hong L. *Comparative analysis of the phase interaction in plasma surfaced NiBSi overlays with IVB and VIB transition metal carbides*. **Materials** 14.21, 6617. 2021.
- [74] Subas I M. *The investigation of sintering temperature and Ni interlayer effects on diffusion bonding in inserted metal injection molding*. **Journal of Manufacturing Processes**. 58, 706–711. 2020.

[75]Doroudi A, Dastgheib A, Omidvar H. *The bonding temperature effect of the diffusion brazing Inconel 625 superalloy on the microstructure changes, corrosion resistance, and mechanical properties.* **Journal of Manufacturing Processes**, 53, 213-222. 2020.