



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

**UNIÓN POR INDUCCIÓN MAGNÉTICA DE LOS ACEROS
INOXIDABLES AISI 304-316L MEDIANTE CINTA METÁLICA
VÍTREA DE COMPOSICIÓN Fe/Ni-Cr-P-B.**

TESIS

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

PRESENTA

Víctor Hugo Verduzco Aguilar

ASESOR

Dr. Jorge Alejandro Verduzco Martínez

MORELIA, MICH., FEBRERO DE 2011

ÍNDICE

ÍNDICE	i
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABLAS	viii
LISTA DE VARIABLES	ix
RESUMEN	xi
OBJETIVOS	xiii
HIPÓTESIS	xiv
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II: ANTECEDENTES	3
2.1 Materiales Amorfos	3
2.2 Vidrios Metálicos	4
2.2.1 Desarrollo histórico	4
2.2.2 Procesos para obtener cintas metálicas amorfas	5
2.2.3 Resistencia a la corrosión	6
2.2.4 Aplicaciones potenciales	9
2.2.5 Cintas metálicas vítreas utilizadas como elementos de unión	10
2.3 Aceros Inoxidables	12
2.3.1 Aceros inoxidables austeníticos	14
2.3.2 Aceros inoxidables ferríticos	17
2.3.3 Aceros inoxidables martensíticos	17
2.4. Procesos de Unión	18
2.4.1 Unión por difusión en estado sólido	21
2.4.1.1 Formación de la unión por difusión en estado sólido	24

2.4.2 Unión por difusión en fase líquida transitoria (TPL)	29
2.4.2.1 Formación de la unión en los procesos de difusión en TLP	30
2.5 Corrosión	34
2.5.1 Polarización	36
2.5.2 Pasividad	41
2.5.3 Técnicas electroquímicas	43
2.5.4 Tipos de corrosión	44
2.5.4.1 Corrosión por picaduras	45
 CAPITULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL	 48
3.1 Materiales de Inicio	49
3.2 Caracterización de los Materiales de Inicio	49
3.2.1 Microscopía óptica	50
3.2.2 Análisis térmico diferencial	51
3.2.3 Difracción de rayos X	52
3.2.4 Microanálisis químico	52
3.3 Procedimiento de unión	52
3.4 Caracterización de las uniones	56
3.5 Pruebas de corrosión	57
 CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	 60
4.1 Caracterización de los Materiales de Inicio	60
4.2 Uniones de Acero Inoxidable AISI 304 / Cinta Metálica/ AISI 316L	64
4.2.1 Caracterización interfacial de la unión a 960°C	65
4.2.1.1 Microanálisis químico puntual	67
4.2.1.2 Difusión de elemento de unión a través de la interfase	71
4.2.2 Caracterización interfacial de la unión a 1000°C	76
4.2.2.1 Microanálisis químico puntual	80
4.2.2.2 Difusión de elemento de unión a través de la interfase	83

4.3 Pruebas de Corrosión	88
4.3.1 Comportamiento electroquímico de las muestras unidas a 960°C	88
4.3.2 Comportamiento electroquímico de las muestras unidas a 1000°C	96
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES	103
CAPITULO VI: TRABAJO FUTURO	105
REFERENCIAS	106

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO I.

Figura 1.1 Esquema de una máquina de diesel moderna equipada con unidades que limpian los gases de salida y aumentan la eficiencia del motor [9].

CAPITULO II.

Figura 2.1 Diagrama de Rayos X: (a) de un sólido cristalino; (b) de un sólido amorfo [18].

Figura 2.2 Proceso a) "Chill block melt spinning" (CBMS) y b) Colada por flujo plano "PFC" [26].

Figura 2.3 Cambios en el promedio de la velocidad de corrosión de aleaciones amorfas Fe-M-metaloide en 1 N HCl a 30°C en función del elemento aleante M. También se muestran las velocidades de corrosión de varias aleaciones cristalinas para comparación [29].

Figura 2.4 Tipos de acero inoxidable de acuerdo con el contenido de Cr-Ni [50].

Figura 2.5 Solubilidad sólida del carbono en una aleación Fe-18%Cr-8%Ni, para aceros con contenidos de (a) 0.03-0.7% C y (b) debajo de 0.03% C [54].

Figura 2.6 Espectro de algunos de los procesos de unión más importantes [56].

Figura 2.7 La unión por difusión induce crecimiento en el área de contacto de dos superficies microscópicamente rugosas y onduladas: a) contacto inicial, b), c) y d) crecimiento progresivo debido al flujo plástico y la difusión [62].

Figura 2.8 Etapas de crecimiento en el área de contacto entre las asperezas, mostrando la formación de un cuello que posteriormente crece para crear huecos esféricos aislados [56].

Figura 2.9 Mecanismos de transporte masa que involucran el crecimiento de las áreas unidas: A-deformación plástica instantánea, B-deformación plástica bajo deformación constante, C-difusión volumétrica, D-difusión superficial, E-difusión volumétrica desde una interface, F-difusión a lo largo de una interface [56].

Figura 2.10 Etapas en la unión por fase líquida transitoria de los materiales base B usando una intercapa A: (a) formación de una junta líquida; (b) engrosamiento de la junta debido al ingreso del metal B; (c) adelgazamiento debido a la solidificación isotérmica; (d) homogeneización del sistema completamente sólido [56].

Figura 2.11 Diagrama de fase binario del sistema A-B [56].

Figura 2.12 (a) Disolución del metal base y homogenización de la fase líquida, (b) inicio de la solidificación isotérmica en la unión por difusión en TLP. Las flechas muestran la dirección de movimiento de la interfase sólido/líquido [70].

Figura 2.13 Celda de corrosión del hierro en un medio ácido [75].

Figura 2.14 Representación esquemática de la curva de polarización [79].

Figura 2.15 Esquema simplificado de la evolución de hidrógeno controlado por: a) Polarización por activación, etapas que suceden en la interfase metal-solución. b) Polarización por concentración, la reacción catódica se vuelve más lenta ante la escases de iones en la cercanía de la interfase metal-solución.

Figura 2.16 Curva de polarización anódica. Dependiendo del nivel de corriente que se introduce, natural o arbitrario, la curva puede tomar alguna de las formas que se indican [80].

Figura 2.17 Montaje de un circuito potencioestático con tres electrodos [78].

Figura 2.18 Influencia del picado sobre la curva de polarización anódica de metales con películas pasivas. Para que se presente la corrosión por picaduras es necesario que estas sean de tal grado que rompan la película pasiva [80].

Figura 2.19 Representación del mecanismo de corrosión y crecimiento de una picadura. El caso más frecuente es la formación de picaduras sobre superficies metálicas horizontales debajo de películas o materiales acumulados [80].

CAPITULO III.

Figura 3.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental.

Figura 3.2 Analizador térmico diferencial modelo SDT Q600.

Figura 3.3 Muestras de acero inoxidable austenítico AISI 304 y AISI 316L cortadas y preparas superficialmente en la cara donde se realizara la unión de los materiales.

Figura 3.4 Cinta metálica amorfa $Fe_{60}Ni_{12}Cr_8P_{13}B_7$ utilizada como material de unión o intercapa.

Figura 3.5 Dado de grafito donde se puede observar el arreglo tipo sándwich de las muestras a unir.

Figura 3.6 Esquema del equipo de inducción con cámara tubular empleado en los experimentos de unión.

Figura 3.7 Perfiles de temperatura-tiempo usados en ciclo de calentamiento de la unión.

Figura 3.8 Montaje en resina y corte de las muestras unidas.

Figura 3.9 Montaje de las muestras unidas en resina para la realización de las pruebas electroquímicas.

Figura 3.10 Arreglo experimental para la realización de las pruebas electroquímicas.

CAPITULO IV.

Figura 4.1 Micrografías de una muestra de acero inoxidable austenítico (a) AISI 304 y (b) AISI 316L atacadas con Glyceregia.

Figura 4.2 Patrón de difracción de la cinta metálica vítrea $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{12}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{B}_7$.

Figura 4.3 Análisis térmico diferencial de la cinta $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{12}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{B}_7$.

Figura 4.4 Imagen de la sección transversal de la zona de unión para muestras unidas a 960°C durante un tiempo de (a) 4, (b) 8, (c) 12, (d) 16 y (e) 20 minutos de permanencia.

Figura 4.5 Patrones de difracción obtenidos en las zonas (a) A, (b) B, (c) C y (d) D de la Figura 4.4 (e), los cuales son representativos de mismas zonas para las demás condiciones.

Figura 4.6 Isotermas a 650°C de los diagramas de equilibrio ternarios de: (a) Fe-Cr-Ni [85] y (b) Fe-Cr-Mo [86], para determinar las fases presentes en las muestras unidas a 960°C . Los símbolos representan las fases: $\star = \gamma$, $\oplus = \gamma + \sigma$, $\ast = \sigma$, y $\blacksquare = (\text{Cr-Mo}) + \sigma$.

Figura 4.7 (a) Imagen de la sección transversal de la zona de unión para muestras unidas a 960°C durante un tiempo 20 minutos de permanencia. Microanálisis químico puntual de las muestras unidas a 960°C durante un tiempo de (b) 4, (c) 8, (d) 12, (e) 16 y (f) 20 minutos de permanencia.

Figura 4.8 Espectrogramas obtenidos en los puntos (a) 3, (b) 4 y (c) 5 de la Figura 4.7 (a).

Figura 4.9 Espectrogramas obtenidos en los puntos (a) 3, (b) 4 y (c) 5 de la Figura 4.7 (b).

Figura 4.10 Espectrogramas obtenidos en los puntos (a) 3, (b) 4 y (c) 5 de la Figura 4.7 (c).

Figura 4.11 Espectrogramas obtenidos en los puntos (a) 3, (b) 4 y (c) 5 de Figura 4.7 (d).

Figura 4.12 Espectrogramas obtenidos en los puntos (a) 3, (b) 4 y (c) 5 de la Figura 4.7 (e).

Figura 4.13 Microanálisis químico puntual por EDS para el (a) Fe, (b) Cr, (c) Ni, (d) P como una función del tiempo de permanencia de los puntos 3, 4 y 5 de la Figura 4.7, que corresponden al acero inoxidable AISI 304, interfase y AISI 316L.

Figura 4.14 Imagen de la sección transversal de la zona de unión para muestras unidas a 960°C durante un tiempo de (a) 4, (b) 8, (c) 12, y (d) 16 minutos de permanencia.

Figura 4.15 Distribución de elementos en la interfase de una muestra AISI 304/cinta/AISI 316L unida a 1000°C por 4 minutos, (a) imagen a la que se realizó mapeo; distribución del (b) Fe, (c) Cr, (d) P, (e) Ni y (f) Mo.

Figura 4.16 Patrones de difracción obtenidos en las zonas (a) A, (b) B, (c) C y (d) D de la Figura 4.14 (b), los cuales son representativos de mismas zonas para las demás condiciones.

Figura 4.17 Isotermas a 650°C de los diagramas de equilibrio ternarios de: (a) Fe-Cr-Ni y (b) Fe-Cr-Mo, para determinar las fases presentes en las muestras unidas a 1000°C . Los símbolos representan las fases:

$\star = \gamma$, $\oplus = \gamma + \sigma$, $\ast = \sigma$, y $\blacksquare = (\text{Cr-Mo}) + \sigma$.

Figura 4.18 (a) Imagen de la sección transversal de la zona de unión para muestras unidas a 1000°C durante un tiempo 8 minutos de permanencia. Microanálisis químico puntual de las muestras unidas a 1000°C durante un tiempo de (b) 4, (c) 8, (d) 12 y (e) 16 minutos de permanencia.

Figura 4.19 Espectrogramas obtenidos en los puntos (a) 3, (b) 4 y (c) 5 de Figura 4.18 (b).

Figura 4.20 Espectrogramas obtenidos en los puntos (a) 3, (b) 4 y (c) 5 de Figura 4.18 (c).

Figura 4.21 Espectrogramas obtenidos en los puntos (a) 3, (b) 4 y (c) 5 de Figura 4.18 (d).

Figura 4.22 Espectrogramas obtenidos en los puntos (a) 3, (b) 4 y (c) 5 de Figura 4.18 (e).

Figura 4.23 Microanálisis químico puntual por EDS para el (a) Fe, (b) Cr, (c) Ni, (d) P como una función del tiempo de permanencia de los puntos 3, 4 y 5 de la Figura 4.7, que corresponden al acero inoxidable AISI 304, interfase y AISI 316L.

Figura 4.24 Curvas de polarización realizadas en las muestras unidas a 960°C durante (a) 4, (b) 8, (c) 12, (d) 16 y (e) 20 minutos de permanencia en agua destilada y solución de NaCl al 3.5% en peso.

Figura 4.25 Imágenes de la sección transversal de las muestras unidas a 960°C por (a) 4, (b) 8, (c) 12, (d) 16 y (e) 20 minutos de permanencia después de realizar las pruebas de polarización potenciodinámica en solución de NaCl 3.5%.

Figura 4.26 Representación de la estructura hipotética de películas pasivas en aceros inoxidables [40].

Figura 4.27 Comportamiento (a) del potencial de corrosión y (b) del potencial de picado en función del tiempo de permanencia en las muestras unidas a 960°C en solución de NaCl al 3.5%.

Figura 4.28 Curvas de polarización realizadas en las muestras unidas a 1000°C durante (a) 4, (b) 8, (c) 12 y (d) 16 minutos de permanencia en agua destilada y solución de NaCl al 3.5% en peso.

Figura 4.29 Imágenes de la sección transversal de las muestras unidas a 1000°C por (a) 4, (b) 8, (c) 12 y (d) 16 minutos de permanencia después de realizar las pruebas de polarización potenciodinámica en solución de NaCl 3.5%.

Figura 4.30 Comportamiento (a) del potencial de corrosión y (b) del potencial de picado en función del tiempo de permanencia en las muestras unidas a 1000°C en solución de NaCl al 3.5%.

Figura 4.31 ΔE en función del tiempo de permanencia para las uniones tratadas a 960°C y 1000°C, en los análisis realizados en una solución acuosa de 3.5% NaCl.

LISTA DE TABLAS

CAPITULO II.

Tabla 2.1 Composiciones y propiedades comunes de algunos aceros inoxidables [48].

Tabla 2.2 Propiedades del transporte de masa para algunos metales a temperatura de $0.9 T_M$ [56].

CAPITULO III.

Tabla 3.1 Composición química nominal de los materiales de inicio.

Tabla 3.2 Propiedades físicas de los materiales de inicio.

CAPITULO IV.

Tabla 4.1 Microanálisis químico por EDS de los aceros inoxidables grado 304 y 316L.

Tabla 4.2 Análisis por EDS de la cinta metálica vítrea base Fe.

Tabla 4.3 Resultados de la unión AISI 304 / cinta vítrea / AISI 316L.

Tabla 4.4 Composición microquímica realizada por EDS de las fases formadas en las muestras unidas a 960°C por tiempos de 4, 8, 12, 16 y 20 minutos de permanencia mostradas en la Figura 4.4

Tabla 4.5 Fases determinadas en las diferentes zonas de las imágenes de la Figura 4.4 de acuerdo a las isothermas a 650°C de los diagramas ternarios de la Figura 4.6.

Tabla 4.6 Composición microquímica realizada por EDS de las fases formadas en las muestras unidas a 1000°C por tiempos de 4, 8, 12 y 16 minutos de permanencia mostradas en la Figura 4.14

Tabla 4.7 Fases determinadas en las diferentes zonas de las imágenes de la Figura 4.14 de acuerdo a las isothermas a 650°C de los diagramas ternarios de la Figura 4.17.

LISTA DE VARIABLES

A	Constante relacionada con la deformación del material
Å	Armstrong
A _B	Área de unión
A _F	Área interfacial
D	Coefficiente de difusión
D _{GB}	Difusión en el límite de grano
D _{int}	Difusión interfacial
D _S	Difusión superficial
D _V	Difusión volumétrica
da/dx	Gradiente de concentración (átomos/cm ³ •cm)
dε _{SS} /dt	Flujo plástico en función del tiempo
E	Modulo elasticidad
E	Potencial de equilibrio
e ⁻	Electrón
E _{corr}	Potencial de corrosión
E _p	Potencial de picado
i	Densidad de corriente
I _A	Corriente anódica
I _C	Corriente catódica
J	Flujo del material
M	Metal
P _{ext}	Presión aplicada externamente
Q _V	Energía de activación
R	Constante universal de los gases
S	Distancia entre las crestas
T	Temperatura
T _B	Temperatura de unión
T _E	Temperatura eutéctica
T _M	Temperatura de fusión

LISTA DE VARIABLES

ΔE	Diferencia de potencial
η	Sobrepotencial
η_C	Sobrepotencia catódico
η_A	Sobrepotencial anódico
σ	Esfuerzo
σ_y	Esfuerzo de cedencia del material

RESUMEN

En el presente trabajo fue investigada la unión de un acero inoxidable AISI 304 a otro 316L empleando una cinta metálica vítrea $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{12}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{B}_7$ como elemento de unión, las uniones se llevaron a cabo bajo diferentes tiempos y temperaturas utilizando calentamiento por inducción en una atmósfera controlada de Ar. La estructura amorfa de la cinta se comprobó mediante difracción de rayos X (DRX), así como también se determinó la temperatura de cristalización y de fusión de la cinta vítrea mediante la técnica de análisis térmico diferencial (DTA), obteniendo como resultado una temperatura de fusión de 1018.9°C , por lo que se estableció una temperatura de unión de 960 y 1000°C . La unión de los materiales se realizó en muestras tipo sándwich empleando una probeta de acero inoxidable AISI 304 y otra de acero inoxidable AISI 316L e insertando entre éstas la cinta de aleación vítrea base Fe. Posteriormente se calentó hasta la temperatura de unión y se utilizaron tiempos de 4, 8, 12, 16 y 20 minutos de permanencia. Es importante señalar que la unión se llevó a cabo mediante el mecanismo de difusión en estado líquido.

La caracterización interfacial de las uniones se realizó mediante microscopía electrónica de barrido, utilizando la técnica EDS. Los resultados revelan que las muestras unidas presentan una fase que se propaga a lo largo de toda la línea central de unión, además también se observa la formación de fases que se localizan en el interior y en zonas adyacentes a la zona de unión, estas microestructuras se presentan a las dos temperaturas de trabajo, 960 y 1000°C , sin importar el tiempo de permanencia. La muestra que presentó la unión más favorable a 960°C fue durante un tiempo de 12 minutos de permanencia, ya que esta muestra una menor cantidad de fase sigma formada en las áreas adjuntas a la interfase, la cual puede disminuir drásticamente la resistencia a la corrosión en las uniones. En las uniones llevadas a cabo a 1000°C , la muestra unida durante un tiempo de 4 minutos de permanencia presentó la mejor microestructura ya que la formación de compuestos intermetálicos tales como $(\text{Cr-Mo}) + \sigma$ tienden a formarse en el lado del acero inoxidable AISI 316L, el cual es menos susceptible a la corrosión.

Se realizaron experimentos de polarización potenciodinámica con la finalidad de evaluar el comportamiento electroquímico de las uniones disímiles de acero inoxidable en dos diferentes

electrolitos, agua destilada y solución de NaCl al 3.5% en peso. Fue observado que durante la polarización en solución de NaCl al 3.5% las muestras presentan un rango de potencial en el cual la superficie de la unión tiende a pasivarse y una vez que el potencial para la corrosión localizada fue alcanzado la corriente anódica se incrementa rápidamente, como consecuencia de la nucleación de picaduras en las zonas adjuntas a la interfase, debido principalmente a la disminución de la concentración de Cr y Mo en dichas áreas. Las curvas de polarización realizadas en agua destilada indican una clara resistencia a la corrosión localizada, sin desarrollar ataque por picadura o corrosión por hendidura en la zona de unión durante la polarización.

OBJETIVOS

El **OBJETIVO PRINCIPAL** de este trabajo consiste en:

- Unir el acero inoxidable AISI 304 al AISI 316L empleando una cinta metálica vítrea base Fe como material de unión, bajo diferentes tiempos y temperaturas por medio de calentamiento por inducción en una atmósfera controlada, y así determinar los parámetros óptimos para llevar a cabo las uniones por difusión en fase líquida.

Los **OBJETIVOS PARTICULARES** son:

- Realizar un estudio microestructural de la unión de acero inoxidable AISI 304/ cinta metálica vítrea base Fe/ AISI 316L, evaluando la presencia de fases.
- Evaluar la resistencia a la corrosión en las uniones de acero inoxidable austenítico, usando como medio agua destilada y una solución acuosa de NaCl al 3.5% en peso y comparar los resultados obtenidos con las uniones de aceros inoxidables que utilizan cintas base Ni como elementos de unión.

HIPÓTESIS

Las aleaciones vítreas Fe-metaloides con adición de un segundo elemento aleante principalmente Cr con un contenido aproximado del 8% atómico presentan una extraordinaria resistencia a la corrosión incluso en soluciones de 1N HCl. Así mismo, la adición de un tercer elemento aleante como el Ni mejora aun más la resistencia a la corrosión de las aleaciones vítreas Fe/Cr₈-Ni_x-P₁₃-B₇. No obstante, a pesar que la resistencia a la corrosión de aleaciones vítreas disminuye durante el ciclo de calentamiento en el proceso de unión debido a que sufren parcial o completa cristalización éstas mantiene microestructura fina.

Por otro lado, la unión por inducción puede producir altas velocidades de calentamiento, con respecto al calentamiento en hornos de resistencia, minimizando los efectos adversos en los aceros inoxidable que pueden degradar seriamente la resistencia a la corrosión en las uniones, debido principalmente a la disminución de la concentración de Cr y Mo en los alrededores a la zona de unión. Por lo tanto, se espera que las uniones por inducción de los aceros inoxidable 304-316L mediante la cinta vítrea Fe₆₀/Ni₁₂-Cr₈-P₁₃-B₇ presenten una aceptable resistencia a la corrosión.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Actualmente, el término solidificación rápida es usado para referirse a una amplia variedad de procesos de laboratorio y técnicas industriales para el enfriamiento de metales en estado líquido a velocidades mayores de 10^4 Ks^{-1} . Existen varios métodos para obtener cintas vítreas pero uno de los más utilizados es el proceso de enfriamiento en bloque, el cual es subdividido en el proceso de enfriamiento de líquido por bloque giratorio "*melt spinning*", el propósito de esta nueva tecnología es obtener vidrios metálicos o aleaciones metálicas amorfas en forma de cinta con una excelente combinación de propiedades que los haga una alternativa atractiva y con frecuencia serios competidores para las aleaciones convencionales en diferentes campos industriales [1]. Sus aplicaciones son variadas: mecánicas, químicas, eléctricas y magnéticas [2].

Recientemente, estas clases de aleaciones han sido usadas como elementos de unión para diversos materiales debido a su espesor delgado, ductilidad, homogeneidad química y estructural, bajo punto de fusión y elevada resistencia a la corrosión [3-4]. En este sentido, los crecientes y los constantes esfuerzos para mejorar eficiencia de prácticamente todos los equipos que producen y que consumen energía en el mundo han dado lugar a una gran expansión industrial en áreas asociadas con la conservación de energía. Un área específica donde destaca la unión de materiales por difusión utilizando aleaciones vítreas como elementos de aporte es en la producción de estructuras tipo panel de pared delgada. Estas estructuras de peso ligero y de notable resistencia a la corrosión a elevada temperatura requieren una colocación exacta de una preforma delgada. Las aplicaciones con estructuras tipo panel incluyen productos como intercambiadores de calor, radiadores, unidades de recuperación de calor, condensadores, componentes para turbinas y muchas otras [5-7].

Por otro lado, la misma intensidad de esfuerzos también se aplica a la eliminación de la contaminación y al aumento de la eficiencia en los automóviles, motocicletas y vehículos de trabajo para la construcción, minería, etc. La Figura 1.1 muestra un esquema de las partes

auxiliares más actuales y de mayor uso que conforman un motor diesel moderno. Las unidades tales como los catalizadores metálicos, enfriadores de recirculación de gases de escape (EGRC, por sus siglas en inglés) y filtros de partículas diesel disminuyen el impacto ambiental causado por los motores diesel y de gasolina; ya que tienen la función de regular la temperatura de la mezcla aire/combustible [8-9].

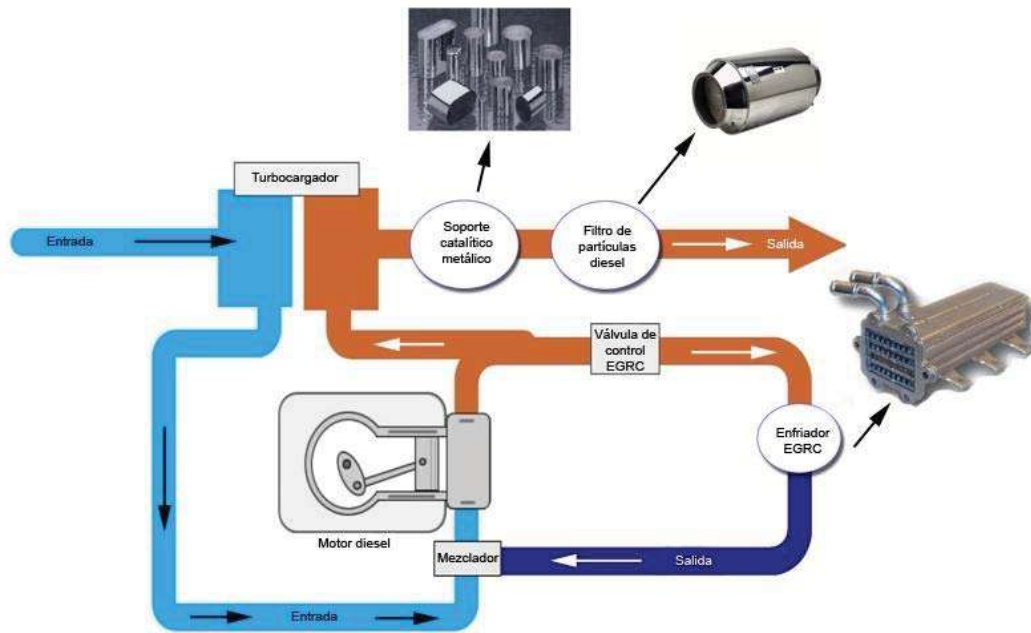


Figura 1.1 Esquema de una máquina de diesel moderna equipada con unidades que limpian los gases de salida y aumentan la eficiencia del motor [9].

Todas estas estructuras o equipos son fabricados de acero inoxidable austenítico y/o superaleaciones base Ni empleando en su mayoría aleaciones metálicas vítreas base Ni como elementos de aporte debido a sus buenas propiedades de resistencia a la corrosión, pero no han sido reportados estudios referentes al uso de aleaciones metálicas amorfas base Fe como metales de aporte, a pesar de presentar una elevada resistencia a la corrosión [10-12]. Hashimoto *et al.* [13] reportó que la velocidad de corrosión de una aleación amorfa $Fe_{72}Cr_8P_{13}C_7$ es insignificante en una solución de 0.5M NaCl. Esto forma la base de la presente investigación, que consiste en la unión disímil de un acero inoxidable 304 a otro 316L usando una intercapa metálica vítrea $Fe_{60}Ni_{12}Cr_8P_{13}B_7$, por medio del proceso de calentamiento por inducción.

CAPÍTULO II:

ANTECEDENTES

2.1 MATERIALES AMORFOS

El vidrio de SiO_2 o los polímeros son ejemplos de algunos materiales que presenta una estructura amorfa. Usualmente, la estructura amorfa puede ser definida por la ausencia de un orden de largo alcance (similar al de un líquido) en contraste a los materiales cristalinos que muestran un arreglo de largo alcance con una repetición de celdas unitaria [14]. Es decir, en los materiales amorfos existe cierto orden alrededor de cada átomo, sin embargo, no existe ordenamiento periódico a largo alcance, la estructura no es repetitiva, debido a que los ángulos de los enlaces entre átomos tienen pequeñas variaciones, estas variaciones se van acumulando a grandes distancias, produciendo desorden estructural [15].

Las técnicas de difracción de rayos X permiten determinar la distribución de los átomos en un material y por lo tanto conocer su naturaleza amorfa o cristalina. La Figura 2.1 (a) muestra un diagrama de rayos X de un material cristalino, donde se presentan líneas bien definidas, cada una correspondiente a un plano cristalográfico. La Figura 2.1 (b) presenta un material amorfo, que muestra una curva con una o dos protuberancias difusas, lo que es evidencia de ordenamiento de corto alcance y la ausencia de planos cristalográficos [16-18].

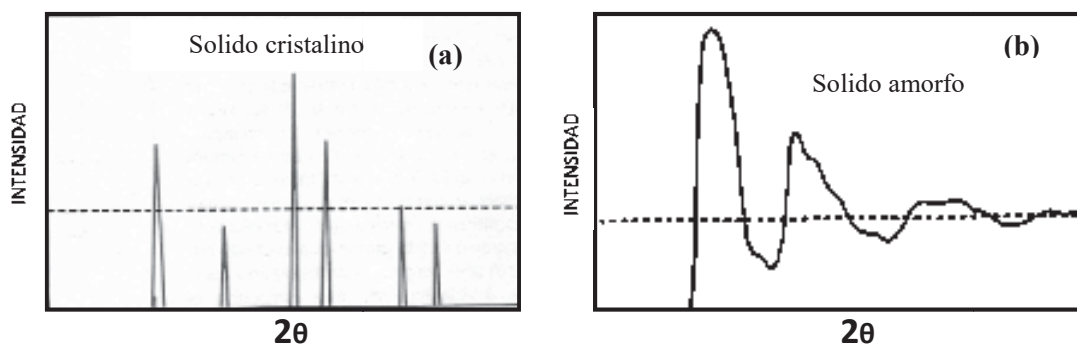


Figura 2.1 Diagrama de Rayos X: (a) de un sólido cristalino; (b) de un sólido amorfo [18].

2.2 VIDRIOS METÁLICOS

Los vidrios metálicos (aleaciones metálicas amorfas) se caracterizan por ser dúctiles, poseer alta dureza y resistencias a la tensión. La resistencia a la corrosión en algunas aleaciones (FeB) con adiciones de Cr es extremadamente alta, muy superior a los aceros inoxidable comunes. La mayoría de los vidrios metálicos pueden ser producidos por una variedad de técnicas que involucran el proceso solidificación rápida de las aleaciones desde el estado líquido; es decir, el material sólido retiene el desorden atómico distribuido al azar de la misma forma en que se encuentra en el estado líquido [19].

2.2.1 DESARROLLO HISTÓRICO

Durante los últimos 40 años, la tecnología de los vidrios metálicos se ha desarrollado rápidamente, tanto que en la actualidad se aplican en una serie de campos de gran utilidad. Para convertir en vidrio un metal puro se requieren velocidades de enfriamiento superiores a 10^{10} Ks^{-1} ; sin embargo, las aleaciones que proporcionan vidrios metálicos de interés requieren velocidades menores, aproximadamente entre 10^5 y 10^6 Ks^{-1} . La motivación para lograr velocidades extremas de enfriamiento en aleaciones desde el estado líquido fue tratar de prevenir la separación de dos fases en sistemas de aleaciones binarias en las cuales, de acuerdo a las ya aceptadas reglas de Hume-Rothery los dos metales deberían formar una serie completa de soluciones sólidas [20].

En 1960 fue producido el primer vidrio metálico desde el estado líquido en *Caltech* por Duwez y colaboradores que fue una aleación $\text{Au}_{80}\text{Si}_{20}$. Los vidrios metálicos se podían producir solamente en un número limitado de formas (cintas o alambres) en las cuales las dimensiones transversales eran pequeñas de modo que el calor podía ser extraído rápidamente para alcanzar la velocidad de enfriamiento necesaria. Consecuentemente, las dimensiones de los vidrios metálicos (con algunas excepciones) fueron limitadas a espesores menores de $100 \mu\text{m}$ [21].

En los años 70's, *Liebermann* y *Graham* desarrollaron un nuevo método para fabricar cintas de espesor delgado a partir de aleaciones metálicas amorfas, vaciando una aleación de Fe, Ni, P y B sobre un rotor giratorio refrigerado de alta velocidad. Este material, conocido como

Metglas, fue comercializado a principios de los años 80's y utilizado en los transformadores de distribución eléctrica [22-23].

Sin embargo, en los años 90's las nuevas aleaciones fueron desarrolladas para formar los vidrios a velocidades de enfriamiento más bajas, hasta de 1 Ks^{-1} . Estas velocidades de enfriamiento se pueden alcanzar por simple vaciado en moldes metálicos, y obtener aleaciones de hasta varios centímetros de espesor (dependiendo de la aleación) conservando la estructura amorfa. Las mejores aleaciones formadoras de vidrios se basan en Zr y Pd, pero también son conocidas las aleaciones basadas en Fe, Ti, Cu, Mg y otros metales.

En 1992, la primera aleación amorfa comercial *Vitreloy I* (41.2% Zr, 13.8% Ti, 12.5% Cu, 10% Ni y 22.5% Be), fue desarrollada en *Caltech*, por parte del Departamento de Energía y el Centro de Investigación de Nuevos Materiales Aeroespaciales de la NASA [24].

Para el 2004, dos grupos tuvieron éxito en producir el acero amorfo en grandes cantidades, uno en el Laboratorio Nacional de Oak Ridge y otro en la Universidad de Virginia. El grupo de Oak Ridge refiere a su producto como "acero vítreo". El producto es no magnético a temperatura ambiente y significativamente con más resistencia mecánica que el acero convencional, aunque sigue habiendo un extenso proceso de investigación y desarrollo antes de la introducción de este material al público o para uso militar [25].

2.2.2 PROCESOS PARA OBTENER CINTAS METÁLICAS AMORFAS

Uno de los métodos más utilizados para obtener cintas es el proceso de enfriamiento en bloque "*chill block*", el cual es subdividido en el proceso de enfriamiento de líquido por bloque giratorio "*chill block melt spinning*" (CBMS), el cual incluye los procesos enfriamiento del hilo líquido "*free jet spinning*" y colada por flujo plano "*planar flow casting*" (PFC) [26].

En el "CBMS", el material es fundido en un crisol y la aleación líquida es inyectada a través de un pequeño orificio por medio de la presión de un gas, que generalmente es argón. La presión de Ar empuja al metal líquido para impregnar la superficie del disco, el cual se encuentra

girando rápidamente originando que el metal líquido solidifique y forme de esta manera las cintas, Figura 2.2 (a). Por otro lado, el proceso PFC utiliza una boquilla con una ranura como orificio manteniéndose muy cerca del sustrato. La cinta resultante es más uniforme debido a la contracción mecánica del metal puesto que la boquilla lo estabiliza, de esta manera ayuda a que las cintas sean tan anchas como la ranura de la boquilla, Figura 2.2 (b).

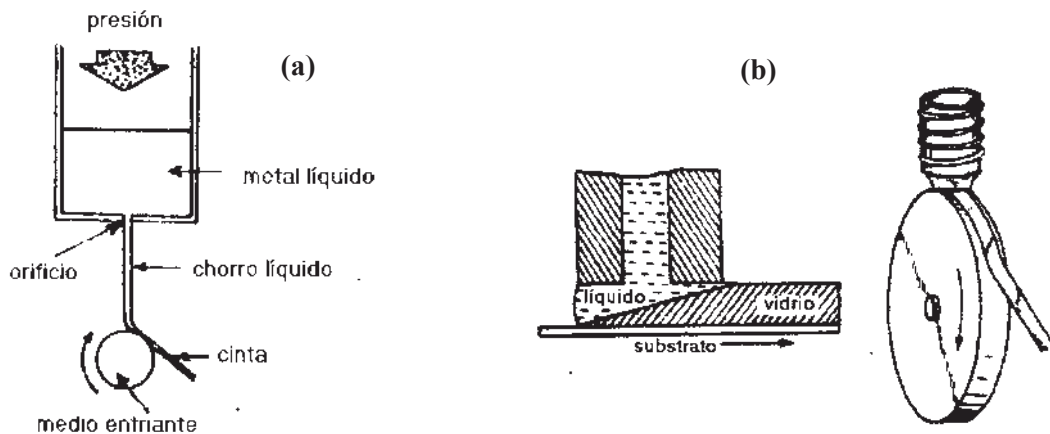


Figura 2.2 Proceso a) "Chill block melt spinning" (CBMS) y b) Colada por flujo plano "PFC" [26].

2.2.3 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

Las aleaciones amorfas están libres de defectos asociados con el estado cristalino tales como límites de grano y fallas de apilamiento. El enfriamiento rápido previene la difusión en estado sólido durante la solidificación, por lo que están libres de defectos formados por difusión en estado sólido tales como segundas fases, precipitados y segregaciones. Se sugiere que las aleaciones amorfas, son materiales ideales químicamente homogéneos. Los metales cristalinos ordinarios a menudo sufren de corrosión localizada debido a la presencia de sitios de composición química heterogénea en la superficie del metal, la composición química homogénea de las aleaciones amorfas suelen ser resistentes al ataque de la corrosión localizada. Una extensa fracción de átomos de metaloides contenidos en la aleación proporciona efectos positivos en su comportamiento ante la corrosión [27].

Las aleaciones amorfas Fe-metaloides sin adición de un segundo elemento metálico, generalmente muestran velocidades de corrosión más altas que el Fe cristalino. Sin embargo la resistencia a la corrosión se mejora por la adición de los siguientes elementos metálicos: Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Co, Ni, Cu, Rh, Pd, y Pt. En particular, la adición de Cr es muy efectiva [28]. El cromo es más activo que el Fe, de esta forma la adición de Cr al hierro cristalino da disminución en la velocidad de corrosión en HCl. De la misma forma, la adición de Cr para aleaciones Fe-metaloides amorfos, disminuye significativamente la velocidad de corrosión [29]; por ejemplo la aleación Fe-Cr-P₁₃C₇ amorfa que contenga 8% atómico o más de Cr no muestra una pérdida en peso detectable, aún en HCl a 2 N a temperatura ambiente, debido a que ocurre pasivación espontánea. Excepto para el tantalio todas las aleaciones cristalinas comerciales resistentes a la corrosión tales como el acero inoxidable, aleaciones con alto níquel etc., no son capaces de pasivar espontáneamente aún con HCl 1 N a temperatura ambiente.

La adición de Cr y Mo a aleaciones formadoras de vidrio, mejora aún más la resistencia de corrosión; algunas aleaciones Fe-Cr-Mo-metaloide pasivan espontáneamente aún en HCl concentrado a 60° C. La adición de Cr es también efectiva para incrementar la resistencia a la corrosión de las aleaciones amorfas base cobalto y níquel.

Como se puede ver en la Figura 2.3, la resistencia a la corrosión de las aleaciones amorfas Fe-metaloide sin adición de un segundo elemento metálico generalmente es menor que el Fe-cristalino. No obstante, la resistencia a la corrosión de las aleaciones amorfas metal-metaloide aumenta por la adición de un segundo elemento metálico. Esto se debe principalmente a la formación de una película protectora formada por la corrosión en la cual están concentrados los cationes del segundo elemento metálico. Una de las diferencias entre películas pasivas y películas producto de la corrosión ordinaria es que los cationes que mejoran la calidad protectora de las películas están altamente concentrados en las películas pasivas [29].

Las aleaciones amorfas metal-metaloide conteniendo Cr son capaces de acumular cromo oxihidróxido hidratado $\text{CrO}_x(\text{OH})_{3-2x}n\text{H}_2\text{O}$ en su película pasiva, y de acuerdo a la película pasiva formada su capacidad protectora es muy alta [27]. De hecho, los elementos de aleación son generalmente más benéficos en la resistencia a la corrosión en aleaciones amorfas que en

aleaciones cristalinas. Esto es generalmente atribuible a la formación rápida de una película protectora y homogeneidad química de la aleación amorfa.

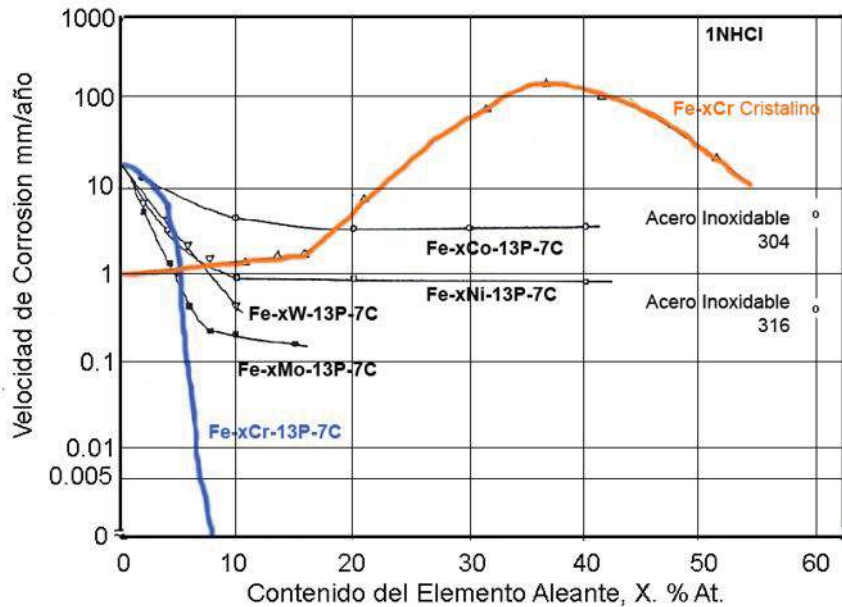


Figura 2.3 Cambios en el promedio de la velocidad de corrosión de aleaciones amorfas Fe-M-metaloides en 1 N HCl a 30°C en función del elemento aleante M. También se muestran las velocidades de corrosión de varias aleaciones cristalinas para comparación [27].

En general la resistencia a la corrosión de casi todos los materiales metálicos se determina por la composición, estabilidad y uniformidad de la superficie formada, así como por la cinética de formación. Ya se explicó que las aleaciones amorfas metal-metaloides pueden ser altamente resistentes a la corrosión con una película pasiva protectora conteniendo una alta concentración de especies benéficas con alta estabilidad. Cuando las aleaciones amorfas poseen tales características superiores, la resistencia a la corrosión dependerá de la uniformidad de la película pasiva formada, puesto que en los metales cristalinos y algunas aleaciones amorfas generalmente contienen puntos débiles cuya actividad es responsable de la densidad de corriente pasiva en soluciones agresivas. En este sentido, la naturaleza homogénea de las aleaciones amorfas es la responsable de su gran habilidad de pasivación y su gran resistencia contra picaduras. De acuerdo a lo anterior se considera que las aleaciones amorfas son aleaciones ideales químicamente homogéneas y de fase simple, lo que da una alta resistencia a la corrosión [30-31].

2.2.4 APLICACIONES POTENCIALES

El interés mundial por los metales amorfos se ha sostenido en gran medida por los claros beneficios vistos en el uso de dichos materiales en un gran número de áreas de aplicación [32]. Dos ejemplos de aplicaciones comerciales de gran importancia son las siguientes:

a) Distribuidores de poder

Los transformadores de distribución son utilizados en el voltaje final de la red de suministro de energía eléctrica en residencias, tiendas, oficinas y pequeñas industrias. Las principales características de los transformadores eléctricos fabricados de materiales amorfos, distinguiéndolos de aquellos fabricados de acero convencional, es que pueden ser puestos en servicio por periodos de 25 a 40 años, ofreciendo una disminución en pérdidas eléctricas hasta del 75 %, lo que genera un ahorro de más de 3×10^{10} kW de energía eléctrica anualmente desperdiciada solamente en los Estados Unidos. Por otro lado, únicamente los transformadores de materiales amorfos se pueden diseñar para alcanzar una eficiencia mayor al 99%. Hasta 1998, habían sido instalados en todo el mundo más de 1,250,000 transformadores de distribución eléctrica fabricados de aleaciones metálicas amorfas [33].

b) Aleación de unión (brazing filler materials)

La unión de materiales símiles o disímiles para uso en condiciones de servicio de alta temperatura y alta resistencia se producen por el método de unión por difusión en estado líquido (*brazing*), el cual usa laminillas de composiciones eutécticas para que fluyan dentro de la unión a una temperatura tan baja como sea posible. Puesto que esas composiciones están cerca o en eutécticos, son formadores potenciales de vidrio, cuando se fabrican por la tecnología de solidificación rápida.

La cinta metálica amorfa para unión es fuerte y flexible, conformándose muy bien en superficies curvas y dando una unión óptima y controlada. El hecho de que las laminillas amorfas se cristalicen durante la unión no es detrimental, ya que en realidad la aleación se está combinando con los materiales de unión durante el proceso [34].

2.2.5 CINTAS METÁLICAS VÍTREAS UTILIZADAS COMO ELEMENTOS DE UNIÓN

Un salto importante en el desarrollo de la tecnología de los metales de aporte para la unión por difusión ocurrió durante y poco después de la segunda guerra mundial como parte de un enorme progreso en el campo de la metalurgia, esto fue estimulado por el desarrollo de aviones jet, armamento atómico, energía, etc. El progreso tecnológico suscitado requirió un aumento dramático en el desarrollo de materiales que operaran particularmente a altas temperaturas y en ambientes altamente corrosivos. En esa época las aleaciones Ni/Cr-B-Si eran utilizadas previamente en el revestimiento de metales para restaurar el engranaje de los aviones a propulsión, pero *Peaslee* [35] en 1947 descubrió otro uso en estas aleaciones como una nueva clase de metales de aporte en su intento para unir discos de turbina en los aviones jet desarrollados recientemente. *Peaslee* necesitó uniones que pudieran trabajar a una temperatura mucho más alta que la de los motores de los aviones a propulsión de este tiempo. Los metales de aportes existentes en ese entonces eran plata y oro, lo cual no podía satisfacer demandas de la industria.

Las aleaciones vítreas son composiciones eutécticas fabricadas a partir de metales de transición, tales como Ni, Fe, Co y Cr en combinación con metaloides, como el Si, B, P y C. En el estado cristalino convencional todos estos materiales son inherentemente frágiles y no se pueden producir en formas continuas como cintas, alambres, etc., estando solo disponibles como polvo o sus derivados. Durante los últimos 10 años, nuevas aleaciones han aparecido en el mercado mundial con composiciones modificadas de las originales. Estas aleaciones contienen P como el principal metaloide adicionado [36-39], el fósforo disminuye el punto de fusión de las aleaciones más fuertemente que el B y Si. La sustitución parcial o completa del B y Si por el P permite un aumento en la cantidad de Fe, Cr y Mo sin aumentar la temperatura de fusión de la aleación sobre los 1150-1200°C. Por consiguiente, estas aleaciones tienen una gran concentración de Cr proporcionando una buena resistencia a la corrosión. También tienen dos ventajas económicas: (a) un menor costo debido al reemplazo de Ni por Fe y (b) pueden ser empleadas, debido a su bajo punto de fusión, en hornos continuos de bajo costo con atmósfera protectora en vez de hornos al vacío. Algunas composiciones que contienen P se pueden también obtener en cintas amorfas dúctiles, estas son producidas por *Vacuumschmelze* [39] y *Metglas Inc.* [40]

No es una exageración atribuir la aparición de las aleaciones de aporte vítreas obtenidas por solidificación rápida como el principal adelanto en el desarrollo de la tecnología de la unión por difusión a elevada temperatura sobre los últimos 40 años [40-41]. Iniciando desde *Sexton* y *DeCristofaro* acerca del descubrimiento del potencial de la solidificación rápida en la fabricación de cintas amorfas flexibles para la unión de materiales, esta nueva clase de metales de aporte ha encontrado numerosas aplicaciones durante las últimas tres décadas. Recientemente, estas aleaciones se han utilizado para unir intercambiadores de calor de acero inoxidable austenítico [42], que operan en algunos casos bajo condiciones extremas en reactores de alta temperatura para sistemas de generación de energía y de producción de hidrógeno [43-45]. Por otro lado, también se han usado para unir superaleaciones base Ni en la fabricación de componentes para turbinas y plantas de energía nuclear, en los cuales se requieren excelentes propiedades de resistencia a la corrosión a elevada temperatura [46-47]. A finales de los 90's, la industria automotriz las comenzó a utilizar en la unión de catalizadores metálicos, enfriadores de recirculación de gases de escape (EGRC) y filtros de partículas diesel para reducir las emisiones contaminantes de los motores diesel y mejorar su eficiencia; dichos componentes son fabricados de acero inoxidable austenítico para operar en ambientes corrosivos a alta temperatura.

Estos estudios han empleado en su mayoría aleaciones metálicas vítreas base Ni/Cr-Si-B como metales de aporte principalmente por su compatibilidad con los materiales base tales como los aceros inoxidables austeníticos y a sus buenas propiedades de resistencia a la corrosión, pero en el presente, la utilización de estos materiales representa una gran desventaja competitiva para la industria debido a su elevado costo, por lo que hay una evidente tendencia hacia la utilización de aleaciones metálicas amorfas base Fe con bajos contenidos de Ni. El objetivo de sustituir el hierro por níquel es reducir los costos de la materia prima en la fabricación de los vidrios metálicos. Las aleaciones amorfas utilizadas como elementos de unión que se encuentran disponibles de forma comercial están solamente en el grupo de las aleaciones de Ni, Co y Cu con un contenido de Fe debajo del 10% [39]. Por consecuencia, la investigación acerca de la utilización de cintas vítreas como metales de aporte para la unión de materiales como el acero inoxidable es muy escasa.

2.3 ACEROS INOXIDABLES

Las aleaciones de hierro y carbono se dividen en dos grandes grupos: acero y fundiciones. Los aceros contiene menos de 2% C en su composición química, mientras que las fundiciones presentan más de 2% C. A la vez, los aceros pueden dividirse en aceros al carbón, donde cualquier presencia de otros elementos, como Si, Mn, P y S, es accidental, y en aceros de aleación, a los cuales pertenecen los aceros inoxidable [48].

Los aceros inoxidable exhiben diferentes rangos de resistencia a la corrosión debido a su amplio rango en composiciones. Sin embargo, deben toda su resistencia a una capa superficial microscópica quebradiza de óxido crómico, conocida como película pasiva, la cual se forma en las aleaciones de acero con un mínimo de 12% de cromo. Los aceros inoxidable de mejores grados tienen contenidos de cromo que alcanzan hasta arriba del 30%, además de otros elementos aleantes, los cuales ayudan a estabilizar la capa de óxido de cromo [49].

Se pueden dividir en cinco familias, cuatro familias se basan en la característica cristalográfica estructura/microestructura de las aleaciones: martensítica, ferrítica, austenítica o duplex (austenita más ferrita). La quinta familia, las aleaciones endurecibles por precipitación, está basada en el tipo de tratamiento térmico usado más que en la microestructura [50]. La Tabla 2.1 incluye ejemplos y propiedades de las tres familias más importantes.

Existen diferentes elementos de aleación los cuales pueden ser adicionados a los aceros inoxidable con el fin de conferirle ciertas propiedades. Estos elementos influyen a la formación de la estructura austenítica o ferrítica y son los siguientes:

- *Elementos ferríticos (alfágenos):* Cr, Si, Al, Mo, Ni, Ti, W y V.
- *Elementos austeníticos (gammágenos):* Ni, Mn, C, N y Cu.

En la Figura 2.4 se muestra una visión general gráfica de estos grupos en relación con el contenido de Cr y Ni.

Tabla 2.1 Composiciones y propiedades comunes de algunos aceros inoxidable [48].

Acero	% C	% Cr	% Ni	Otros	Resistencia a la tensión (psi)	Resistencia a la cedencia (psi)	% de elongación	Condición
Austenítico:								
201	0.15	17	5	6.5% Mn	95 000	45 000	40	Recocido
304	0.08	19	10		75 000	30 000	30	Recocido
					185 000	140 000	9	Trabajado en frío
316L	0.03	17	12	2.5% Mo	75 000	30 000	30	Recocido
316	0.08	17	12	2.5% Mo	75 000	30 000	30	Recocido
321	0.08	18	10	0.4% Ti	85 000	35 000	55	Recocido
347	0.08	18	11	0.8% Nb	90 000	35 000	50	Recocido
Ferrítico:								
430	0.12	17			65 000	30 000	22	Recocido
442	0.12	20			75 000	40 000	20	Recocido
Martensítico:								
416	0.15	13		0.6% Mo	180 000	140 000	18	Templado y revenido
431	0.20	16	2		200 000	150 000	16	Templado y revenido
440C	1.10	17		0.7% Mo	285 000	275 000	2	Templado y revenido

Nota: 1 psi es equivalente a 6894.8 Pa

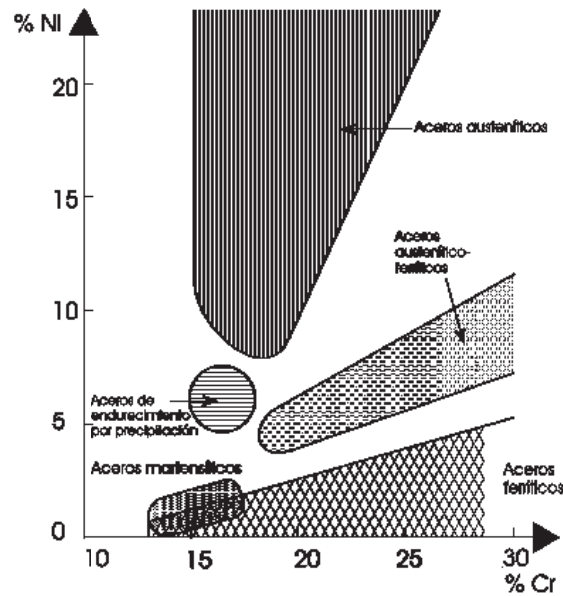


Figura 2.4 Tipos de acero inoxidable de acuerdo con el contenido de Cr-Ni [50].

2.3.1 ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS

Los aceros inoxidables de la serie 300, según la designación AISI/ASTM, (*American Iron and Steel Institute/American Society for Testing and Materials*) son los más extendidos en toda industria que maneja ambientes y fluidos corrosivos. Estos tipos de aceros mantiene retenida la estructura austenita a temperatura ambiente. La austenita o hierro γ (hierro gamma), tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés). Están formados básicamente por la adición de elementos como; Cr, Ni, Mo entre otros, logrando mantener a temperatura ambiente y en forma estable, la estructura de la austenita, donde el níquel es el elemento que influye de manera más significativa [51].

La austenita tiene la característica de mantener en solución sólida elementos como el carbono, que le confieren las buenas propiedades mecánicas al acero. El carbono disuelto se aloja en los espacios intersticiales entre los átomos de hierro, aumentando su dureza, pero no impide que posean cierta ductilidad.

Cuando el carbono disuelto sale de la red cristalina, hasta combinarse con otros elementos como el Cr o el Fe formando carburos o microconstituyentes, se produce una precipitación, debido a que los carburos se separan del resto de la estructura formando zonas cuyas propiedades son diferentes. La precipitación de carburos (de la forma $M_{23}C_6$), trae como consecuencia la pérdida de Cr en ciertas partes del acero (zonas granulares), perdiéndose allí la propiedad de inoxidable, fenómeno llamado sensibilización. Este fenómeno puede ocurrir luego de un calentamiento a alta temperatura (mayor a 650 °C) y enfriamiento lento hasta la temperatura ambiente, como ocurre frecuentemente durante el proceso de soldadura [52].

Por esta razón, mediante un adecuado tratamiento térmico (recocido de disolución), el cual consiste en calentar a alta temperatura, comúnmente arriba de 1040 °C, durante un tiempo, seguido por un enfriamiento brusco, se logra un acero con óptimas propiedades. En este estado de recocido de disolución, se comercializan los aceros inoxidables serie 300, para el empleo en diferentes procesos industriales.

Los aceros austeníticos comunes contienen entre 18-30% Cr, 8-20%Ni y entre 0.03-0.1% C. El límite de solubilidad del carbono es cerca de 0.05% a 800 °C, aumentando 0.5% C a 1100 °C. Por lo tanto, el tratamiento entre 1050 °C y 1150 °C tendrá todo el carbono disponible en solución y un enfriamiento rápido desde esta temperatura dará una solución sólida de austenita supersaturada a temperatura ambiente. Sin embargo, el enfriamiento más lento o recalentamiento dentro del rango de 550-800 °C producirá el rechazo del carbono en la solución, como carburo rico en cromo, $Cr_{23}C_6$, incluso cuando el contenido de carbono en el acero sea muy bajo (< 0.05%).

Estos carburos nuclean preferentemente en los bordes de grano austeníticos como partículas facetadas o como dendritas complejas. Aunque la precipitación puede tener un efecto adverso sobre las propiedades mecánicas, en particular ductilidad a baja temperatura, el resultado más desfavorable es la disminución del Cr en las regiones adyacentes a las fronteras de grano. La película superficial en estas regiones es reducida en Cr y como resultado es más propensa al ataque corrosivo [53].

Para entender este fenómeno en términos de la microestructura, se examina la solubilidad del carbono en la aleación Fe-18Cr-8Ni. La Figura 2.5(a) muestra que las aleaciones que contienen entre 0.03 y 0.7% C, la estructura de equilibrio a temperatura ambiente debe contener austenita, ferrita alfa y carburo ($M_{23}C_6$). Por lo tanto, la reacción es: $\gamma + M_{23}C_6 \rightarrow \gamma + \alpha + M_{23}C_6$. Lo mismo aplica a la reacción: $\gamma \rightarrow \alpha + M_{23}C_6$ para contenidos de carbono debajo de 0.03%, el diagrama simplificado mostrado en la Figura 2.5(b) se considera como la representación de las situaciones reales (es decir, en no equilibrio). Este diagrama muestra que la austenita que contiene menos de 0.03% C debe ser estable. La austenita que contiene más de 0.03% C debe precipitar el $M_{23}C_6$ enfriando debajo de la línea de solubilidad [54].

En lo que respecta a los aceros AISI 304, la presencia de iones Cl^- en los fluidos los conduce fácilmente a corrosión por picado. De hecho, el 304 sólo tolera hasta 100 ppm de cloro en agua a temperatura ambiente (no recomendable para ambiente marino) y a mayor temperatura el efecto es más dañino. El cloruro es un agente especialmente agresivo que fácilmente rompe la capa pasiva de óxido de cromo, que confiere al acero la propiedad de inoxidable.

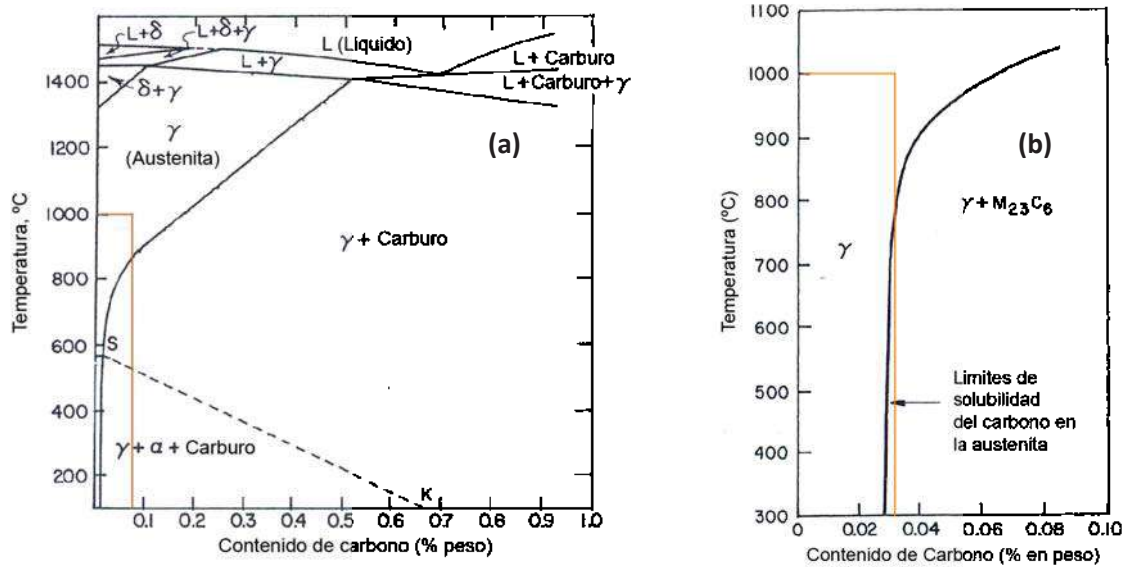


Figura 2.5 Solubilidad sólida del carbono en una aleación Fe-18%Cr-8%Ni, para aceros con contenidos de (a) 0.03-0.7% C y (b) debajo de 0.03% C [54].

En espacios encerrados o grietas los iones Cl^- pueden producir un tipo de corrosión localizada llamada corrosión en grietas. Otra limitación es la susceptibilidad del acero 304 a la corrosión bajo tensión causada por cloruros, debido a una cantidad insuficiente de Ni. Este tipo de corrosión se presenta en partes tensionadas, sometidas a la acción agresiva del cloruro y a una temperatura mayor a la ambiente. Para aumentar la resistencia a la corrosión por cloruros, al acero se debe incorporar molibdeno (tipo AISI 316, 317, entre otros).

Dentro de los aceros inoxidable el acero AISI 316l es un acero inoxidable austenítico que contiene en su composición cerca del 3% de molibdeno para aumentar su resistencia a la corrosión por picaduras. El Mo influye sobre la pasividad y la resistencia química de los aceros inoxidable en presencia de ácidos reductores y en presencia de iones Cl^- , frente a los cuales, la pasividad del cromo es poco estable. El molibdeno estabiliza la ferrita, también tiene resistencia al ataque por ácido sulfúrico. Además, contiene un máximo de 0.03% C para evitar la precipitación de carburos de cromo por calentamiento. La disminución de cromo hace perder la propiedad inoxidable en esa zona conduciendo a la corrosión intergranular.

2.3.2 ACEROS INOXIDABLES FERRÍTICOS

Su nombre lo deben a que tiene una estructura conformada por ferrita, estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC, por sus siglas en inglés), que es la misma que tiene el hierro a temperatura ambiente. Son aleaciones magnéticas y no pueden ser endurecidas por tratamiento térmico. Su principal ventaja es la resistencia a la corrosión bajo tensiones en presencia de cloruros, resistencia a la corrosión atmosférica.

Los aceros ferríticos contienen entre 11 y 30 % de Cr, con pequeñas cantidades de elementos como C, N, y Ni. Los aceros de bajo Cr (11 %, tipos AISI 405 y AISI 409) son los aceros ferríticos que últimamente tienen más aplicación y son fácilmente trabajables. Los aceros con contenido de Cr intermedio (16 a 18 %, tipos AISI 430 y AISI 434) son usados para accesorios en la industria automotriz y utensilios de cocina. Los aceros de alto Cr (19 a 30 %, tipos AISI 442 y AISI 446) a los cuales se los denomina como superferríticos son usados para aplicaciones que requieren alta resistencia a la oxidación y a la corrosión [53].

2.3.3 ACEROS INOXIDABLES MARTENSÍTICOS

Estas aleaciones son magnéticas y su estructura tratada térmicamente es tetragonal centrada en el cuerpo (BTC, por sus siglas en inglés). Los miembros de esta familia de aceros inoxidable pueden ser endurecidos y templados como otras aleaciones de acero. El block básico de construcción es el tipo 410, el cual consiste en 12% Cr, 0.12% C y el resto de Fe. Estos aceros son aleaciones que tienen una estructura austenítica a elevadas temperaturas y que puede ser transformada a martensita después de un tratamiento térmico de temple. La martensita es luego revenida para producir altas durezas y resistencias manteniendo una adecuada resistencia a la corrosión. El contenido de carbono de estas aleaciones varía en un amplio rango (entre 0.15% y 1 %C), mientras que el contenido de cromo, Cr, suele oscilar entre el 12% y 18% [48].

2.4. PROCESOS DE UNIÓN

Los procesos de unión como parte de una ruta de fabricación ofrecen varias ventajas técnicas y económicas considerables. Cuando las estructuras requieren la función de dos o más materiales disímiles es claramente necesario algún proceso de unión, pero incluso las estructuras de materiales símiles se fabrican de manera más económica uniendo subestructuras de geométrica simple, comparadas con aquellas que han sido maquinadas o formadas desde una sola pieza [55].

Una amplia variedad de técnicas pueden ser utilizadas para unir materiales símiles y disímiles, pero en la práctica el número de procesos que se emplean es limitado para una aplicación específica por factores técnicos y económicos tales como las características de los materiales y las condiciones de servicio requeridas [56]. La Figura 2.6 muestra un espectro de cuatro de los procesos más importantes de unión y a continuación se describen brevemente:

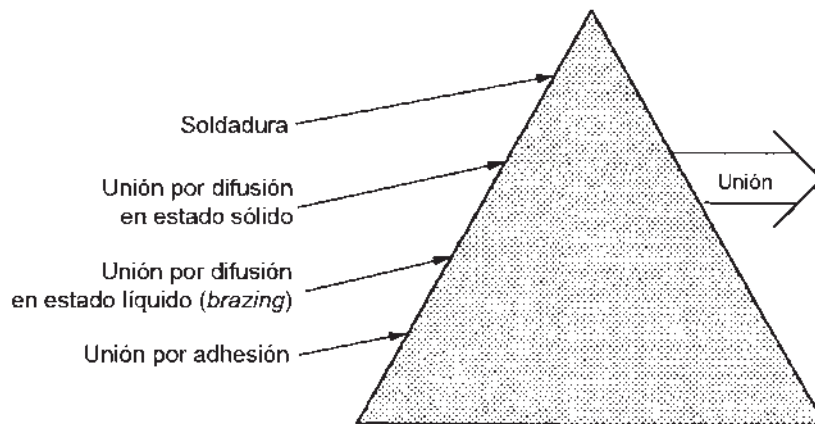


Figura 2.6 Espectro de algunos de los procesos de unión más importantes [56].

1. *Soldadura por fusión*, implica la fusión de las superficies de los componentes y el mezclado de la piletta líquida antes de solidificar para formar una unión permanente.
2. *Unión por difusión en estado sólido*, las superficies a unir son presionadas una contra otra y calentadas para causar la unión de los componentes por interdifusión.

3. *Unión por difusión en estado líquido (brazing)*, el metal de aporte líquido (*braze*) fluye entre las superficies de los materiales base y solidifica para formar una unión permanente.
4. *Unión por adhesión*, las superficies de los componentes son colocadas cara a cara junto con un fluido de compuestos orgánicos que se polimerizan para formar intercapas de unión rígida.

Generalmente, las técnicas de soldadura se clasifican en dos categorías: procesos de soldadura por fusión (por ejemplo, soldadura de arco eléctrico) y procesos de soldadura en estado sólido (por ejemplo, soldadura por presión). En el primer caso, los enlaces son establecidos por la formación y solidificación de una fase líquida en la interface, mientras que en el segundo caso la presión aplicada tiene un papel clave en unir las superficies dentro de distancias interatómicas. Aunque no se conocen los detalles exactos sobre los métodos reales usados en el pasado por los herreros y artesanos, es evidente que la soldadura de estado sólido se ha utilizado por más de mil años [57].

La unión por difusión, como subdivisión de la soldadura en estado sólido y de la soldadura en fase líquida, es un proceso de unión donde el mecanismo principal es la interdifusión de átomos a través de la interface. El Instituto Internacional de Soldadura "*International Institute of Welding*" (IIW) ha adoptado una definición modificada de la unión por difusión en estado sólido, propuesta por Kazakov [58]:

- *La unión por difusión en estado sólido*, es un proceso para producir una unión monolítica a través de la formación de enlaces a nivel atómico, como resultado del cierre de las superficies debido a la deformación plástica localizada a elevada temperatura, lo cual ayuda a la interdifusión de las capas superficiales de los materiales base.

Normalmente, la unión por difusión en estado sólido se lleva a cabo a altas temperaturas, cerca de 50%-90% de la temperatura de fusión del material base. Se utilizan tiempos más largos que los usados en los procesos de soldadura por presión, por ejemplo soldadura por laminado o forja, para permitir que los mecanismos de deformación plástica bajo carga constante contribuyan

a la unión y conduzcan a una reducción en la presión requerida para el contacto íntimo entre las superficies. Así, en contraste con la mayoría de los procesos de soldadura en estado sólido, la unión por difusión no se asocia normalmente con grandes cantidades de deformación.

Por el contrario, la unión por difusión en estado líquido depende de la formación de una fase líquida en la línea de enlace durante un ciclo de unión isotérmico. Esta fase líquida penetra en el material base y solidifica eventualmente como consecuencia de la difusión a temperatura constante. Por lo tanto, este proceso se conoce como unión por difusión en fase líquida transitoria "*Transient Liquid Phase*" (TLP). La fase líquida en la unión por difusión en TLP es formada insertando una intercapa que forma una fase de bajo punto de fusión, por ejemplo un eutéctico o peritético, después de la interdifusión preliminar entre la intercapa y el metal base a una temperatura sobre la temperatura eutéctica, T_E . Notar que la fase líquida podría ser formada alternativamente insertando una intercapa con una composición inicial apropiada, por ejemplo con una composición eutéctica que funde a la temperatura de unión, T_B . La velocidad de difusión en fase líquida aumenta la disolución y/o remoción de la capa de óxido, promoviendo el contacto íntimo entre las superficies. Por lo tanto, la presencia de una fase líquida reduce la presión requerida para la unión por difusión en TLP en comparación con la unión por difusión en estado sólido y puede superar el problema asociado con la unión por difusión en estado sólido de los materiales con una capa estable del óxido [60].

Las características más prometedoras de la unión por difusión es obtener uniones de alta integridad con mínimos efectos detrimentales sobre el material base en la región de unión y también la posibilidad de unir materiales disímiles. Por consiguiente, el interés en la unión por difusión ha estado creciendo en los últimos cuarenta años. La combinación de la unión por difusión y el formado superplástico para producción de estructuras complejas (por ejemplo, estructuras tipo panel) también ha contribuido una parte en el aumento del uso de este proceso como método de unión comercial.

La unión por difusión de la mayoría de los metales se realiza bajo vacío de 0.75-0.0075 mTorr en una atmósfera inerte (N_2 o Ar) para reducir la oxidación de las superficies. Aunque es escaso, pero cuando los metales tienen películas de óxido que son termodinámicamente inestables a la temperatura de unión (por ejemplo, plata), se pueden llevar a cabo las uniones en aire [61].

2.4.1 UNIÓN POR DIFUSIÓN EN ESTADO SÓLIDO

La unión por difusión en estado sólido es un proceso para la fabricación de uniones metal/metal, cerámico/cerámico y cerámico/metal, donde el principal propósito, es conseguir que las superficies de los metales base estén lo suficientemente cerca para que la interdifusión pueda dar lugar a la formación de un enlace. En la práctica, debido a que la aspereza superficial sobrepasa la escala atómica, no es posible poner en contacto las superficies de los materiales base dentro del rango de distancias interatómicas por simple contacto. Incluso las superficies altamente pulidas tienen contacto solamente en sus asperezas y la relación entre área de contacto/área de superficie es muy baja. Así el mecanismo de unión por difusión en estado sólido se puede clasificar en dos etapas principales [59].

Durante la primera etapa, las asperezas en cada una de las superficies se deforman plásticamente conforme es aplicada la presión. Estas asperezas surgen de las marcas de desbaste y pulido que se han producido en la etapa de preparación superficial. La micro-deformación plástica procede hasta que el esfuerzo localizado en el área de contacto se vuelve menor que el esfuerzo de cedencia del material a la temperatura de unión. De hecho, el contacto inicial ocurre entre las capas de óxido que cubren las superficies. Conforme procede la deformación de las asperezas, se establece más contacto metal/metal debido a la remoción local de películas de óxido frágiles. Al final de la primera etapa, el área unida es menor del 10% y un gran volumen de huecos y óxido permanecen entre las regiones unidas. En la segunda etapa de unión, los mecanismos activados térmicamente conducen la contracción de los huecos, lo que conlleva a un aumento en el área de unión. Este ejemplo, aunque es muy idealizado refleja algo de la motivación que ha conducido al desarrollo de las diferentes técnicas de la unión por difusión en estado sólido [62-63].

El proceso funciona más adecuadamente para la unión de componentes metálicos similares y con superficies libres de óxidos, sin embargo también se pueden realizar uniones combinando materiales metálicos disímiles. La temperatura de unión no debe ser tan elevada que cause la fusión de un componente, sino que sea la adecuada para permitir la difusión, el cierre de porosidad microscópica en la interfase y la disolución de las películas de óxido superficiales. Si la película de óxido del componente con punto de fusión más alto no es soluble, las asperezas del

otro componente deben ser lo suficientemente rígidas para raspar la superficie contraria y remover el óxido para lograr la unión mecánica. Una vez que se haya alcanzado el contacto metal/metal, ocurrirá la interdifusión si los dos componentes son mutuamente solubles y si la temperatura de unión es lo suficientemente alta, sin embargo para algunos sistemas, la interdifusión debe ser restringida porque da lugar al crecimiento de películas frágiles de compuestos intermetálicos.

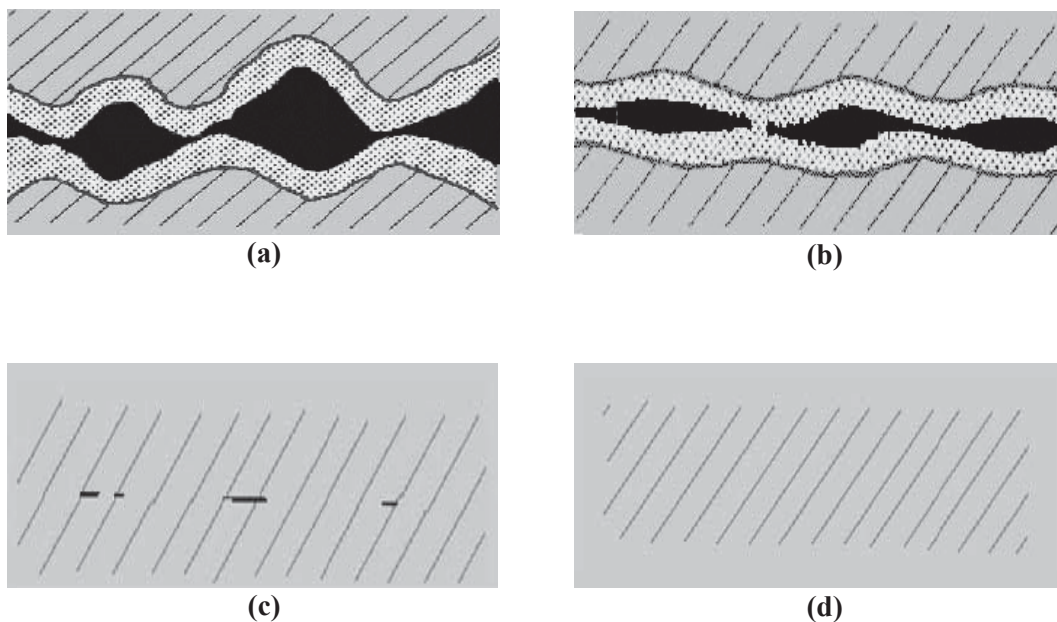


Figura 2.7 La unión por difusión induce crecimiento en el área de contacto de dos superficies microscópicamente rugosas y onduladas: a) contacto inicial, b), c) y d) crecimiento progresivo debido al flujo plástico y la difusión [62].

La presión uniaxial ha sido utilizada ampliamente para producir uniones en componentes metálicos por difusión en estado sólido, sin embargo el requisito de pulido de las superficies de los materiales antes del proceso de unión representa una desventaja técnica y económica significativa que ha conducido al desarrollo de técnicas para lograr el conformado de superficies metálicas con un acabado pobre. Las cuatro técnicas más notables son *soldadura por presión*, *unión por rolado*, *formado superplástico* y *prensado isostático en caliente*. A continuación se explica brevemente cada técnica:

a) Soldadura por presión

Utiliza una herramienta tipo punzón para lograr la unión localizada en las hojas de metal. El punzonado disminuye el espesor de la hoja por arriba del 50% y no sólo pone en contacto íntimo las superficies en la región de unión, sino que también destruye y dispersa los óxidos superficiales. El proceso se realiza a temperatura ambiente o moderada, así que existe poca interdifusión de los materiales [55, 61].

b) Unión por laminado

En contraste, produce una región uniforme y unidireccional en las hojas metálicas, las cuales son sometidas a grandes reducciones de espesor en el tren de laminación, lo que provoca que sean extendidas conforme el contacto íntimo es alcanzado y de la misma forma las películas del óxido en las superficies son destruidas y dispersadas. Para el aluminio la reducción mínima necesaria a temperatura ambiente para alcanzar la unión es del 40% y para el Fe es del 65%. Las reducciones más pequeñas se aplican para lograr la unión a temperaturas más altas. Generalmente, pero no es una práctica común, unir combinaciones de metales disímiles [65].

c) Formado superplástico/unión por difusión

Es un nuevo proceso de unión y fabricación que depende del tamaño de grano fino de los materiales tales como aleaciones de Al y Ti ya que pueden experimentar grandes deformaciones a temperaturas moderadas sin que se fracturen [66].

d) Prensado isostático en caliente

Difiere de los otros procesos de unión por difusión en estado sólido debido al uso de un fluido comprimido, comúnmente Ar. Los componentes de material similar o disímil son colocados en la forma del producto final, este arreglo es llevado a una prensa isostática en caliente que se sujeta a un ciclo de unión por difusión térmica a elevada temperatura y a una presión de gas isostática al mismo tiempo. Una ventaja particular es que la naturaleza isostática del proceso permite que se puedan utilizar presiones más altas para producir un contacto íntimo en las superficies sin causar deformación macroscópica en los componentes.

Hasta ahora, las técnicas mencionadas se realizan mediante procesos en estado sólido, sin embargo algunos métodos de unión considerados como variantes de la unión por difusión en

estado sólido implican la existencia de una fase líquida transitoria. Un ejemplo es la *soldadura por fricción* [67-68] en la cual dos materiales similares o disímiles son colocados en un torno, mientras que uno gira rápidamente el otro permanece estático y posteriormente el componente en movimiento es apisonado contra su socio por un breve tiempo. La acción de freno que tiene el componente estático en las primeras etapas de contacto genera el calor que funde las superficies y el posterior apisonamiento lleva este líquido hacia afuera de las superficies, limpiándolas y formando la unión. Otro proceso relacionado es la *soldadura por explosión* [69] en la cual las placas del mismo o diferente metal son dirigidas juntas hacia un explosivo que causa el contacto de las superficies al formarse un pseudo-líquido.

2.4.1.1 FORMACIÓN DE LA UNIÓN POR DIFUSIÓN EN ESTADO SÓLIDO

La unión por difusión en estado sólido se realiza con materiales símiles o disímiles a elevada temperatura con la aplicación de una presión externa adecuada sin producir la deformación permanente de los materiales. Los componentes se pueden unir directamente o por medio de una intercapa insertada entre las superficies pero la temperatura empleada esta siempre por debajo de la T_M de los componentes o de la intercapa. Hay varias hipótesis para explicar cómo se forma la unión en el estado sólido [58]. La "*hipótesis de la película*" destaca el efecto de las características de la película superficial en el proceso de unión. Según esta hipótesis, las diferencias observadas en la soldabilidad de varios metales son atribuidas a las diversas propiedades de sus películas superficiales y se asume que todos los metales se unen si las superficies son contactadas dentro del rango de las fuerzas interatómicas. Una teoría diferente, la "*hipótesis de la recristalización*", sugiere que el endurecimiento por deformación de las superficies durante la deformación plástica causa que los átomos se muevan de un lado a otro en la interface a elevada temperatura. Posteriormente, los granos nuevos crecen en la interface y se crea la unión. La "*hipótesis de la teoría electrónica*" se basa en la formación de una configuración electrónica estable como resultado de la formación de un enlace metálico. En la "*hipótesis de la dislocación*", la exposición de dislocaciones en la superficie debido a la deformación plástica rompe la película de óxido y produce escalones a nivel atómico que aumenta el enlace de las piezas de unión. Finalmente, la "*hipótesis de la difusión*", que es la hipótesis comúnmente más aceptada, considera la contribución de la difusión interatómica

durante la formación del enlace [70]. A continuación se describe el modelo considerando para un sistema ideal que toma en consideración esta última hipótesis.

El proceso de unión por difusión consiste de cuatro pasos.

1. Realizar el contacto entre las superficies.
2. Formación del interface.
3. Interdifusión de los componentes.
4. En algunos sistemas, crecimiento de grano.

Los modelos de sistemas ideales asumen que no existe una barrera energética para la creación de una interface entre las superficies de contacto, así que la formación de la unión requiere simplemente del contacto entre las superficies de los componentes. Para lograr el contacto entre las superficies que no estén totalmente lisas se requiere aplicar trabajo mecánico, pero la subsecuente creación de una interface es energéticamente más favorable para los componentes en la unión por difusión.

Debido a que no existe un obstáculo inherente para transformar el área de contacto de las superficies a interfaces, los modelos de la unión por difusión abarcan tanto la formación inicial de las áreas de contacto y la subsecuente formación de la unión por el crecimiento de las interfaces. Usualmente, la unión se ejemplifica con dos pequeñas piezas de material de superficies planas y de características topográficas idénticas, donde el contacto inicial se hace a través de los picos. Este contacto aplana los picos, creando áreas unidas con superficies curvadas y posteriormente dejando huecos aislados, ver Figura 2.8.

La fuerza que impulsa el subsecuente crecimiento de las áreas unidas y la contracción de los huecos es la aplicación de una presión externa y la disminución de la energía superficial del sistema producido por la formación de la interfase. La presión causa que las asperezas se deformen plásticamente, además también mejoran el transporte de masa disminuyendo el potencial químico de las vacancias cercanas a la interfase.

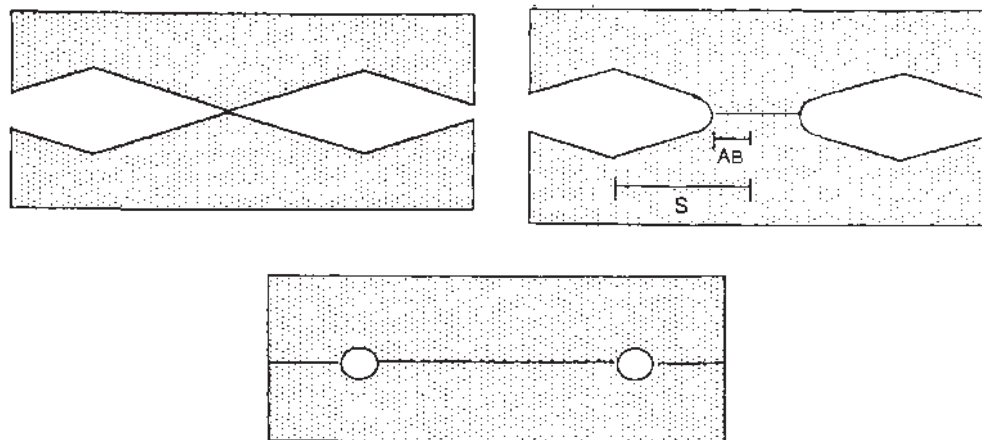


Figura 2.8 Etapas de crecimiento en el área de contacto entre las asperezas, mostrando la formación de un cuello que posteriormente crece para crear huecos esféricos aislados [56].

La formación de las áreas unidas y su subsecuente crecimiento requiere de la operación de una serie de procesos. El contacto inicial se logra por una deformación plástica instantánea cercana a los picos de la superficie, creando un área de contacto/interface con un ancho A_B como se muestra:

$$A_B = \frac{P_{ext} S}{\text{Constante} \sigma_Y} \quad (2.1)$$

donde, P_{ext} es la presión aplicada externamente, S es la distancia entre las crestas, σ_Y es el esfuerzo de cedencia del material. La *constante* refleja una restricción geométrica en la deformación y para una geometría triangular tiene un valor aproximado de 2.8.

El crecimiento de las áreas unidas y el cierre de huecos subsecuentes son conseguidos por los mecanismos del transporte de masa, ver Figura 2.9. Como se indica en la Figura 2.9, el flujo plástico cierra los huecos por aplastamiento. Incluso para los sistemas más simples, las velocidades en que estos procesos funcionan dependen de las características del material y la temperatura. De manera que, la etapa en estado estable del flujo plástico tiene una velocidad de deformación lineal que se puede derivar de la expresión:

$$\frac{d\varepsilon_{ss}}{dt} = A \left(\frac{\sigma}{E} \right)^n \exp\left(\frac{-Q_V}{RT} \right) \quad (2.2)$$

donde σ es el esfuerzo, E es el módulo de elasticidad, n es un término de potencia con un valor entre 4 y 5, el Q_V es la energía de activación para la difusión volumétrica y A es una constante relacionada con la deformación del material, tales como el vector de *Burgers*.

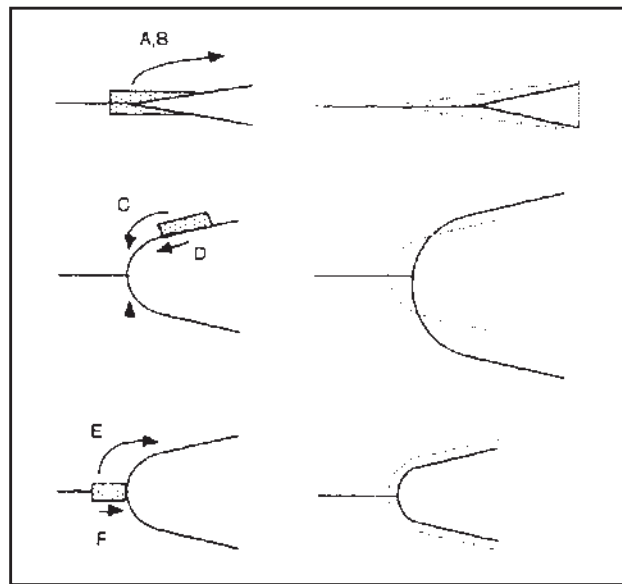


Figura 2.9 Mecanismos de transporte de masa que involucran el crecimiento de las áreas unidas: A-deformación plástica instantánea, B-deformación plástica bajo deformación constante, C-difusión volumétrica, D-difusión superficial, E-difusión volumétrica desde una interface, F-difusión a lo largo de una interface [56].

Describir la operación del proceso de difusión incluso para el más simple de los sistemas es complicado debido a que varios mecanismos para el transporte de masa pueden operar en el cierre de los huecos como se muestra en la Figura 2.9. Sin embargo, la fuerza que impulsa a cada uno de ellos es un gradiente de actividad de acuerdo con la primera ley de Fick:

$$J = -D \left(\frac{d\alpha}{dx} \right) \quad (2.3)$$

donde J es el flujo de material, D es el coeficiente de difusión y $(d\alpha/dx)$ es el gradiente que puede cambiar con el tiempo. Tres diferentes mecanismos de difusión pueden operar simultáneamente cuando se realiza la unión, que son la difusión superficial, volumétrica y/o interfacial, como se muestra en la Figura 2.9. Para realizar cualquier descripción de transporte de masa por difusión se requiere del conocimiento de los coeficientes de difusión volumétrica, D_V , difusión superficial, D_S y difusión interfacial, D_{int} . En la práctica, el coeficiente de difusión interfacial se puede comparar con el coeficiente de difusión en el límite de grano, D_{GB} , cuando los componentes que se unen son similares. Los cálculos de transporte de masa son complicados debido a que los procesos de difusión superficial e interfacial pueden operar solamente dentro de una región muy fina aproximándose a dimensiones atómicas. Las características del transporte de masa para distintos metales se presentan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Propiedades del transporte de masa para algunos metales a temperatura de $0.9 T_M$ [56].

<i>Metal</i>	T_M, K	$D_V, m^2 s^{-1}$	$D_{GB}, m^2 s^{-1}$	$D_S, m^2 s^{-1}$	P_{vap}, Pa
Al	933	2.4×10^{-11}			4.7×10^{-9}
Ag	1234	8.5×10^{-14}	7.0×10^{-10}		1.7×10^{-2}
Au	1338	2.5×10^{-13}	1.3×10^{-10}		2.2×10^{-5}
Cu	1356	7.3×10^{-14}		3.4×10^{-9}	1.4×10^{-3}
Fe	1808	3.8×10^{-14}	1.2×10^{-9}	5.8×10^{-7}	1.5×10^{-1}
Ni	1726	4.5×10^{-14}	1.9×10^{-10}		1.5×10^{-2}
Ti	1940	5.0×10^{-12}			2.7×10^{-2}
W	3660	1.8×10^{-14}	5.2×10^{-10}		1.9×10^{-1}

Calcular la velocidad de formación de la interface usando éstos y otros datos es complicado debido a que todos los procesos de cerrado pueden operar simultáneamente y un cambio de forma causado por un proceso puede afectar el transporte de masa del otro.

2.4.2 UNIÓN POR DIFUSIÓN EN FASE LÍQUIDA TRANSITORIA (TLP)

En años recientes, se ha extendido el número de sistemas que pueden ser unidos por las técnicas de unión por difusión en fase líquida transitoria (TLP). El proceso de unión por fase líquida transitoria consiste en colocar una intercapa metálica de baja temperatura de fusión entre las superficies de los componentes y después calentar el ensamble para lograr la unión con una composición uniforme. Para un sistema idealizado, el resultado final del proceso es simple de describir, pero la secuencia de operaciones que conducen a esto es compleja como se muestra en la Figura 2.10. El calentamiento a la temperatura de unión transforma la intercapa al estado líquido, ya sea por simple fusión o por la interacción con los materiales base, produciendo una aleación de más bajo punto de fusión. El ensamble es mantenido a esta temperatura por determinado tiempo para que exista la difusión de los materiales base hacia la fase líquida y en forma viceversa. El ingreso del material base causa inicialmente un aumento del volumen en la fase líquida, pero el efecto subsecuente es la disminución del volumen debido al incremento en la concentración del material base en la fase líquida, y por consecuencia se provoca un aumento en la temperatura de fusión del líquido y se induce la solidificación isotérmica. La interdifusión posterior causa que la junta líquida solidifique totalmente y además produce una homogeneización química de la unión con una composición similar a la de los materiales base.

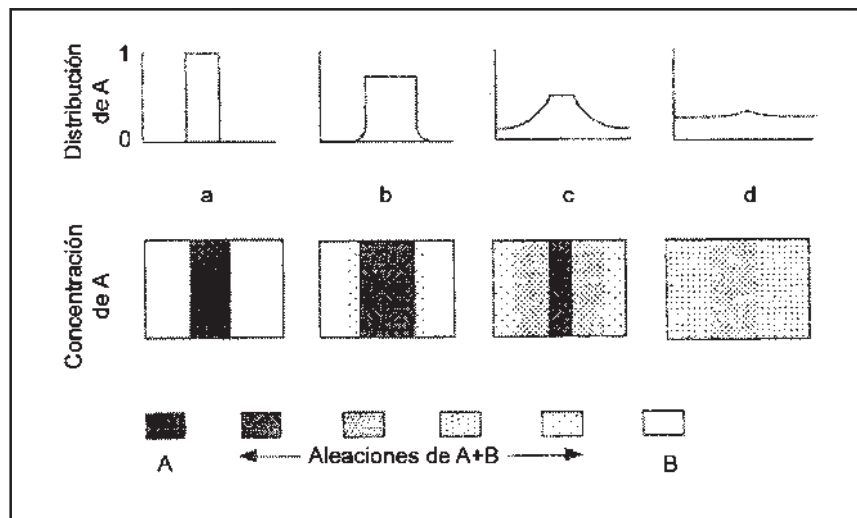


Figura 2.10 Etapas en la unión por fase líquida transitoria de los materiales base B usando una intercapa A: (a) formación de una junta líquida; (b) engrosamiento de la junta debido al ingreso del metal B; (c) adelgazamiento debido a la solidificación isotérmica; (d) homogeneización del sistema completamente sólido [56].

2.4.2.1 FORMACIÓN DE LA UNIÓN EN LOS PROCESOS DE DIFUSIÓN EN TLP

La fuerza que impulsa la creación de la interfase es la disminución de la energía del sistema producida por el reemplazamiento de las superficies de los componentes en interfaces, aunque el mecanismo predominante que efectúa esta transformación es la interdifusión que se produce entre los componentes y las intercapas.

Los estudios científicos de estos procesos son relativamente recientes y hasta ahora se han concentrado principalmente en el aspecto fenomenológico de la técnica TLP en los sistemas de metal/metal. La Figura 2.11 muestra un diagrama de fase eutéctico simple donde B representa un material base puro y A es el soluto que difunde (es decir, la intercapa sólida) con solubilidad limitada en B. Se han identificado seis etapas secuenciales en el proceso de unión de un sistema idealizado. Las seis etapas son descritas a continuación:

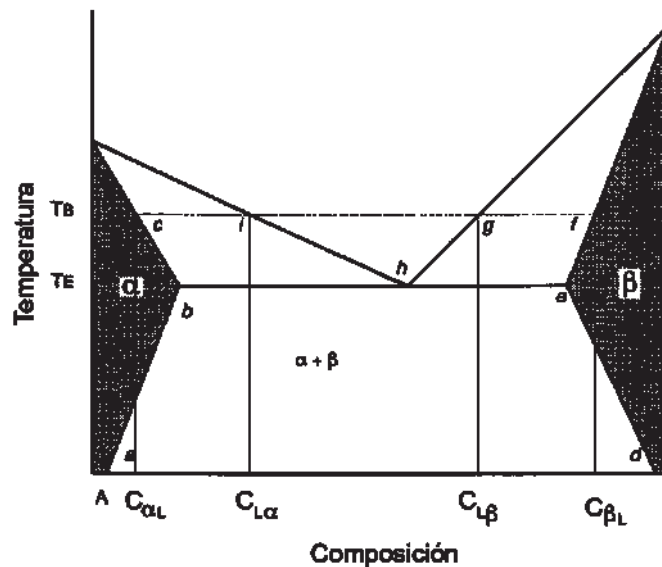


Figura 2.11 Diagrama de fase binario del sistema A-B [56].

1. El arreglo inicial de los componentes y la intercapa antes del proceso de unión causa la deformación plástica de asperezas, produciendo pequeñas áreas aisladas de contacto sólido/sólido y formación de la interfase.

2. Aumentar la temperatura de unión a T_E causa deformación plástica adicional en las asperezas y por lo tanto el crecimiento de las islas en la interface, debido a que el esfuerzo de cedencia disminuye con la temperatura. La interdifusión ocurre a una velocidad cada vez mayor durante el calentamiento lo que permite el cambio de las composiciones de la intercapa y los componentes a medida que la unión se calienta a T_E . La región superficial de la intercapa de metal A, se alea para producir una fase α que contiene un aumento en la cantidad de B, mostrado como $a \rightarrow b$ en la Figura 2.11, mientras que las superficies de los componentes de B son aleadas para producir una fase β que contiene un aumento en la cantidad de A, mostrado como $d \rightarrow e$.
3. El aumento de la temperatura de T_E a la temperatura de unión T_B causa que tanto el contenido del metal B de la fase α y el contenido del metal A de la fase β disminuya, de $b \rightarrow c$, ($C_{\alpha L}$), y de $e \rightarrow f$, ($C_{\beta L}$), formándose un líquido eutéctico con una composición que está dentro de la región ghi . Este líquido moja y se esparce sobre las superficies sólidas de los componentes y de la intercapa para aumentar su área de contacto y por consiguiente la velocidad de aleación y formación del líquido causada por la interdifusión.
4. Mantener el ensamble a la temperatura de unión T_B causa una homogenización de la fase líquida esparcida sobre toda la superficie y además un ensanchamiento inicial conforme la interdifusión prosigue, ver Figura 2.12(a), hasta que el perfil de composición en la fase líquida se nivela, es decir la difusión en el líquido cesa [71]. La interdifusión posterior causa un cambio progresivo en la composición del líquido desde el punto h hasta el g , disminuyendo su concentración a $C_{L\beta}$. La velocidad de esta homogeneización es controlada principalmente por el coeficiente de difusión en la fase líquida y por lo tanto esta etapa tarda corto tiempo en ser completada.
5. A partir de entonces, inicia la solidificación isotérmica del líquido causando adelgazamiento y posteriormente la desaparición completa de la capa líquida. La solidificación isotérmica ocurre conforme los átomos de A comienzan a difundir hacia la fase sólida y la zona líquida se contrae para mantener las composiciones de $C_{L\beta}$ y $C_{\beta L}$ en equilibrio en las fronteras sólido/líquido en movimiento, Figura 2.12(b). El coeficiente de interdifusión en la fase sólida (β) controla la velocidad de solidificación y debido a que la

difusividad en el sólido es muy baja el consumo de la fase líquida es muy lento comparado a la etapa de disolución inicial en la cual la difusividad en el líquido controla la velocidad de reacción. Debe ser mencionado que la solidificación puede ocurrir antes de alcanzar la temperatura de unión si la velocidad de calentamiento entre la temperatura eutéctica y la temperatura de unión es demasiado baja.

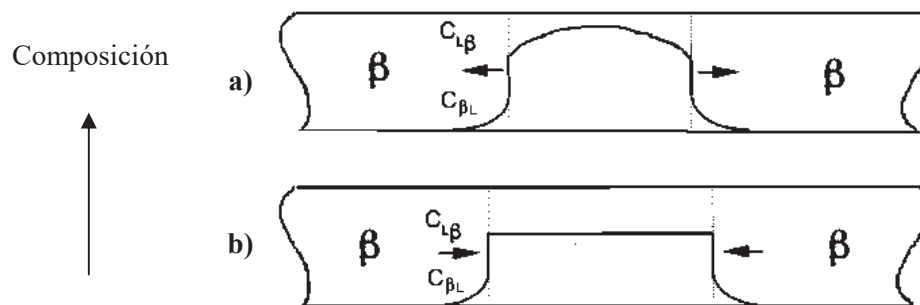


Figura 2.12 (a) Disolución del metal base y homogenización de la fase líquida, (b) inicio de la solidificación isotérmica en la unión por difusión en TLP. Las flechas muestran la dirección de movimiento de la interfase sólido/líquido [70].

En la etapa de homogeneización en estado sólido, el gradiente de concentración del soluto alrededor de la interface disminuye. Esto es debido a la difusión posterior del soluto en el material base. Teóricamente, la composición química del área adyacente a línea de unión podría aproximarse a la del material base [73-74].

Finalmente, hay que considerar una diferencia entre los procesos de *brazing* y la unión por difusión TLP. La fase líquida en un proceso *brazing* moja el metal base y solidifica únicamente cuando la temperatura de la interface disminuye. Sin embargo, en la unión por difusión en TLP, la interdifusión entre la fase líquida y el metal base conduce a un cambio en la composición de la fase líquida y consecuentemente, a la solidificación isotérmica. La temperatura de unión es determinada generalmente por la temperatura en la cual se forma la fase líquida, es decir está ligeramente sobre la temperatura eutéctica correspondiente.

Zhou [56] propuso el modelo de sistemas idealizados, que está enfocado principalmente a configuraciones en las que una intercapa de metal A puro es usada para unir componentes de metal B puro, la delgadez de la intercapa es tal que los contenidos de A y de B en el ensamble están dentro de la región de la fase β mostrada en la Figura 2.11. En un sistema ideal no hay barreras para hacer el contacto directo entre los materiales de unión, por lo que el contacto y la formación de la interface son equivalentes. De esta manera, la formación de la interfase comienza inmediatamente con el contacto de las puntas de las asperezas de los componentes y la intercapa, este grado de formación inicial depende del esfuerzo aplicado al ensamble y de las propiedades de resistencia a la cedencia de las asperezas. Como en el caso de la unión por difusión en estado sólido, las islas de la interface son formadas casi instantáneamente por deformación plástica para distribuir la presión aplicada de acuerdo con la siguiente expresión:

$$A_F = \frac{P_{ext} S}{\text{Constante } \sigma_y} \quad (2.4)$$

donde A_F es el área interfacial, y la *constante* se aproxima a un valor de 3 para las asperezas con secciones triangulares. Generalmente, en la práctica la P_{ext} aplicada es baja e intenta únicamente mantener el ensamble en posición mientras es calentado a la temperatura de unión. Por lo tanto, el área interfacial creada por la deformación plástica también será baja, hasta que el esfuerzo por deformación se vuelva pequeño a temperaturas cercanas a $0.6 T_M$. A elevadas temperaturas, la deformación plástica bajo carga constante también puede causar crecimiento del área contacto/interface de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\frac{d\varepsilon_{ss}}{dt} = A \left(\frac{\sigma}{E} \right)^n \exp\left(\frac{-Q_V}{RT} \right) \quad (2.5)$$

sin embargo, esta contribución al crecimiento del área interfacial será relativamente pequeña debido a la lentitud de la deformación plástica bajo carga constante y al breve tiempo a altas temperaturas. Una vez que se forma el líquido, su flujo se convierte en el mecanismo dominante en la creación de la interface.

2.5 CORROSIÓN

Cuando la corrosión se desarrolla en un medio acuoso, se le considera de naturaleza electroquímica, ya que involucra tanto un cambio de materia como un cambio de carga eléctrica. Como todo proceso electroquímico, la corrosión requiere de condiciones mínimas para que pueda suceder [75]:

1. Existencia de un conductor, el cual transportará corriente eléctrica, mediante el movimiento de electrones (conductor metálico).
2. La presencia de un electrolito o conductor iónico, el cual transportará corriente eléctrica mediante el movimiento de iones.
3. La existencia de una zona anódica, la cual sufrirá la corrosión y, por consiguiente, producirá electrones.
4. La existencia de una zona catódica, la cual consumirá los electrones producidos.
5. La existencia de una fuerza impulsora o diferencia de potencial.

La falta de alguno de estos componentes impedirá que la corrosión se desarrolle. Sin embargo, una vez cumplidas estas condiciones, puede circular una corriente eléctrica dando lugar a un consumo de metal (corrosión) en el ánodo. La diferencia de potencial creada entre el ánodo y el cátodo provoca una migración de electrones desde el ánodo al cátodo a través de un conductor metálico [76]. La naturaleza electroquímica de la corrosión puede ser representada por el ataque que sufre el Fe inmerso en un medio ácido, Figura 2.13.

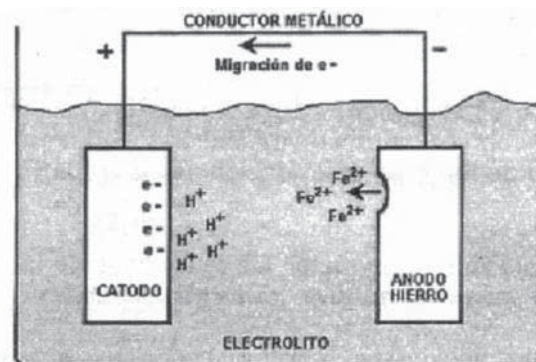


Figura 2.13 Celda de corrosión del hierro en un medio ácido [75].

En la Figura 2.13, se puede observar un electrodo anódico y un electrodo catódico, inmersos en un medio electrolítico. La diferencia de potencial creada entre los dos electrodos, provoca una migración de electrones desde el ánodo al cátodo. Cuando la corrosión sucede, se presentan dos reacciones electroquímicas al mismo tiempo.

a) Reacción de oxidación o anódica

Esta reacción libera un número "n" de electrones al oxidarse, corroerse o disolverse el metal. Esta reacción es la causante de la destrucción del metal. La reacción anódica de la Figura 2.13 está representada como:



b) Reacción de reducción o catódica

En esta reacción se consumen los electrones producidos en la reacción anódica. Alguna especie iónica se reduce para transformarse en una especie con menor estado de oxidación. La reacción catódica de la Figura 2.13 está representada como:



Por lo tanto la reacción total de la corrosión, estará dada por la suma de las reacciones de las ecuaciones 2.6 y 2.7 dando:



En el electrolito, la corriente se transporta por portadores positivos y negativos conocidos como iones. La corriente que transporta cada ión depende de su movilidad y de su carga eléctrica. Entonces, la corriente de corrosión consiste de un flujo de electrones que circulan dentro del metal y de un flujo de iones que se transportan dentro de un electrolito.

Una *interfase electroquímica* se considera una distribución de cargas en cada fase que delimita y permanece eléctricamente neutra. Una interfase es una zona que divide a dos fases. Vista como la porción de una celda galvánica, es la zona comprendida entre la superficie del

electrodo metálico y la solución. La diferencia de potencial en una interfase es la que existe entre los potenciales de la fase metálica y de la fase solución.

La interfase entre un metal y una disolución podría ser visualizada como una línea con un exceso de cargas negativas en la superficie del metal, por la acumulación de la carga de los electrones, y un número igual de cargas pero positivas en la disolución cuando está en contacto con el metal. Y aunque cada fase tiene un exceso de cargas, la interfase es eléctricamente neutra.

Existen dos tipos de interfaces electroquímicas:

- a) *Idealmente polarizables*: es la que tiene un sistema que al aplicarle una corriente varía su potencial. No existe paso de cargas a través de ella, por lo tanto, no puede ser utilizado como sistema de referencia. Su resistencia de transferencia es muy grande, tendiendo a infinito.
- b) *Idealmente no polarizables*: la presenta un sistema que al hacerle pasar una corriente no afectará su potencial, existe paso de cargas a través de ella y puede ser empleada como sistema de referencia. Tiene una resistencia de transferencia muy pequeña tendiendo a cero. Por lo tanto, este tipo de interfase es la que tienen los electrodos de referencia, como el electrodo de Calomel [77].

2.5.1 POLARIZACIÓN

La mayoría de las reacciones electroquímicas conducentes a corrosión en medios acuosos se llevan a cabo por lo general de una manera lenta, lo que significa que la tendencia termodinámica de los metales a corroerse es relegada en importancia por factores cinéticos que controlan la velocidad de las reacciones [78].

Se ha determinado que los procesos que se llevan a cabo en la interfase electrodo-electrolito, como lo es un metal que se corroe, están determinados por una relación entre corriente eléctrica y potencial eléctrico.

Al sumergir un material conductor en una solución electrolítica, se establece una diferencia de potencial (ΔE) en la interfase que los separa. Dicha diferencia de potencial está relacionada con el estado termodinámico de esta interfase, esto es, la determinación de ΔE a través de la interfase da la información respecto a la posibilidad de que se realice una reacción entre el material conductor y el electrolito. En forma general, se plantea una reacción que represente la posibilidad de una reacción en la interfase, sea M un metal en contacto con una solución de sus iones M^{n+} , entonces:



esto quiere decir, que para que se lleve a cabo cualquiera de las reacciones planteadas arriba: oxidación o reducción, se requiere carga eléctrica, electrones (e^{-}), que debe fluir desde algún lado a otro manteniendo en todo momento electro-neutralidad ya que es imposible crear o destruir carga.

Podemos decir entonces que para la reacción de oxidación (2.9), se presenta una corriente anódica I_A y de la misma manera se tiene que hablar de una corriente catódica I_C para la reacción (2.10) o de reducción. Para la condición de equilibrio se pueden escribir las reacciones (2.9) y (2.10) en una sola:



y suponer que I_A es igual a I_C y que por lo tanto, en ese potencial de equilibrio no hay flujo neto de electrones y no hay una corriente eléctrica neta. Si se considera el área del electrodo se puede manejar como variable la densidad de corriente (i), donde $i = I/A$, siendo A el área del electrodo. De la ecuación que representa a la reacción (2.11), se observa que el equilibrio se puede alterar y que una de las dos reacciones puede predominar sobre la otra, esto es, que en un momento dado se puede esperar que $I_A \neq I_C$ y es en ese preciso momento cuando se puede medir un flujo de carga neta.

Entonces queda claro que existe una diferencia de potencial (ΔE) a través de la interfase asociada de alguna manera a un flujo de carga o corriente eléctrica (I_A , I_C). Esto presupone que cuando una de estas variables se modifique, se verá reflejado un efecto en la otra.

La corriente que fluye a través de la interfase, depende de la diferencia de potencial respecto a su valor de equilibrio teniendo $E - E_{\text{corr}}$, donde E_{corr} es el potencial de equilibrio y E es el potencial aplicado. La diferencia entre el potencial aplicado E y el potencial de equilibrio E_{corr} es el sobrepotencial o sobrevoltaje (η).

$$\eta = E - E_{\text{corr}} \quad (2.12)$$

La modificación del potencial de una interfase con respecto a su valor en el potencial de equilibrio, se llama polarización y entonces el sobrepotencial η es una medida de la polarización de la interfase. Al aplicar un sobrepotencial, o polarizar una interfase electrodo-electrolito, los iones cargados positivamente se desplazarán hacia el cátodo en el cual se realiza la reacción de reducción, al completarse la reacción el potencial de la superficie es más negativo, provocando la existencia de un exceso de electrones con sus cargas negativas acumuladas en la interface metal-líquido esperando para reaccionar, este cambio de potencial a negativo es llamado polarización catódica. De forma contraria, los iones negativos se desplazarán hacia el ánodo en el cual se lleva a cabo la reacción de oxidación, produciendo en la interfase un cambio a potencial positivo llamado polarización anódica.

Para presentar los resultados gráficamente se debe medir el área del electrodo de trabajo y dividir cada valor de "I" entre esta área para manejar densidad de corriente "i". Lo más usual es representar la corriente en escala logarítmica y el potencial en escala lineal, la Figura 2.14, muestra una curva de polarización en la que se grafica E vs $\log |i|$, para un sistema dado, donde se establece que para cada valor de sobrepotencial ya sea anódico o catódico aplicado al sistema, este proporciona una respuesta en corriente eléctrica. Este tipo de estimulación al sistema se puede efectuar con un equipo capaz de modificar el potencial de la interfase electrodo-electrolito y mantener el valor del potencial aplicado, esperando la respuesta del sistema como una señal de salida de corriente.

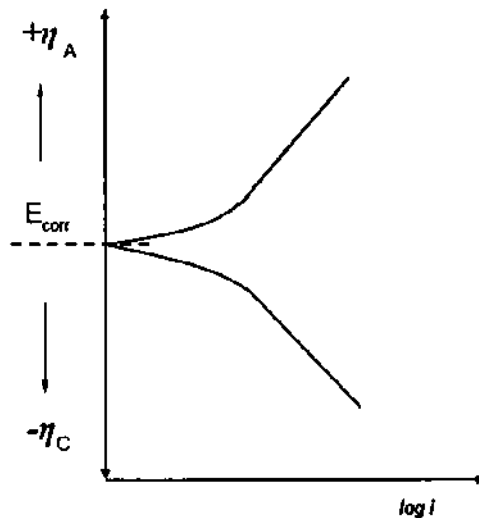


Figura 2.14 Representación esquemática de la curva de polarización [79].

A sobrepotenciales positivos, el comportamiento es anódico (representa la reacción de corrosión) lo que significa que el material interactuó con alguna sustancia oxidante; mientras que para sobrepotenciales negativos, el comportamiento es catódico (representa la reacción de reducción) lo que significa que interactuó con alguna sustancia reductora [79]. El E_{corr} no adquiere ningún comportamiento ya que las velocidades de oxidación y reducción son iguales.

Algunos tipos de polarización son polarización por activación y polarización por concentración. La polarización por activación o por transferencia de carga se refiere a un proceso electroquímico que es controlado por la secuencia de reacciones en la interfase metal-electrolito. Esto es fácilmente ilustrado con la reacción del zinc en solución ácida en donde la formación de hidrógeno es el proceso de reducción, Figura 2.15(a), estos pasos también podrían ser aplicados a la reducción de alguna otra especie sobre la superficie de un metal. Las etapas o pasos que constituyen la polarización por activación son las siguientes: las especies deben de ser primero atraídas y adsorbidas sobre la superficie metálica (paso 1). Después, la transferencia del electrón debe ocurrir (paso 2), resultando en la reducción de la especie. Posteriormente dos átomos de hidrógeno tienen que combinarse (paso 3) y por último formar una burbuja de gas hidrógeno (paso 4). La velocidad de reducción del ión hidrógeno será controlada por la lentitud de estos pasos [78]. Una situación semejante se debe presentar en el proceso anódico que implica la disolución de los átomos metálicos, transformándose en iones y su conversión en productos de

corrosión que pueden permanecer adheridos a la superficie o difundirse hacia el seno de la solución. Tanto el proceso catódico como anódico se efectúan en diferentes etapas que difieren necesariamente en velocidad. De acuerdo con lo anterior se puede decir que un proceso electroquímico está controlado por la etapa más lenta. Se debe tener en cuenta que tanto el proceso anódico como catódico presentan polarización por activación en su etapa de transferencia de cargas. Por lo anterior se deduce que una sola etapa, sea anódica o catódica, puede ser la que controle la velocidad global del proceso de corrosión de un metal en algún medio específico, siempre y cuando se trate de la etapa más lenta.

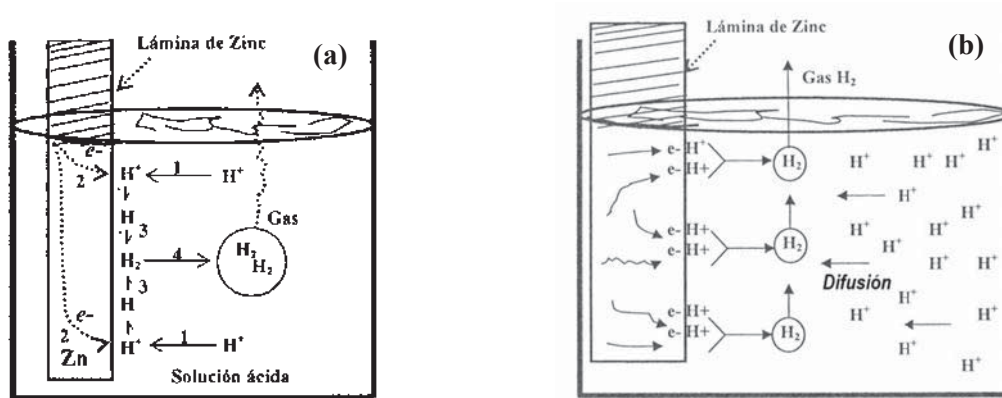


Figura 2.15 Esquema simplificado de la evolución de hidrógeno controlado por: a) Polarización por activación, etapas que suceden en la interfase metal-solución. b) Polarización por concentración, la reacción catódica se vuelve más lenta ante la escases de iones en la cercanía de la interfase metal-solución.

Por otro lado, la polarización por concentración o por transporte de masa se refiere a las reacciones electroquímicas que son controladas por la difusión de reactivos en el electrolito. Por ejemplo en el caso del desprendimiento de hidrógeno, la velocidad de reducción es controlada por la difusión de iones hidrógeno hacia la superficie del metal, Figura 2.15(b). En este caso la velocidad de reducción está controlada por procesos llevados a cabo dentro del volumen de la solución más que en la superficie del metal. La polarización de concentración es significativa; principalmente en los cátodos, cuando hay un agotamiento de los iones de la solución en la interfase que evita continuar con el proceso de transferencia de carga; en ese instante, la velocidad de corrosión es controlada por una etapa mucho más lenta, debido a que los iones tendrán que viajar desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo para realizar el

intercambio de electrones. La polarización de concentración es un problema de transporte de masa, pues depende de la difusión de los iones desde el seno de la solución hasta la interfase metálica donde se realiza la reducción [75].

Una reacción en el electrodo estará controlada por transferencia de carga cuando el proceso de transporte de masa opere con velocidades relativamente altas con respecto a la reacción de transferencia de carga. La curva de polarización catódica tiene dos formas características, por transferencia de carga o por transporte de masa, cuando existe polarización por activación la corriente se incrementará de manera proporcional a la variación del sobrepotencial η , que da como resultado una línea recta. Sin embargo, si a un determinado valor de corriente se puede observar que la regularidad en la proporción se pierde paulatinamente, se presenta la polarización por concentración debido a que, al agotarse los iones en la interfase, la reacción se vuelve más lenta.

2.5.2 PASIVIDAD

La pasivación es una condición en la cual un metal activo se vuelve como un cátodo, resultado de una película de óxido protectora en la superficie del metal [80]. Esta película es, usualmente de pocos Å de espesor. Fontana [75] reporta otra definición; la pasividad es la pérdida de reactividad química bajo ciertas condiciones del medio ambiente.

Al aplicar un sobrepotencial positivo, circulará corriente positiva por la interfase metal-solución y el metal se corroerá, midiendo la corriente que circula a cada sobrepotencial se obtendrá una curva de polarización anódica que tendrá algunas de las formas que se indican con los puntos en la Figura 2.16. Se debe recordar que la forma de una curva es una función de su composición, dureza y propiedades de la película que es formada a partir del paso de las regiones activa a la pasiva. El comportamiento del metal se divide en tres regiones: activo, pasivo y transpasivo. Si la sobretensión es pequeña, se suele observar una relación lineal entre ésta y el logaritmo de la corriente. A sobretensiones mayores, la relación lineal se pierde, debido a que comienzan a influir otros factores, por ejemplo, la difusión de los productos y de los reactantes, acumulación preferencial de productos de corrosión, formación de óxidos, etc.

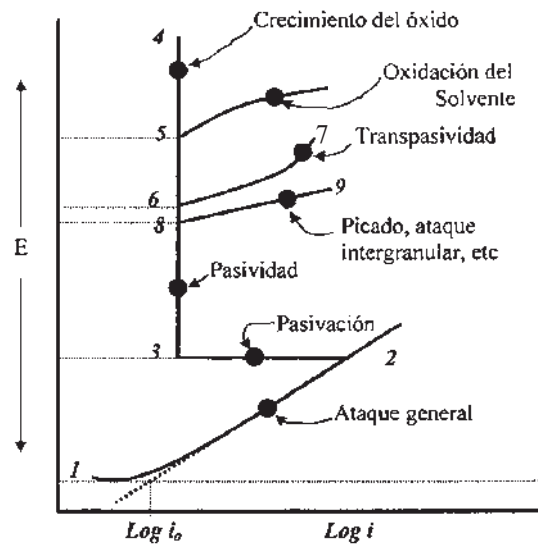


Figura 2.16 Curva de polarización anódica. Dependiendo del nivel de corriente que se introduce, natural o arbitrario, la curva puede tomar alguna de las formas que se indican [80].

De acuerdo con la Figura 2.16, en la zona 1-2 hay disolución activa, si se sigue elevando el potencial, en algunos casos, la velocidad de corrosión alcanza altos niveles. En la zona 2-3, se presenta una caída de corriente en cinco o más órdenes de magnitud. En este potencial se presenta el fenómeno de pasivación. Sobre el metal se forma una película de óxido, muy delgada, que dificulta su disolución. De las características de esta película dependerá el comportamiento del metal a potenciales más elevados. En la zona 3-4, si la película es aisladora, el óxido pasivante irá incrementando su espesor, sin que se note un incremento importante en la corriente, (ejemplo, Al, Zr, Ta, etc). En el rango 6-7, si se incrementa mucho más el potencial, se notará un incremento de la corriente que va acompañado, en este caso, por la disolución del metal. Este fenómeno se conoce como transpasividad donde la película protectora es termodinámicamente inestable y es característico de elementos tales como el Cr, Mn y las aleaciones que los contienen. En el rango 8-9, la película pasivante puede perder su estabilidad como consecuencia de un ataque localizado, presentándose un incremento en la velocidad de disolución metálica. Este fenómeno se conoce como "picado" y lo padecen metales como el Fe, Cr, Zr, Al, etc., cuando se ponen en contacto con iones cloruros, nitratos, bromuros, etc. El Cr es el elemento de aleación empleado para formar una película resistente óxido-pasivación en la superficie siempre y cuando esté aleado con otros elementos, especialmente Fe y Ni en el acero inoxidable.

2.5.3 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Los estudios de corrosión en laboratorio consisten fundamentalmente al menos en sus primeras etapas en someter al material en cuestión a un proceso electrolítico controlado a voluntad. A partir de medidas de las magnitudes eléctricas se pueden obtener conclusiones sobre el comportamiento del material frente a determinado medio agresivo. El control del proceso electrolítico se puede llevar a cabo de dos formas distintas:

- a) Imponiendo a voluntad la intensidad de la corriente. En general esta intensidad se mantiene constante a lo largo del tiempo (técnicas galvanostáticas), la variable que se mide como reacción del sistema es el potencial.
- b) Imponiendo a voluntad el potencial. Este potencial se mantiene constante con el tiempo (técnicas potenciostáticas) o bien se hace variar con el tiempo de acuerdo con un programa prefijado (técnicas potenciodinámicas). En ambos casos la variable que se mide como reacción del sistema es la intensidad de la corriente que circula.

En estas técnicas se trabaja con tres electrodos: electrodo de trabajo (ET), contraelectrodo (CE) y electrodo de referencia (ER). El electrodo sujeto a estudio es el de trabajo. El proceso electrolítico tiene lugar entre ET y CE; el electrodo de referencia no interviene en dicho proceso. En este caso se controla en cada momento la diferencia de potencial entre los electrodos ET y ER, Figura 2.17. Dicho control se efectúa mediante un potenciostato. La reacción del sistema frente a esta diferencia de potencial impuesta se puede observar midiendo la intensidad de la corriente que corresponde a cada valor de E aplicado, una vez alcanzadas las condiciones de equilibrio. Si el potencial va variando gradualmente con el tiempo y se va registrando la intensidad instantánea, se obtienen las curvas de polarización potenciodinámicas, en condiciones no estacionarias [78].

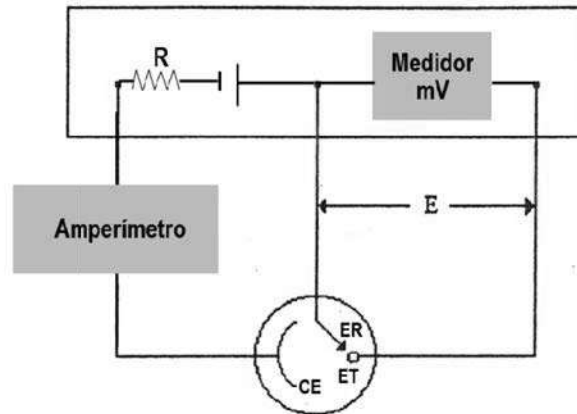


Figura 2.17 Montaje de un circuito potenciostático con tres electrodos [78].

2.5.4 TIPOS DE CORROSIÓN

La corrosión se puede clasificar en base a diferentes aspectos como: el mecanismo por el cual ocurre la corrosión, tomando en cuenta, el medio en que se desarrolla y la morfología que se presenta en la zona de afectación [81]. De acuerdo al medio donde se desarrolla se clasifican en: corrosión química y corrosión electroquímica; de acuerdo a la manifestación morfológica, se puede clasificar en: generalizada y localizada (por picaduras, intergranular y galvánica). Las formas de corrosión mencionadas no son todas las que existen pero sí sirven de base para hacer una clasificación general.

La *corrosión generalizada* se presenta de forma más o menos uniforme en toda la superficie con una penetración constante en todas las caras del material. Si se trata de medir el nivel de degradación en este caso resulta por demás sencillo y se podría aumentar el tiempo de vida de un material con solo aumentar sus dimensiones.

El *ataque localizado* es el mecanismo de corrosión más peligroso pues se concentra en puntos aislados tomándose muy crítico en ocasiones y conduciendo a la falla catastrófica y repentina del material. La zona que realmente se afecta no guarda relación con las consecuencias de la falla en general de ahí la importancia de controlar este problema. El picado es el caso más crítico de ataque localizado, ya que se efectúa en puntos muy aislados de superficies metálicas

pasivas. Los puntos se propagan en dirección de la gravedad, formando túneles microscópicos que son capaces de almacenar solución de electrolito convirtiéndose en un proceso autocatalítico altamente destructivo ya que pueden perforar la estructura de lado a lado provocando una falla estructural. Una variación de la corrosión por picado es la corrosión en grietas que se presenta en zonas de unión donde las juntas permiten la acumulación de solución acuosa que actúa como electrolito y mantiene la pila de corrosión activa.

2.5.4.1 CORROSIÓN POR PICADURAS

Es una forma de ataque extremadamente localizado que se presenta generalmente, sobre una superficie cubierta por un óxido. La picadura normalmente ocurre como un proceso de disolución local anódica donde la pérdida de metal puede ser agravada por la presencia de un pequeño ánodo y un gran cátodo.

Los productos de corrosión, generalmente, cubren las picaduras, dificultando su detección. Una pequeña picadura, aunque profunda, con mínima pérdida de metal, puede llevar a la falla de una pieza. La presentan los metales pasivos tales como los aceros inoxidable, el aluminio, por rompimiento de la película pasiva. Las causas de las picaduras pueden ser inclusiones no metálicas, depósitos de productos de corrosión y rompimiento de películas pasivas por iones Cl^- , Br^- , I^- , Fe^{3+} .

Los problemas de picado requieren de un gran periodo de iniciación antes de que las primeras picaduras se hagan visibles y, desde luego, este tiempo depende de dos factores principales; las características de la aleación metálica y del tipo de solución corrosiva [82]. La mayoría de los problemas por picaduras se asocian a iones de haluros, cloruros, bromuros, e hipocloritos. Los mecanismos de ataque por cloruros son controversiales, aunque casi todos coinciden en que la formación del ácido clorhídrico en el interior de la picadura, es la fuerza impulsora del avance de la picadura.

Descripción del mecanismo del picado. Una picadura se inicia por la adsorción de iones activos, particularmente iones de cloro, Cl^- , sobre ciertos sitios defectuosos en la película de óxido: los sitios de defecto pueden ser; partículas de escoria, precipitados de fases secundarias, inclusiones no metálicas, heterogeneidades estructurales, heterogeneidades de composición, etc. Cuando se alcanza el potencial de picado, Figura 2.18, el intenso campo eléctrico sobre las partes más delgadas de la película de óxido será tan alto que los iones de cloro, Cl^- , podrán penetrarla. Los iones que penetran, forman cloruros metálicos y como consecuencia la disolución local de la película de óxido del metal.

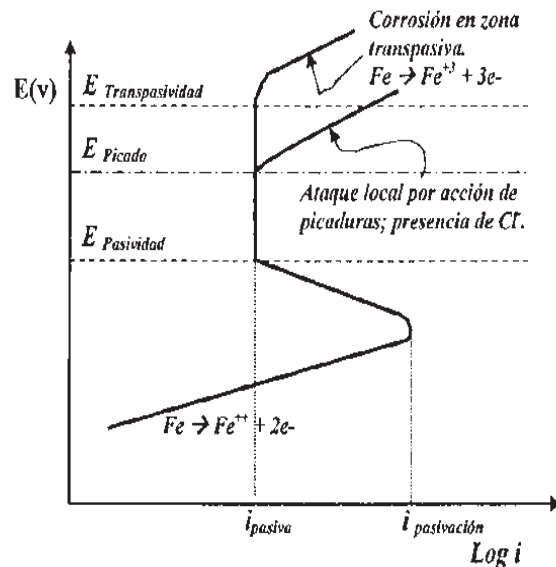


Figura 2.18 Influencia del picado sobre la curva de polarización anódica de metales con películas pasivas. Para que se presente la corrosión por picaduras es necesario que estas sean de tal grado que rompan la película pasiva [80].

Una vez formada la picadura, continúa avanzando de manera autocatalítica, es decir, en un círculo vicioso, la misma picadura crea las condiciones que promueven su propio crecimiento. En la Figura 2.19, se ilustra el mecanismo de crecimiento de la picadura. En este caso, el metal, M, sufre picaduras por la acción aireada de cloruro de sodio. Ocurre una rápida disolución en el interior de la picadura, mientras que la reducción del oxígeno se efectúa sobre una superficie adyacente. Este proceso tiene doble efecto, ya que estimula y propaga los efectos de la picadura. La rápida disolución en el interior de la picadura y la escasez de oxígeno libre tienden a producir un exceso de cargas positivas en el área, que ocasiona la migración de los iones de cloro hacia el

interior de la misma para mantener la neutralidad eléctrica. Los iones metálicos reaccionan con los iones de cloro y forman los cloruros metálicos, según la reacción:



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



El ácido libre introduce iones hidrógeno (agentes altamente oxidantes) por lo cual el proceso se transforma en autocatalítico. Como se sabe, tanto el hidrógeno como los iones de cloro estimulan la disolución de la mayoría de los metales y aleaciones, acelerando con el tiempo, los procesos completos. La reducción del oxígeno no ocurre en el interior de la picadura debido a que, en soluciones concentradas, la solubilidad del oxígeno es virtualmente cero. En términos generales se puede establecer que la reducción catódica del oxígeno sobre la superficie adyacente a la picadura tiende a suprimir la corrosión; dicho de otra manera la picadura ejerce una especie de protección catódica sobre el resto de la superficie metálica, a costa de su avance [81].

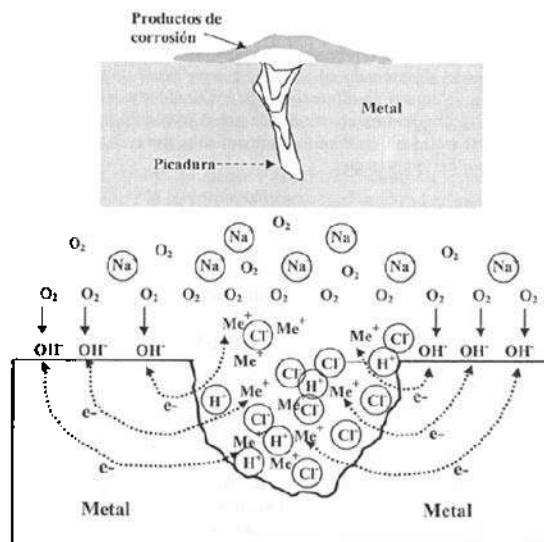


Figura 2.19 Representación del mecanismo de corrosión y crecimiento de una picadura. El caso más frecuente es la formación de picaduras sobre superficies metálicas horizontales debajo de películas o materiales acumulados [80].

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se presentan los procesos de caracterización de los materiales, preparación de las muestras así como la unión y estudios interfaciales y de corrosión de las mismas de acuerdo al diagrama de la Figura 3.1.

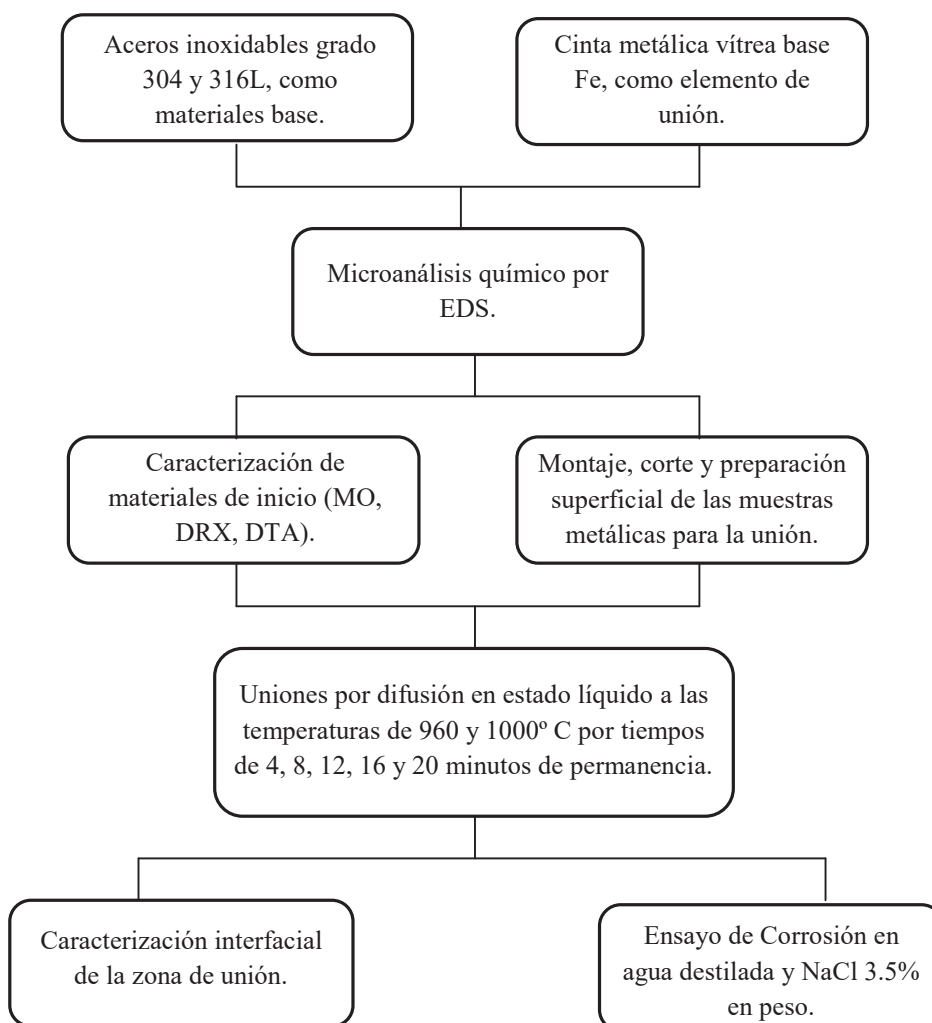


Figura 3.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental.

3.1 MATERIALES DE INICIO

Los materiales utilizados en el presente trabajo fueron aceros inoxidable austeníticos grado 304 y 316L como materiales base y una cinta metálica vítrea Fe/Ni-Cr-P-B no comercial como elemento de unión. Algunas características químicas y físicas de los mismos se muestran en la Tablas 3.1 y 3.2, respectivamente.

Tabla 3.1 Composición química nominal de los materiales de inicio.

Material	% atómico								
	Fe	Cr	Ni	Mo	C	Si	Mn	P	B
Aleación amorfa	60	8	12					13	7
% en peso									
AISI 304	Resto	18-20	8-10	--	0.08	0.75	2.0	0.045	-
AISI 316L	Resto	16-18	10-14	2-3	0.03	1.0	2.0	0.045	-

Tabla 3.2 Propiedades físicas de los materiales de inicio.

Propiedades	Aleación amorfa	AISI 304	AISI 316L
Temperatura de fusión (°C)	--	1400-1450	1400-1450
Densidad (gr/cm ³)	7.4	8.027	8.027
Coefficiente de expansión térmica de 0 - 538°C (μm/m/°C)	--	18.4	17.5

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE INICIO

Inicialmente se realizó la caracterización estructural de los materiales base con la finalidad de observar sus características estructurales mediante microscopía óptica, así como también un microanálisis químico con la finalidad de corroborar la composición química. En lo que respecta a la cinta metálica amorfa se llevó a cabo un análisis térmico diferencial para

determinar la temperatura de recristalización y de fusión, se realizó difracción de rayos X con el propósito de comprobar su grado de amorficidad y/o cristalinidad, y de igual manera se le efectuó un microanálisis químico.

3.2.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

Como ya fue mencionado, los materiales usados en el trabajo experimental fueron dos diferentes aceros inoxidable austeníticos: AISI 304 y AISI 316L, aceros “*resistentes a la corrosión*”. El proveedor de los aceros indica una condición de laminado en caliente, recocido y decapado (condición de recibido) para los dos aceros inoxidable. La microestructura de los aceros inoxidable en la condición de recibido fue determinada por estudios de metalografía, un microscopio metalográfico de platina invertida *Leitz* fue usado para dicho propósito.

El devastado de los especímenes fue llevado a cabo usando papel de carburo de silicio de tamaño de grano 320, 400 y 600 lubricados con agua. El pulido fue realizado en forma electrolítica, se utilizó una solución diluida de HClO_4 (90% de alcohol, 10% ácido perclórico) como electrolito, un generador de corriente directa (DC) como fuente de poder, una charola de aluminio como el cátodo y el acero inoxidable como el ánodo. El procedimiento consistió en verter la solución en la charola de aluminio, sumergir el espécimen (acero inoxidable 304 o 316L por separado) dentro de la solución e inmediatamente se aplicó un voltaje de 12 V por un tiempo de 60 segundos.

El ataque químico para revelar la microestructura de las muestras fue llevado a cabo después de terminada la preparación superficial (pulido electrolítico). El reactivo utilizado para el ataque fue Glyceregia (30 ml de glicerina, 15 ml de HNO_3 , 45 ml de HCl), el método consistió en frotar de manera continua la superficie metálica del acero inoxidable por medio de un hisopo de algodón, el cual era embebido constantemente con reactivo nuevo, durante periodos de 60 segundos hasta que una buena resolución fue obtenida. El ataque se llevó a cabo en el Laboratorio de Análisis Químico del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH.

3.2.2 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

El análisis térmico diferencial, “*differential thermal analysis*” (DTA), es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia (térmica, física y químicamente inerte) en función del tiempo o de la temperatura, cuando dicha muestra se somete a un ciclo de temperatura en una atmósfera controlada. En principio, se trata de una técnica cualitativa que indica la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y si el proceso es endotérmico o exotérmico. Sin embargo, con un adecuado calibrado es posible convertirla en semicuantitativa y obtener información del calor involucrado en el proceso.

La cinta metálica vítrea se sometió a la prueba de DTA para obtener la temperatura de recristalización y de fusión de la misma. Para llevar a cabo el ensayo la cinta tuvo que ser fragmentada en piezas de aproximadamente 200 μm con el fin de poder colocar la muestra en el crisol del equipo. El equipo utilizado fue un SDT Q600, ver Figura 3.2, al cual se le colocaron aproximadamente 15 mg de muestra y posteriormente fue programado a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, bajo una atmósfera controlada de N₂.



Figura 3.2 Analizador térmico diferencial modelo SDT Q600.

3.2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La cinta metálica amorfa fue analizada por difracción de rayos X (DRX), para esto se utilizó un vidrio de sílice de 50 x 50 mm, al cual se le pegó una cinta adhesiva de doble cara y de esta manera poder montar la cinta metálica vítrea sobre el vidrio de sílice. La prueba de DRX fue llevada a cabo en un equipo modelo SIEMENS D5000, empleando en su operación una lámpara de cobre con una $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, una aceleración de voltaje de 40 keV y una emisión de corriente de 20 mA para un rango de barrido de 10 a 90° con un tamaño de paso de 0.02° y tiempo de medida entre pasos de 0.6 segundos.

3.2.4 MICROANÁLISIS QUÍMICO

El microanálisis químico en el microscopio electrónico de barrido (MEB) equipado con espectroscopía de energía dispersiva, “*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*” (EDS), se realiza midiendo la energía o longitud de onda y distribución de la intensidad de la señal de rayos-X generados por el haz del electrón enfocado al espécimen. Esta técnica puede proporcionar un rápido análisis cualitativo, o bien con estándares adecuados se obtiene un análisis cuantitativo de la composición elemental del material sobre una profundidad en la muestra de 1-2 μm y con un porcentaje de error relativo de 1-2%. Por medio de esta técnica se realizó el microanálisis químico a la cinta metálica vítrea base Fe, así como a los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316L, el equipo utilizado fue un microscopio JEOL modelo JSM-6400.

3.3 PROCEDIMIENTO DE UNIÓN

La unión de los materiales se inició con la preparación superficial de los materiales base, obtenidos a partir de placas de acero inoxidable austenítico AISI 304 y AISI 316L de 3 mm de espesor que después fueron cortadas en muestras de 10 mm de ancho por 5 mm de alto, como se muestra en la Figura 3.3. Una vez conseguidas las muestras con las dimensiones anteriores, las superficies de unión de los materiales base fueron preparadas de la siguiente manera: devastado

en agua con papel de SiC de grano 320, 400, 600, 800 y finalmente 1200. El pulido fue realizado en dos etapas, iniciando con una pasta abrasiva de diamante de $3\ \mu\text{m}$ y en la segunda etapa usando una pasta abrasiva de diamante de $1\ \mu\text{m}$. Después del pulido la superficie del acero fue lavada y desengrasada con acetona grado industrial en una tina de ultrasonido durante 20 minutos y finalmente secada con aire caliente, previo a la realización del proceso de unión.

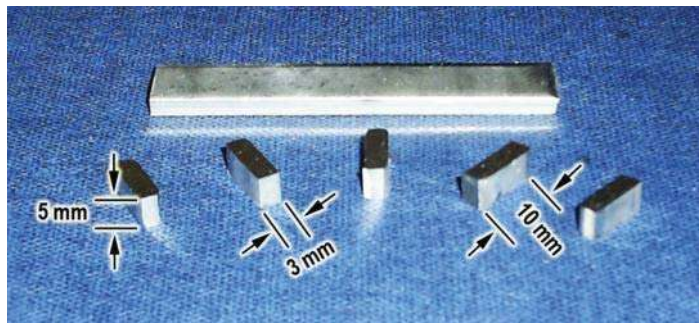


Figura 3.3 Muestras de acero inoxidable austenítico AISI 304 y AISI 316L cortadas y preparadas superficialmente en la cara donde se realizara la unión de los materiales.

La cinta metálica vítrea $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{12}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{B}_7$ no comercial, ver Figura 3.4, de $40\ \mu\text{m}$ de espesor y $3\ \text{mm}$ de ancho obtenida por el proceso de “*melt-spinning*” en una atmósfera controlada de He, no tuvo que ser preparada ya que su superficie es lo suficientemente lisa y uniforme para lograr llevar a cabo las uniones. Únicamente, fue lavada y desengrasada con acetona grado industrial en una tina de ultrasonido durante 10 minutos y secada con aire caliente, previo a la realización del proceso de unión.

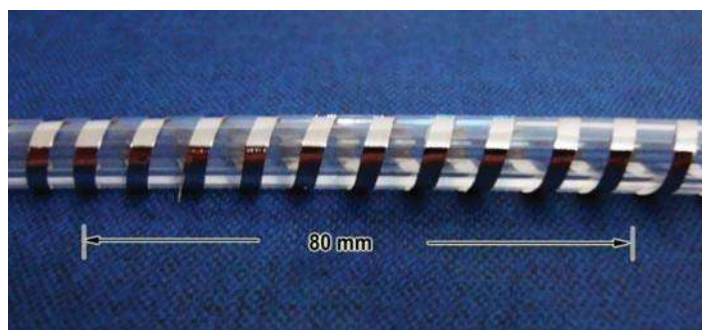


Figura 3.4 Cinta metálica amorfa $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{12}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{B}_7$ utilizada como material de unión o intercapa.

Posteriormente, las superficies de unión de los materiales base fueron puestas cara a cara en un arreglo tipo sándwich colocando entre ellas la intercapa metálica base Fe. Este arreglo fue fijado en un dado de grafito recubierto con polvo de nitruro de boro (NB) en aerosol de 99.5 % de pureza, ejerciendo un torque de 0.56 Nm sobre las piezas para conservar el ensamble junto, como se observa en la Figura 3.5. La función del BN es evitar la contaminación de las piezas con grafito durante el proceso de ensamblado.

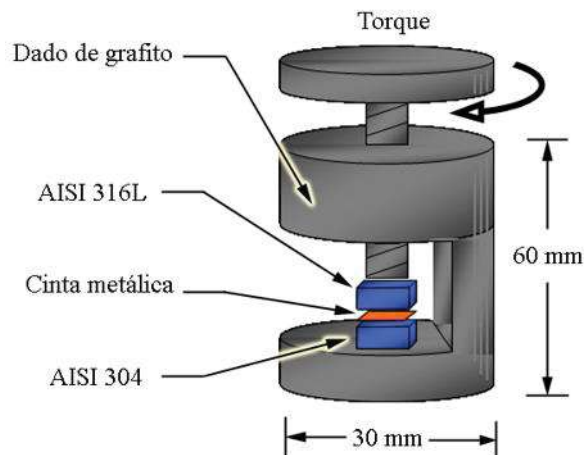


Figura 3.5 Dado de grafito donde se puede observar el arreglo tipo sándwich de las muestras a unir.

Cada uno de los ensambles montados en el dado de grafito fue colocado dentro de una cámara tubular de cuarzo de 600 mm de longitud por 80 mm de diámetro sellada por ambos extremos. La unión del ensamble fue llevada a cabo utilizando calentamiento por inducción producido por una bobina de cobre con doble vuelta refrigerada por agua que recibía hasta 20 kW de potencia. Esta potencia fue suministrada por una fuente de poder Power Track 35-96. La bobina fue colocada alrededor de la cámara tubular desde donde el aire fue purgado con un vacío de 120 mTorr y remplazado con un flujo continuo de argón bajo una presión de 103 kPa dentro de la cámara, antes del inicio de la unión. La temperatura se controló por medio de un termopar tipo K colocado dentro de la cámara, el cual era conectado a una computadora personal que registraba y almacenaba las lecturas en tiempo real. En la Figura 3.6 se presenta un esquema descriptivo del equipo de inducción utilizado para llevar a cabo el proceso de unión.

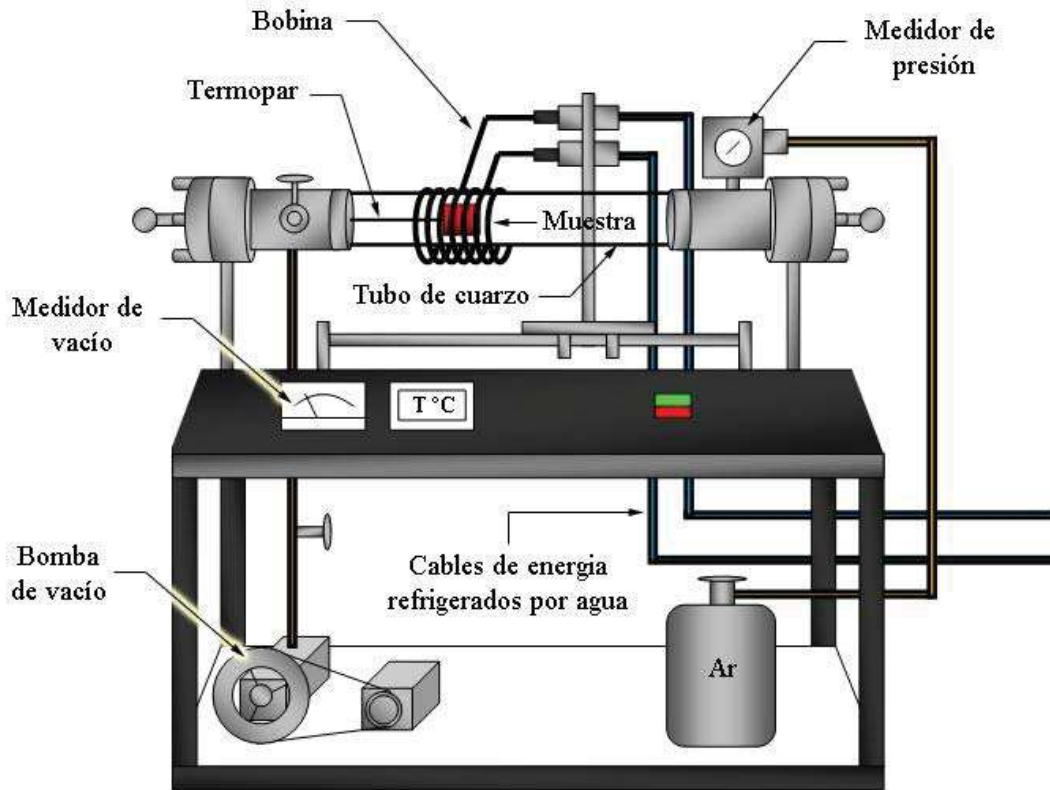


Figura 3.6 Esquema del equipo de inducción con cámara tubular empleado en los experimentos de unión.

Los experimentos de unión se llevaron a cabo a dos temperaturas de trabajo, 960 y 1000°C, empleando tiempos de permanencia de 4, 8, 12, 16 y 20 minutos. La Figura 3.7 muestra el ciclo de calentamiento que se estableció en el proceso de unión de las muestras, el cual consiste en incrementar de forma gradual la potencia generada en la fuente de poder Power Track 35-96. El calentamiento se inició desde la temperatura ambiente con el encendido de la fuente a una potencia de 0 kW, inmediatamente después se subió a 5 kW llegando a una temperatura aproximada de 400°C, seguidamente se incrementó a 10 kW logrando una temperatura de 650°C, después se llegó a 15 kW alcanzando una temperatura en el rango de los 800°C y finalmente la potencia se incrementó hasta 18 y 20 kW para llegar a la temperatura de trabajo de 960 y 1000°C, respectivamente. Una vez alcanzadas cada una de estas temperaturas, éstas se mantuvieron constantes las temperaturas durante los tiempos de unión mencionados, para posteriormente enfriar la cámara a temperatura ambiente y retirar las muestras.

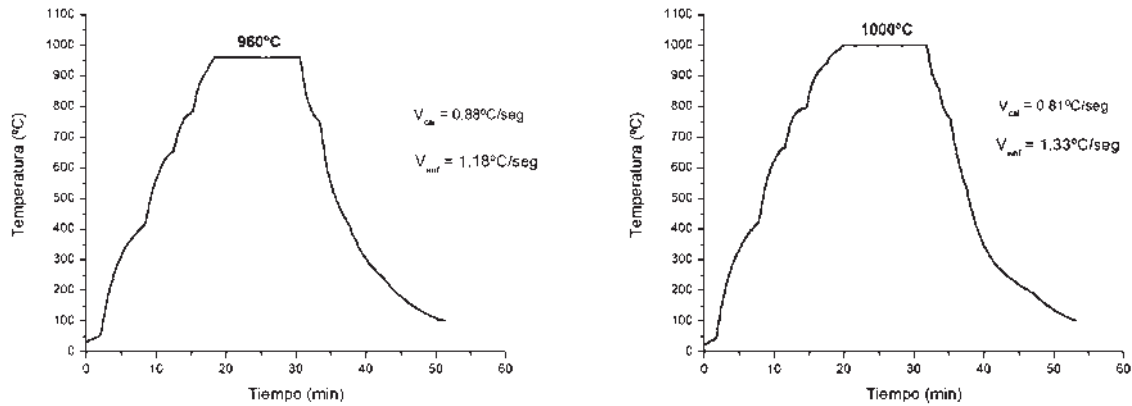


Figura 3.7 Perfiles de temperatura-tiempo usados en ciclo de calentamiento de la unión.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS UNIONES

Las uniones de acero inoxidable austenítico fueron encapsuladas en resina en frío y se cortaron en su sección transversal utilizando una cortadora de precisión con disco de diamante de alta concentración ISOMET BUEHLER, como se muestra en Figura 3.8. El lijado de la superficie transversal de las uniones fue llevado a cabo usando papel de carburo de silicio de tamaño de grano 320, 400, 600, 800 y 1200 lubricados con agua. El pulido fue realizado en dos etapas, iniciando con una pasta abrasiva de diamante de $3\ \mu\text{m}$ y en la segunda etapa usando una pasta abrasiva de diamante de $1\ \mu\text{m}$. Después del pulido la superficie transversal de las uniones fue lavada y desengrasada con alcohol en una tina de ultrasonido durante 10 minutos y finalmente secada con aire caliente.

Posteriormente, las muestras fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido con el fin de analizar la unión y las posibles interfases presentes utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL SCANNING MICROSCOPE, modelo JSM-6400, ubicado en el Instituto de Investigaciones de Metalúrgicas de la UMSNH.

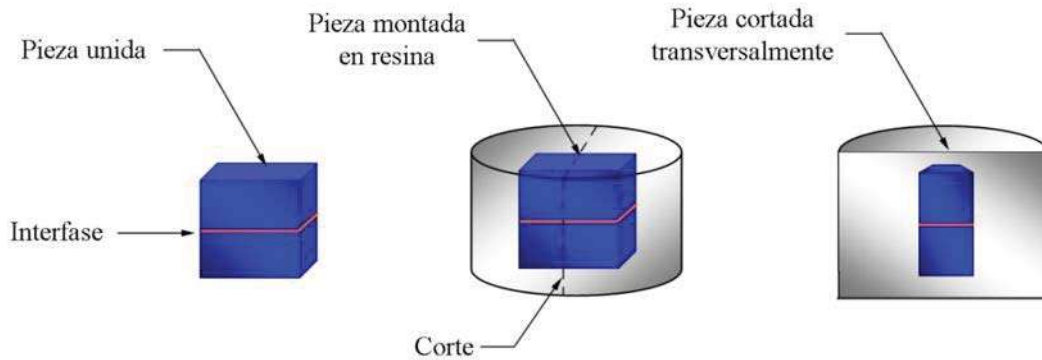


Figura 3.8 Montaje en resina y corte de las muestras unidas.

3.5 PRUEBAS DE CORROSIÓN

Unas de las características que se buscan en este tipo de uniones es la resistencia a la corrosión, razón por la cual las muestras unidas fueron sometidas a experimentos de polarización potenciodinámica con la finalidad de evaluar el comportamiento electroquímico de las uniones de acero inoxidable en dos diferentes electrolitos, agua destilada y solución de NaCl al 3.5% en peso. Los parámetros más importantes a ser determinados en las curvas de polarización son los valores del potencial de corrosión (E_{corr}) y el potencial de picado (E_p).

Las muestras unidas de acero inoxidable de aproximadamente 0.25 cm^2 de área de superficie de sección transversal fueron encapsuladas en resina en frío. El contacto eléctrico entre el espécimen y el equipo electroquímico fue hecho colocando un cable de cobre en la parte posterior de la unión previo al encapsulado con resina, como se muestra en la Figura 3.9. La superficie transversal a ensayar en las uniones fue preparada antes de hacer las pruebas de la siguiente manera: devastado en agua con papel de SiC de grano 320, 400, 600, 1000 y finalmente 1200. Después del devastado la superficie de acero fue lavada con agua desionizada, desengrasada con alcohol y secada con aire caliente, previo a la realización de las pruebas electroquímicas.

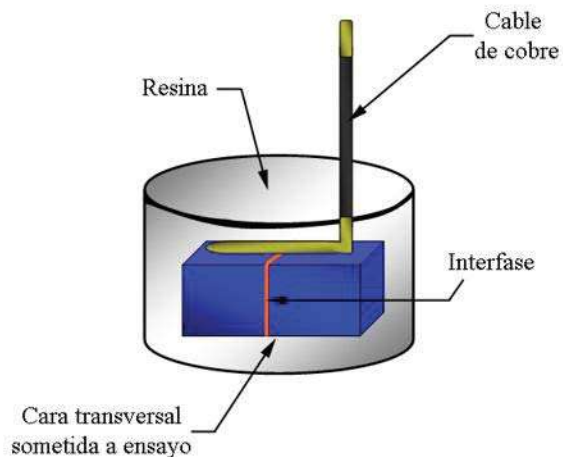


Figura 3.9 Montaje de las muestras unidas en resina para la realización de las pruebas electroquímicas.

La celda experimental consistió de un recipiente de vidrio de 300 ml de capacidad. Un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE) y una barra de grafito como electrodo auxiliar fueron usados junto con la unión de acero inoxidable (electrodo de trabajo) en un arreglo convencional de celda de prueba de tres electrodos, como se observa en la Figura 3.10. Las pruebas electroquímicas de las uniones de acero inoxidable fueron llevadas a cabo en el Centro de Investigación en Corrosión (CICORR) de la Universidad Autónoma de Campeche usando un Potenciostato/Galvanostato modelo 373A EG&G PAR controlado por computadora. Los datos de prueba fueron procesados usando un software comercial. La temperatura del electrolito fue controlada en $25^{\circ}\text{C} \pm 1$. Durante las pruebas la celda electroquímica estaba abierta a la atmósfera y después de cada una de las pruebas electroquímicas la celda fue llenada con solución nueva.

La polarización fue comenzada desde un potencial de 300 mV por debajo del E_{corr} a una velocidad de barrido de 0.167 mV/s en la dirección anódica. La polarización fue continuada hasta que ocurrió la ruptura de la pasividad. Un incremento en la densidad de corriente de 2 órdenes de magnitud fue considerado como límite a fin de evitar la formación y el crecimiento de picaduras profundas en la superficie del espécimen. Para la evaluación del valor de los potenciales por lo menos 5 pruebas fueron llevadas a cabo. Las pruebas en las cuales se desarrollaron hendiduras durante la polarización anódica fueron descartadas.

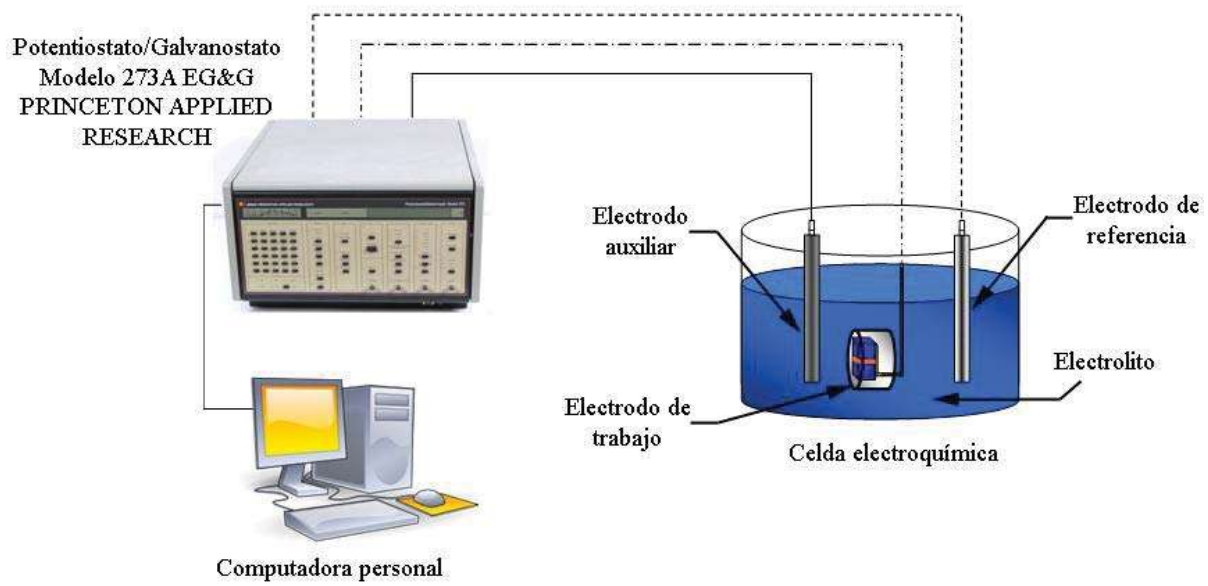


Figura 3.10 Arreglo experimental para la realización de las pruebas electroquímicas.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como parte de los resultados obtenidos, este capítulo comienza con la caracterización de los materiales de inicio; los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316L empleados como materiales base y la aleación vítrea base Fe utilizada como intercapa. Posteriormente, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización interfacial de las muestras unidas y finalmente los resultados de la evaluación de las pruebas de corrosión.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE INICIO

Inicialmente, a los materiales empleados en la unión se les sometió a diferentes pruebas con el propósito de conocer sus características principales. Los materiales base utilizados fueron los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316L, y como el elemento de unión la cinta vítrea Fe/Ni-Cr-P-B.

Para revelar la estructura de los aceros inoxidable austeníticos, se llevó a cabo una preparación metalográfica y posteriormente se realizó un ataque químico con Glyceregia, como se describió en detalle en el capítulo III, lo que permitió revelar la microestructura y observada por microscopía óptica a 200X utilizando un microscopio metalográfico invertido. Los aceros presentan una microestructura austenítica equiaxialada, donde se observa que el tamaño de grano del acero inoxidable AISI 316L es menor que el tamaño de grano del acero inoxidable AISI 304, como se muestra en la Figura 4.1.

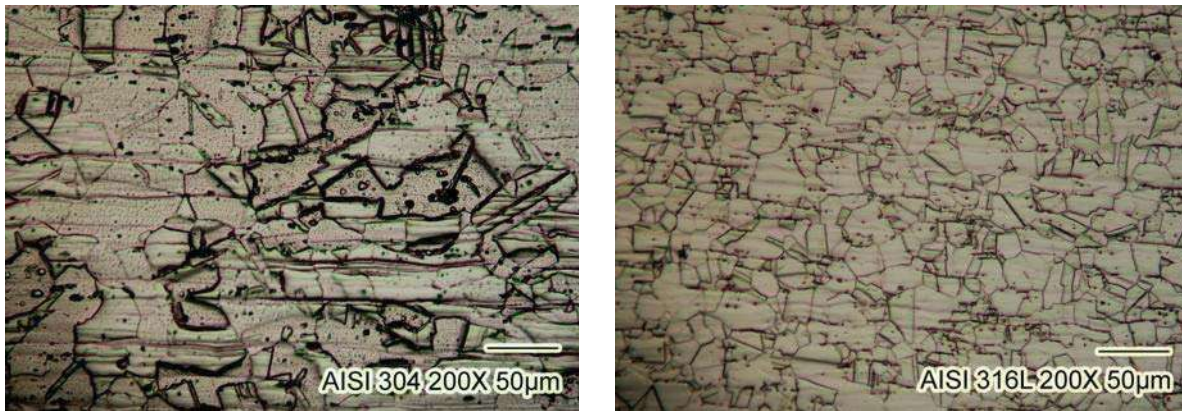


Figura 4.1 Micrografías de una muestra de acero inoxidable austenítico (a) AISI 304 y (b) AISI 316L atacadas con Glyceregia.

Así mismo se realizó un microanálisis químico puntual de elementos, cuyos resultados se presentan en la Tabla 4.1. El análisis se realizó con el fin de comprobar el tipo de elementos que los componen así como su cantidad.

Tabla 4.1 Microanálisis químico por EDS de los aceros inoxidables grado 304 y 316L.

Material	% atómico							
	Fe	Cr	Ni	P	Mo	C	Si	Mn
AISI 304	70.13	18.34	7.23	-	-	5.03	0.69	-
AISI 316L	66.90	16.80	9.16	-	1.21	5.85	1.21	1.47

Con el propósito de comprobar los datos reportados para la aleación vítrea $Fe_{60}Ni_{12}Cr_8P_{13}B_7$ empleada como elemento de unión, se realizó un análisis de difracción de rayos X en la superficie de la cinta para verificar su grado de amorficidad y/o cristalinidad. La Figura 4.2 muestra el patrón de difracción obtenido, donde se observa una curva característica de los materiales amorfos los cuales no presentan picos de difracción definidos, lo que revela la amorficidad en la cinta.

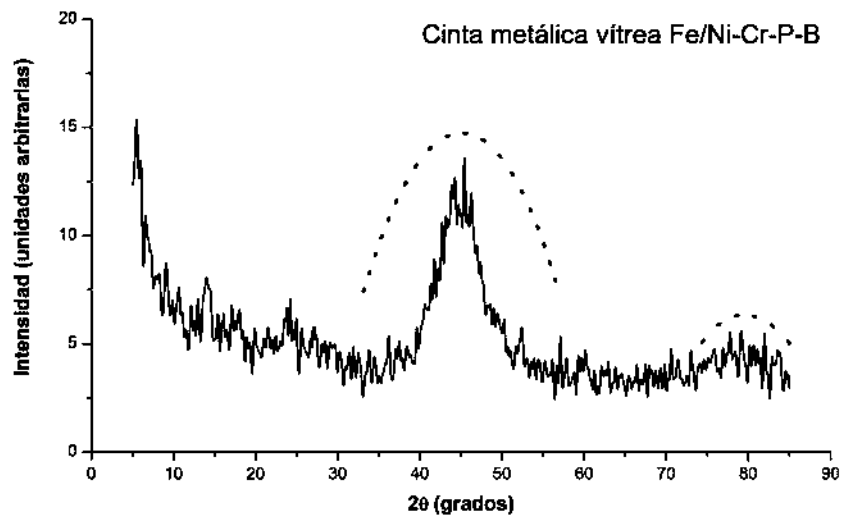


Figura 4.2 Patrón de difracción de la cinta metálica vítrea $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{12}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{B}_7$.

Por otro lado, a la cinta metálica base Fe también se le realizó una prueba de análisis térmico diferencial (DTA) para saber cuál es la temperatura a la cual se pueden llevar a cabo las uniones. La Figura 4.3 presenta el análisis térmico diferencial realizado a la cinta para un rango de temperatura de 25°C a 1400°C a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

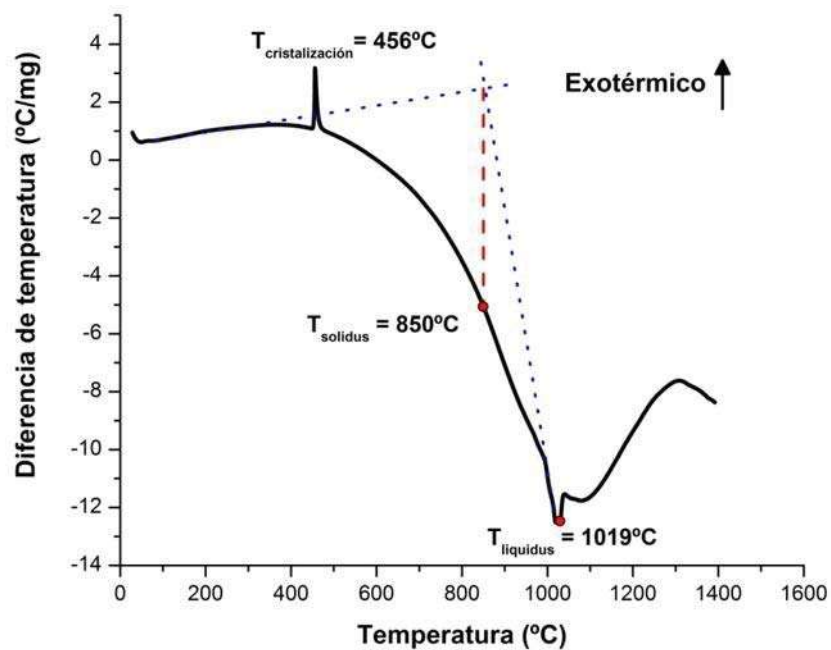


Figura 4.3 Análisis térmico diferencial de la cinta $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{12}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{B}_7$.

En los resultados obtenidos por medio de esta técnica se puede observar que hay un pico exotérmico a la temperatura de 456°C que corresponde a la temperatura de cristalización, la presencia de un solo pico en esta zona de la curva significa la transformación directa de la fase vítrea a una fase cristalina estable. La temperatura a la cual la aleación vítrea comienza a fundir, es decir a entrar a la zona sólido-líquido, es aproximadamente a los 850°C, esto se determino trazando dos líneas tangentes en la curva, la primera en la zona de transición vítrea y la segunda en la zona de fase líquida. El pico endotérmico que aparece a la temperatura de 1019°C corresponde a la temperatura *liquidus* de la cinta metálica. Se decidió trabajar a las temperaturas de 960 y 1000°C, ya que la cinta muestra una facilidad para unir el acero en una fase líquida transitoria, sin llegar alcanzar totalmente la zona líquida de la aleación.

Así mismo, la cinta metálica vítrea se sometió a un microanálisis químico puntual, en la Tabla 4.2 se presentan los resultados obtenidos, donde se puede comprobar los elementos que la componen así como la cantidad, cabe destacar que el boro no pudo ser cuantificado ya que el equipo no detecta elementos ligeros como es en este caso.

Tabla 4.2 Análisis por EDS de la cinta metálica vítrea base Fe.

Cinta vítrea	% atómico				
	Fe	Cr	Ni	P	B
C. Q. nominal	60	8	12	13	7
C. Q. obtenida	57.45	9.16	12.53	13.20	-

Nota: C. Q. = composición química

4.2 UNIONES DE ACERO INOXIDABLE AISI 304 / CINTA METÁLICA/ AISI 316L

Una vez caracterizados los materiales a utilizar para el desarrollo de la experimentación, se procedió a preparar las superficies de cada uno de ellos tal como se mencionó en el capítulo III, para posteriormente llevar a cabo el proceso de unión.

Se realizaron uniones de acero inoxidable austenítico AISI 304/ aleación vítrea base Fe / AISI 316L a las temperaturas de 960 y 1000°C, utilizando tiempos de 4, 8, 12, 16 y 20 minutos de permanencia. Se observó que las muestras se unieron satisfactoriamente a los tiempos utilizados, lo cual indica que es posible llevar a cabo la unión a tales temperaturas, sin tener llegar a la temperatura *liquidus* de la aleación vítrea base Fe. La Tabla 4.3 muestra un resumen de los resultados encontrados a las diferentes condiciones de unión tratadas.

Tabla 4.3 Resultados de la unión AISI 304 / cinta vítrea / AISI 316L.

Temperatura de unión	Tiempo de unión	Unión
960°C	4 min	✓
	8 min	✓
	12 min	✓
	16 min	✓
	20 min	✓
1000°C	4 min	✓
	8 min	✓
	12 min	✓
	16 min	✓

Por lo que es posible obtener resultados de unión satisfactoria a las condiciones empleadas, lo cual refiere un proceso que requiere solamente de 4 minutos de permanencia a la temperatura de 960°C para lograr la unión de los materiales utilizados.

4.2.1 CARACTERIZACIÓN INTERFACIAL DE LA UNIÓN A 960°C

Después de llevar a cabo la unión se procedió a realizar un corte transversal de las muestras con el fin de realizar la caracterización de la zona interfacial y de esta manera evaluar la interacción metal/cinta originada durante el proceso de unión y poder dar un seguimiento a la zona de reacción en función de la temperatura de unión y del tiempo de permanencia.

La Figura 4.4 muestra las microestructuras de la sección transversal de las uniones obtenidas a la temperatura de 960°C por tiempos de 4, 8, 12, 16 y 20 minutos de permanencia. Se puede observar claramente la zona de unión entre la cinta metálica base Fe utilizada como elemento de unión y los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316L empleados como metales base. Sin embargo, no fue obtenida una interfase AISI 304/ cinta base Fe / AISI 316L notablemente delimitada; esto puede ser como consecuencia del calentamiento a la temperatura de unión lo que transforma la intercapa a estado líquido, ya sea por simple fusión o por la interdifusión entre la intercapa y los materiales base produciendo una aleación de más bajo punto de fusión [56, 60]. Hay que recordar que el elemento de unión, aleación vítrea base Fe, es producido por solidificación rápida, lo cual genera una distribución espacial de átomos similar a la de un líquido. Estos materiales son composicionalmente uniformes incluso después de la cristalización, presentando un estrecho rango de temperatura de fusión [34], lo cual indica que la transformación a estado líquido de la intercapa se originó por simple fusión, que de acuerdo a la Figura 4.3 la temperatura de fusión de la cinta comienza a los 850°C.

Las uniones producidas a 960°C sin importar el tiempo de permanencia presentan una fase que se propaga a lo largo de toda la línea central de unión, su formación se ha reportado que puede deberse al alto contenido de P y B en la intercapa [46], esta fase central que proviene del elemento de unión será llamada zona A, como se muestra en las imágenes de la Figura 4.4. El espesor de la zona A, que se considera como la zona afectada, aumenta conforme se incrementa el tiempo de permanencia, esto se puede comprender fácilmente tomando en cuenta que a mayor temperatura de unión y tiempo de permanencia, el P y B pueden difundir fuera de la zona de unión y disolverse en el metal base debido al incremento de la difusividad y del tiempo de calentamiento. Líneas centrales de unión semejantes fueron observadas por Rabinkin [42] y Lugscheider [83].

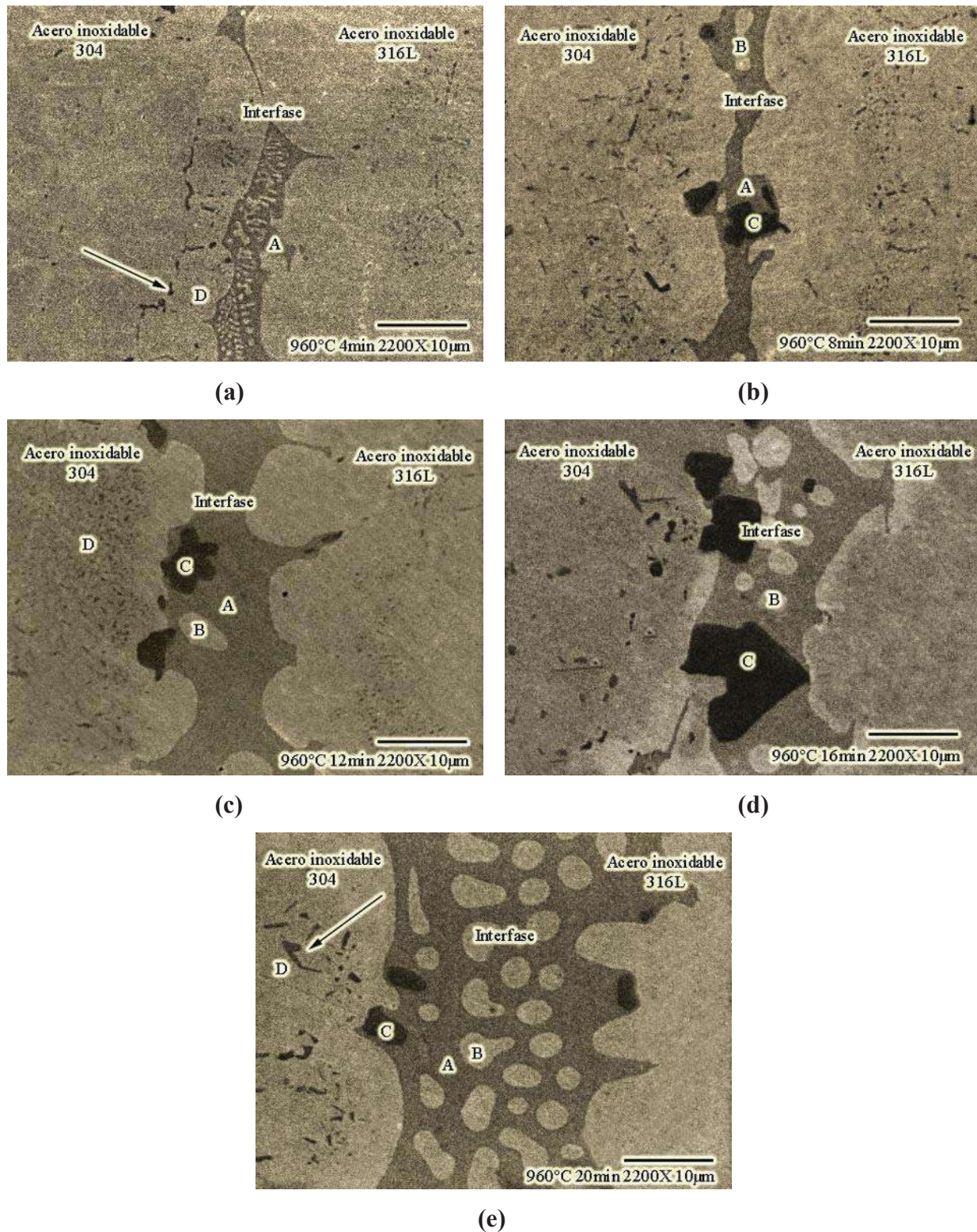


Figura 4.4 Imagen de la sección transversal de la zona de unión para muestras unidas a 960°C durante un tiempo de (a) 4, (b) 8, (c) 12, (d) 16 y (e) 20 minutos de permanencia.

De la misma manera, se observa la formación de precipitados dentro y fuera de la línea central de unión para todos los tiempos de permanencia. Las partículas precipitadas en el interior de la zona A se presentan en forma de aglomerados irregulares y se aprecia que su tamaño aumenta conforme el tiempo se eleva hasta 16 minutos de permanencia y después vuelve a disminuir. En cuanto a los precipitados localizados fuera de la fase central de unión se presentan en forma de estrechas y finas plaquetas en los alrededores de los materiales base, principalmente en el lado del acero inoxidable AISI 304. Además, se puede detectar la formación de islas globulares claras en el interior de la zona A que podrían formar parte de los mismos aceros, éstas islas aumentan de tamaño conforme el tiempo de permanencia incrementa volviéndose claramente visibles a partir de un tiempo de 12 minutos, ver Figura 4.4 (c). En las imágenes también se presentan algunas porosidades e inclusiones en las áreas adjuntas a la interfase.

4.2.1.1 MICROANÁLISIS QUÍMICO PUNTUAL

Se realizaron microanálisis químicos puntuales por EDS en las diferentes zonas mostradas en las imágenes de la Figura 4.4 y los resultados son presentados en la Tabla 4.4. Los análisis químicos revelaron que la fase principal formada a lo largo de la línea central de unión, marcada como zona A, es rica en Cr, Ni, Fe y P. Esto indica que la fase central en la zona de unión está compuesta fundamentalmente por una solución sólida de Fe-Cr-Ni-P. Las islas formadas en el interior de la fase central, etiquetada como zona B, presentan una alta concentración de Fe, Cr y Ni junto con una mínima concentración de Si, lo cual sugiere que se puede tratar de una fase proveniente de los mismos metales base AISI 304 y/o AISI 316L.

En esta investigación el B no pudo ser identificado, sin embargo se asume que cualquier fase oscura puede tener presencia de B, es conocido que las fases de contraste oscuro analizadas con electrones retrodispersados son asociadas con elementos de número atómico bajo (ligeros). De acuerdo con *Leone et al* [6] una concentración $\geq 1.4\%$ atómico de B en el elemento de unión es suficiente para que tienda a segregarse dentro de los granos, en los límites de grano e incluso dentro en las fronteras de maclado de los metales base como los aceros inoxidables. Esto debido a que el boro tiene una solubilidad intergranular extremadamente baja en todos los materiales aleados, ya que su tamaño atómico no se adapta al tamaño de los sitios intersticiales y/o

substitucionales de las redes cristalinas de las aleaciones. Además, el B también tiene una gran fuerza impulsora para difundir de manera rápida y uniforme a través de la interfase hacia los aceros inoxidables, bajando su concentración en el elemento de unión [42, 46, 47]

Los precipitados formados en el interior de la fase central, etiquetados como zona C, presentan en su composición altos contenidos de Fe, Cr, Mo y P. Estos resultados indican la posible formación de fosfuros y posiblemente boruros de Cr y Ni en la zona de unión, que concuerda con la observación de *Shakamoto et al.* [84], en donde se forman siliciuros y boruros a lo largo de la interfase cuando se une aleaciones base Ni con elementos de unión base Ni que contienen Si y B como depresores del punto fusión. En la Figura 4.5 se muestran los espectrogramas para las distintas zonas marcadas como A, B, C y D de la muestra unida a 960°C por un tiempo de 20 minutos de permanencia, los cuales son representativos de las mismas zonas para las demás condiciones de unión.

Tabla 4.4 Composición química realizada por EDS de las fases formadas en las muestras unidas a 960°C por tiempos de 4, 8, 12, 16 y 20 minutos de permanencia mostradas en la Figura 4.4

Zona	Condición	% en peso							
		Fe	Cr	Ni	P	Mo	C	Si	Mn
A	4 min	50.56	23.86	7.75	12.6	-	5.177	-	-
	8 min	51.47	27.24	6.703	11.99	-	2.57	-	-
	12 min	54.03	23.95	7.96	11.24	-	2.79	-	-
	20 min	51.29	26.84	6.65	12.13	-	3.12	-	-
B	8 min	69.42	12.77	14.21	1.40	-	1.93	0.237	-
	12 min	69.46	9.07	18.12	0.77	-	2.30	0.25	-
	16 min	64.44	6.12	23.22	0.68	-	3.55	0.31	1.69
	20 min	69.46	9.927	15.65	0.737	-	3.90	0.30	-
C	8 min	26.92	59.95	-	8.63	1.11	2.63	-	-
	12 min	29.23	55.79	-	8.74	1.02	3.46	-	-
	16 min	25.13	60.1	-	8.74	2.12	2.57	-	-
	20 min	27.21	57.81	-	8.769	2.387	2.33	-	-
D	20 min	42.54	43.92	4.19	5.836	0.56	2.915	-	-

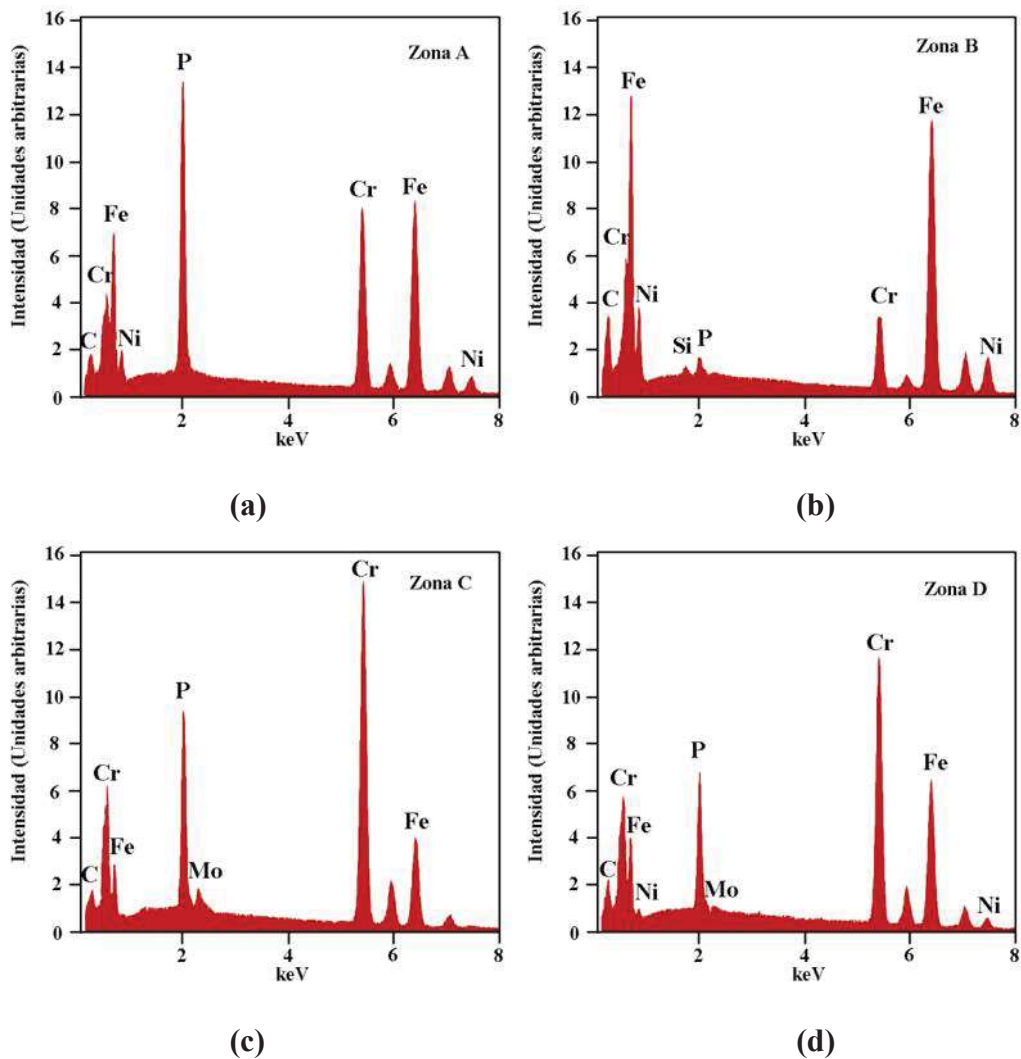


Figura 4.5 Espectrogramas obtenidos en las zonas (a) A, (b) B, (c) C y (d) D de la Figura 4.4 (e), los cuales son representativos de mismas zonas para las demás condiciones.

Para entender mejor el tipo de fases formadas en las diferentes microestructuras de las uniones, la isoterma a 650°C del diagrama de equilibrio ternario Fe-Cr-Ni construido por Raynor y Rivlin [85] y la isoterma a 650°C del diagrama ternario Fe-Cr-Mo construido por Wada [86], como se muestran en la Figura 4.6 fueron utilizadas para dicho propósito y los resultados son resumidos en la Tabla 4.5. De acuerdo al diagrama Fe-Cr-Ni la composición de la zona A presenta una fase “ $\gamma + \sigma$ ”, las cuales son cúbica centrada en las caras y tetragonal, respectivamente. Las islas formadas en su interior, conocidas como zonas B, muestran una fase “ γ ”. En los que respecta a los precipitados formados dentro de la fase principal, indicados como la zona C, presentan contenidos de Fe, Cr, Mo que de acuerdo al diagrama ternario Fe-Cr-Mo,

ver Figura 4.6 (b), se presenta una fase Cr-Mo en esta zona. De la misma manera, los precipitados que se forman fuera de la interfase, representados en la zona D, muestran contenidos de Fe, Cr y Ni con una relación 50:50 Fe-Cr, que de acuerdo con la isoterma del diagrama Fe-Cr-Ni se presenta una fase σ en esta área.

Tabla 4.5 Fases determinadas en las diferentes zonas de las imágenes de la Figura 4.4 de acuerdo a las isotermas a 650°C de los diagramas ternarios de la Figura 4.6.

Zona	Fase	Símbolo
A	$\gamma + \sigma$	⊕
B	γ	✦
C	(Cr,Mo)	▲
D	σ	✳

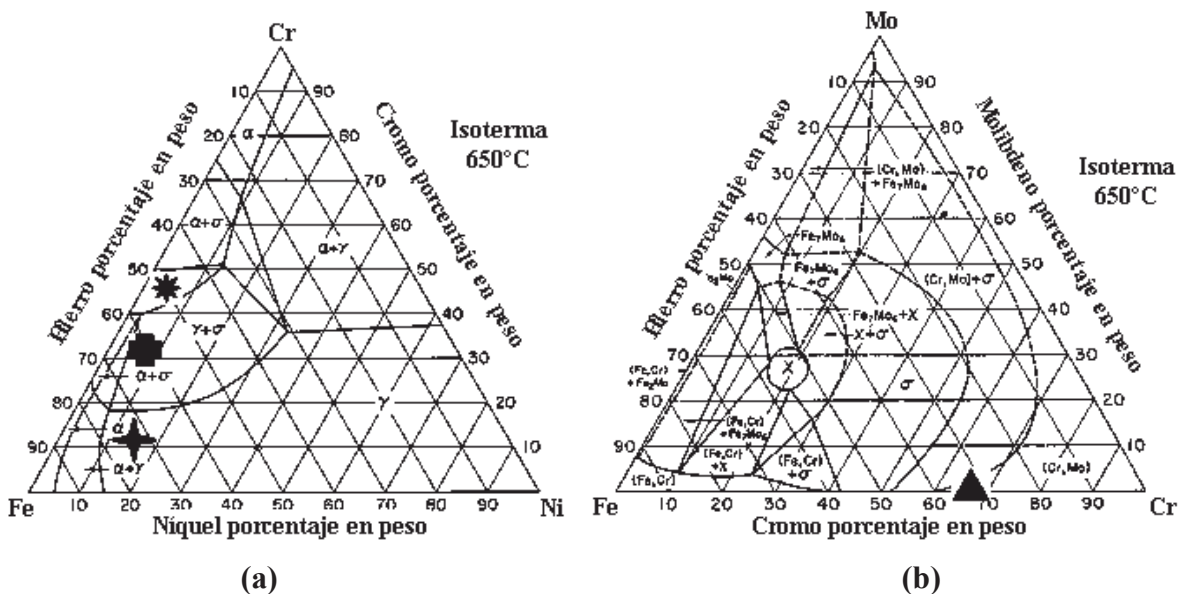


Figura 4.6 Isotermas a 650°C de los diagramas de equilibrio ternarios de: (a) Fe-Cr-Ni [85] y (b) Fe-Cr-Mo [86], para determinar las fases presentes en las muestras unidas a 960°C. Los símbolos representan las fases: ✦ = γ , ⊕ = $\gamma + \sigma$, ✳ = σ , y ▲ = (Cr-Mo)

4.2.1.2 DIFUSIÓN DEL ELEMENTO DE UNIÓN A TRAVÉS DE LA INTERFASE

Por otro lado, se realizaron microanálisis químicos puntuales en la sección transversal a la interfase con el fin de observar el comportamiento de difusión en los elementos, principalmente del Fe, Cr, Ni y P. Siete puntos fueron seleccionados iniciando en el lado del acero inoxidable AISI 304 y finalizando en el lado del acero inoxidable AISI 316L pasando a través de la interfase (punto 4), como se muestra en la Figura 4.7 (a), y los resultados son presentados para los diferentes tiempos de permanencia como una función de su posición en la unión, como se muestra en la Figura 4.7 (b)-(f) y los espectros para los puntos 3, 4 y 5 de cada condición se presentan en las Figura 4.8 a 4.12.

Se puede observar que para todos los tiempos de permanencia, la concentración de Fe en la interfase (punto 4) fue más baja respecto con ambos aceros inoxidables. Fue encontrado también que existe una disminución en la concentración de Cr en los materiales base AISI 304 y 316L a partir de un tiempo de 12 minutos de permanencia en adelante, pero siempre se mantiene por arriba del 10% atómico, lo cual indica que a este tiempo la difusión del Cr se intensifica. En cuanto al comportamiento del Ni, se detecta una disminución notable en la concentración de la interfase a partir de un tiempo de 20 minutos de permanencia, que llega hasta un valor aproximado de 5.5% atómico, lo que significa que en este tiempo se acrecienta la difusión del Ni. Ahora observando la difusión del P, se muestra que tiende a concentrarse en la interfase y además también difunde en los aceros inoxidables 304 y 316L, además de que la concentración en los metales base aumenta notablemente para un tiempo de 20 minutos de permanencia.

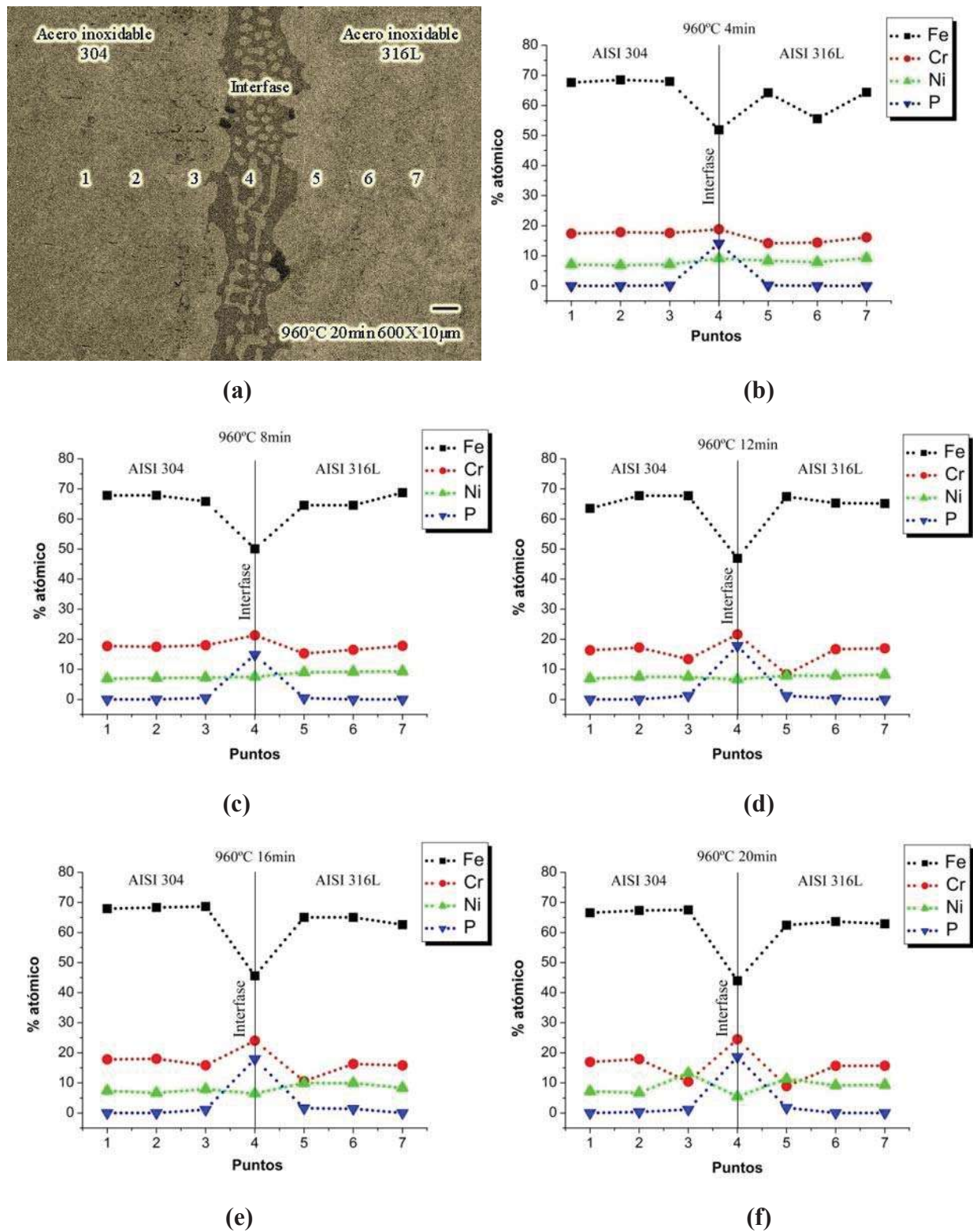


Figura 4.7 (a) Imagen de la sección transversal de la zona de unión para muestras unidas a 960°C durante un tiempo 20 minutos de permanencia. Microanálisis químico puntual de las muestras unidas a 960°C durante un tiempo de (b) 4, (c) 8, (d) 12, (e) 16 y (f) 20 minutos de permanencia.

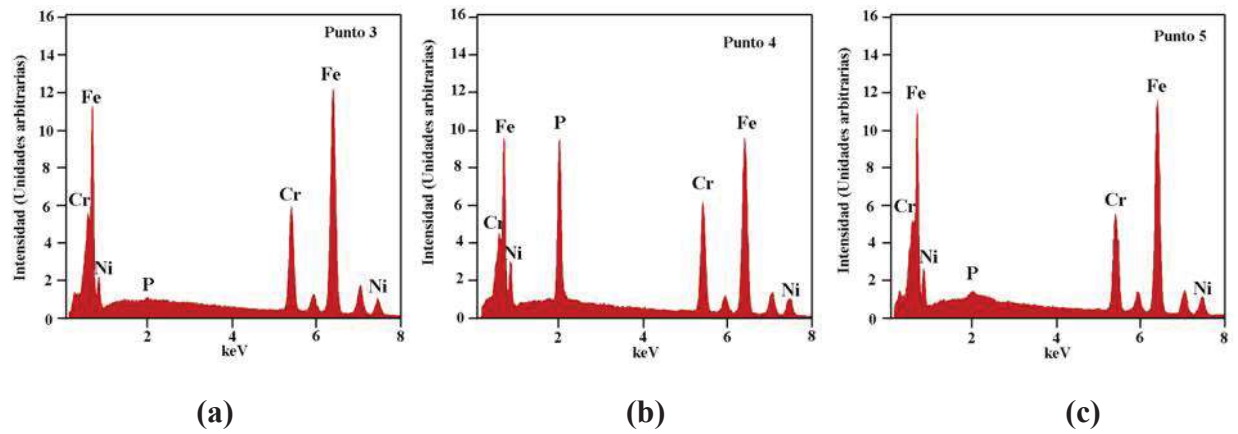


Figura 4.8 Espectrogramas obtenidos en los puntos (a) 3, (b) 4 y (c) 5 de la Figura 4.7(a).

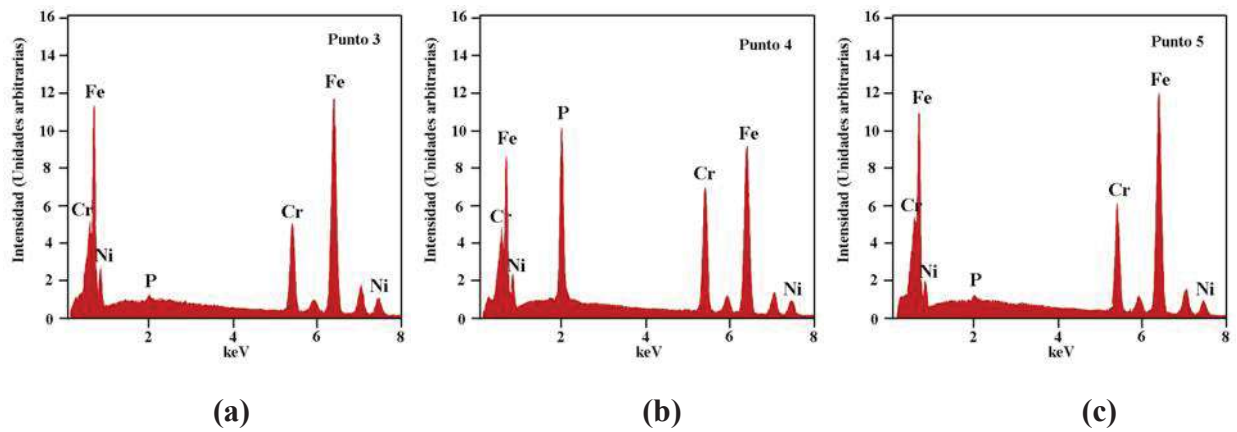


Figura 4.9 Espectrogramas obtenidos en los puntos (a) 3, (b) 4 y (c) 5 de la Figura 4.7 (b).

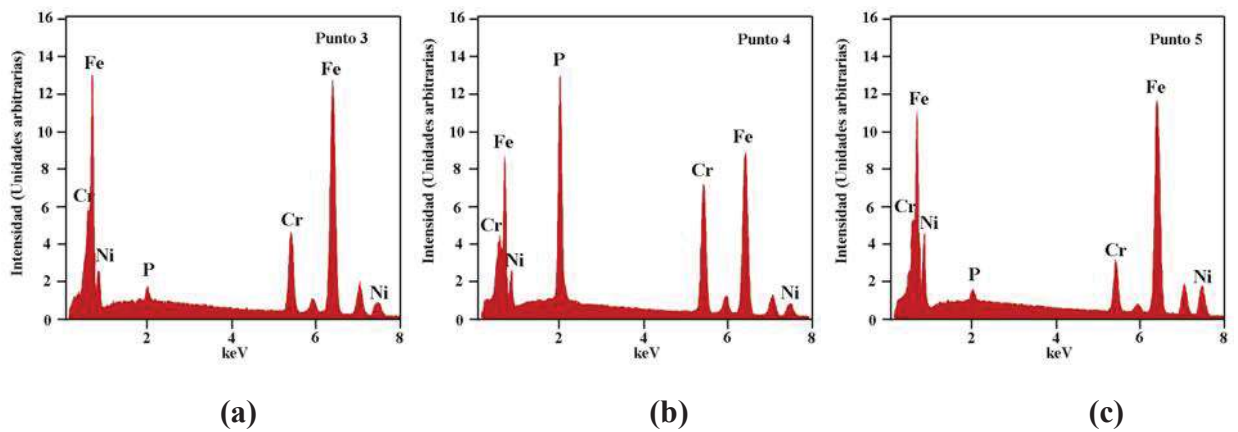


Figura 4.10 Espectrogramas obtenidos en los puntos (a) 3, (b) 4 y (c) 5 de la Figura 4.7(c).

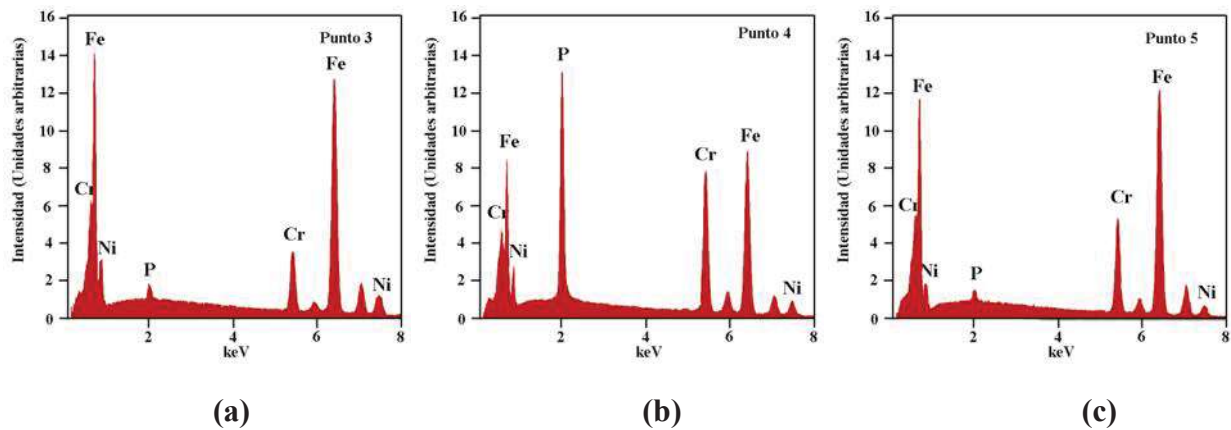


Figura 4.11 Espectrogramas obtenidos en los puntos (a) 3, (b) 4 y (c) 5 de Figura 4.7 (d).

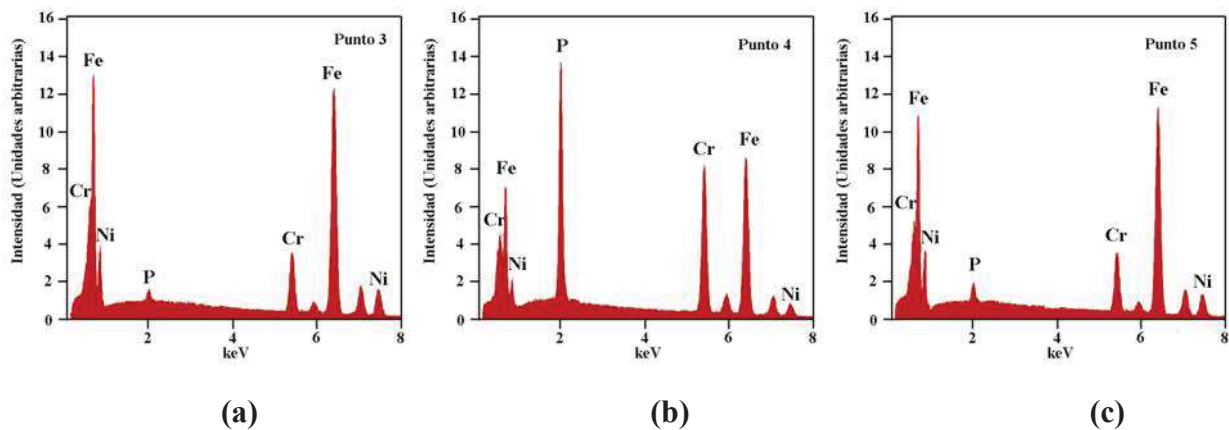


Figura 4.12 Espectrogramas obtenidos en los puntos (a) 3, (b) 4 y (c) 5 de la Figura 4.7 (e).

A fin de observar más claramente la profundidad de difusión del Fe, Cr, Ni y P, sus concentraciones en el punto 3 (AISI 304), punto 4 (interfase) y punto 5 (AISI 316L) fueron graficadas en función del tiempo de permanencia y presentadas en la Figura 4.13. Se muestra que el Fe tiende a disminuir en la interfase y aumentar ligeramente en los aceros inoxidables siendo un poco más visible después de 12 minutos. En el caso del Cr sucede lo contrario, los microanálisis indican que su concentración en la interfase aumenta considerablemente (hasta cerca de 25% atómico) y disminuye en los metales base AISI 304 y AISI 316L pero es lo suficientemente alta para proporcionar una condición pasiva en la unión.

Por otro lado en el Ni, se observa que los átomos migran de la interfase hacia los aceros inoxidables y por consecuencia aumentando su concentración en los metales base. En los tiempos 4, 8, y 12 minutos de permanencia la concentración de Ni es similar, alrededor de 8.5% atómico. El P tiende a concentrarse en la interfase, sin embargo también difunde hacia los materiales base AISI 304 y AISI 316L. La concentración de fósforo en la interfase hasta valores cercanos a 17% atómico se puede explicar por la formación de islas en el interior de la Fase A (interfase) que no contienen P, (que se explicará más adelante), y por lo tanto enriqueciéndola.

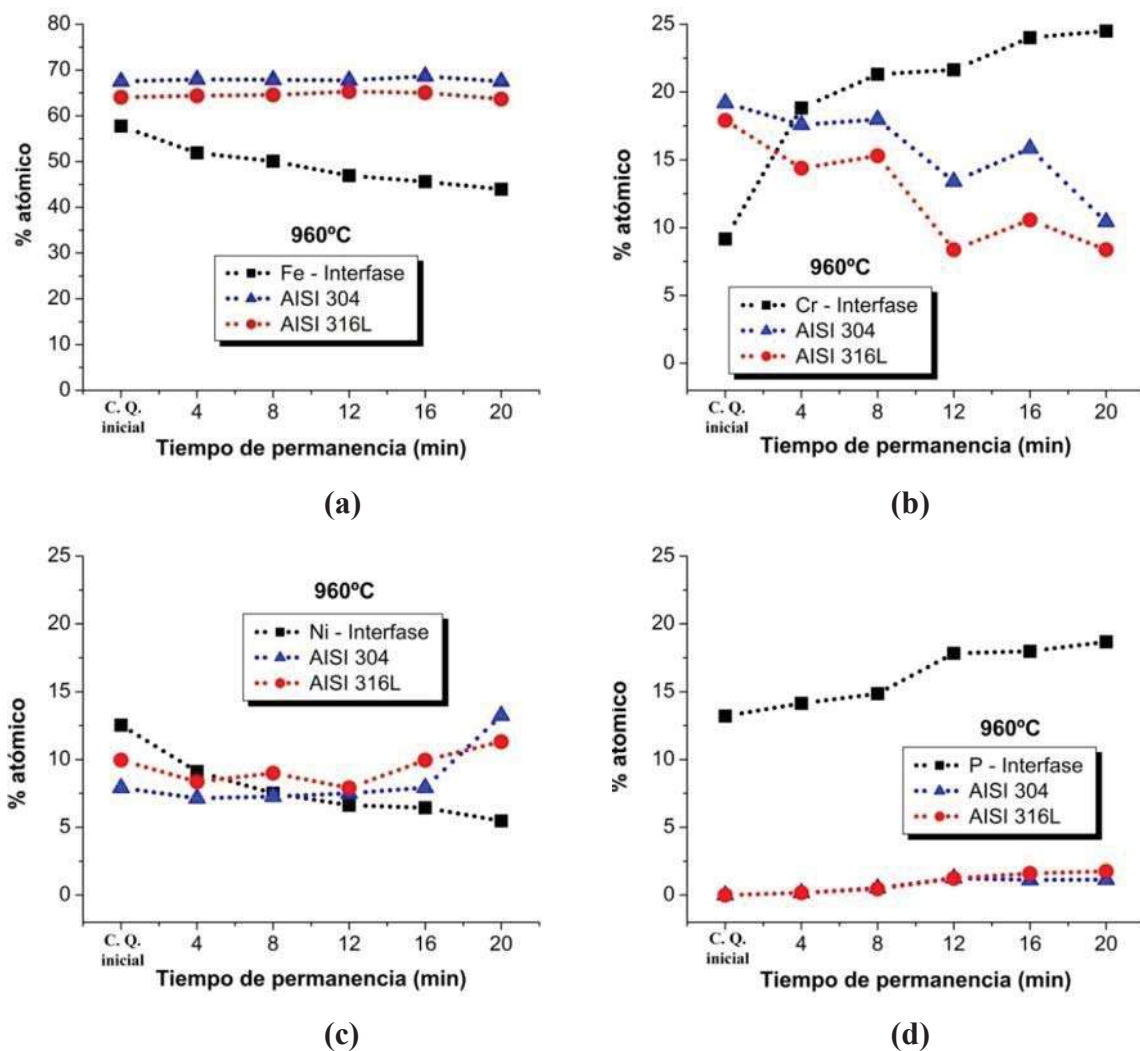


Figura 4.13 Microanálisis químico puntual por EDS para el (a) Fe, (b) Cr, (c) Ni, (d) P como una función del tiempo de permanencia de los puntos 3, 4 y 5 de la Figura 4.7, que corresponden al acero inoxidable AISI 304, interfase y AISI 316L.

Al comparar la difusión del Cr y Ni en la Figura 4.13 incisos (b) y (c), se puede observar que el Cr tiene un cambio de concentración más intenso en la zona de unión. De acuerdo con *Bowen y Leak* [87] la velocidad de difusión del Cr en Fe- γ a 960°C es de $4.76 \times 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, mientras que *Hirano et al.* [88] determinaron que la velocidad de difusión del Ni en Fe- γ a 960°C es de $1.02 \times 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, por lo tanto la difusión de Cr a la temperatura de 960°C es cuatro veces mayor que la difusión del Ni, esto puede explicar porqué el Cr tiene un cambio de concentración más agresivo en la zona de unión.

4.2.2 CARACTERIZACIÓN INTERFACIAL DE LA UNIÓN A 1000°C

La Figura 4.14 muestra las microestructuras de la sección transversal de las uniones obtenidas a la temperatura de 1000°C por tiempos de 4, 8, 12 y 16 minutos de permanencia. Al igual que en las muestras unidas a 960°C se puede observar claramente la zona de unión entre los aceros inoxidable austeníticos y la cinta metálica, la cual no muestra una interfase notablemente definida o delimitada. Las uniones producidas a esta temperatura sin importar el tiempo de permanencia a excepción de un tiempo de 16 minutos, también presentan la fase que se propaga a lo largo de toda la línea central de unión (zona A), como se muestra en las imágenes de la Figura 4.14. En este caso el espesor de la fase A, no aumenta de forma considerable conforme se incrementa el tiempo de permanencia, sin embargo se observa que para un tiempo de 16 minutos la fase A tiende a desaparecer, lo cual sugiere que a dicha temperatura y tiempo de unión, el P puede difundir de manera intensa fuera de la zona de unión y disolverse en el metal base debido al incremento de la difusividad.

Por otro lado, se observa la formación de precipitados en la línea central de unión para todos los tiempos de permanencia. A diferencia de las partículas precipitadas en el interior de la fase A de las muestras unidas a 960°C, estos precipitados se muestran ahora como una extensión de la misma zona de unión que también tienen forma de aglomerados irregulares de color oscuro pero con un tamaño notablemente mayor. En la Figura 4.14 (a) se puede apreciar que la formación de un precipitado en la zona de unión central divide la zona A, lo cual provoca una discontinuidad en la interfase, a la misma condición se observa la formación de precipitados

localizados fuera de la fase central que se presentan en forma de pequeñas partículas redondeadas, marcadas como zona D. En lo que respecta a la muestra unida por un tiempo de 8 minutos de permanencia se observa que la formación de precipitados tiene una morfología “arboleada” continua en el lado del acero inoxidable AISI 304, como se ve en la Figura 4.14 (b) y para la muestra unida por un tiempo de 12 minutos de permanencia se observa un aumento en el tamaño los precipitados formados en la zona de unión, además de que también se muestra la formación de precipitados en forma de plaquetas, como se presenta en la imagen de la Figura 4.14 (c).

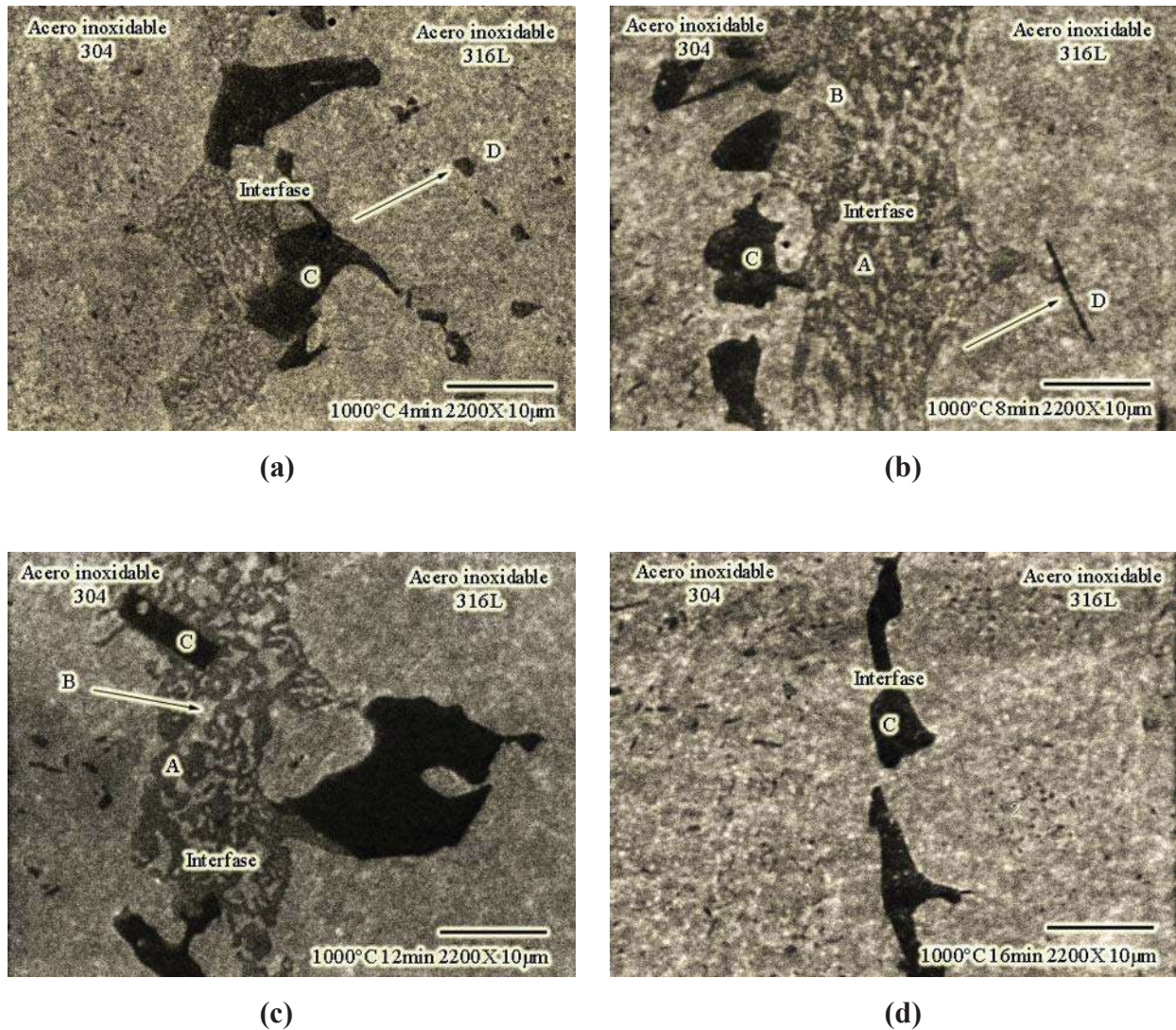


Figura 4.14 Imagen de la sección transversal de la zona de unión para muestras unidas a 1000°C durante un tiempo de (a) 4, (b) 8, (c) 12 y (d) 16 minutos de permanencia.

En cuanto a la formación de islas claras en el interior de la zona A que podrían formar parte de los mismos aceros, estas islas no presentan formas globulares a lo largo de la fase central de unión como las que se presentan en las muestras unidas a la temperatura de 960°C. Su morfología se presenta en forma alargada irregular y su tamaño también aumenta conforme el tiempo de permanencia incrementa volviéndose más visibles a partir de un tiempo de 12 minutos de permanencia, como se ve en la Figura 4.14 (c).

Un método cualitativo eficaz para la caracterización de este tipo de uniones es el mapeo de elementos, el cual se realizó también en el microscopio electrónico de barrido. Esta técnica permite observar la difusión de cada uno de los materiales de forma gráfica ya que se asigna un color diferente a cada elemento, permitiendo con esto una imagen de su localización, para esto se seleccionó una muestra que pudiera dar imágenes de la distribución de los principales elementos involucrados.

La Figura 4.15 (a) presenta la micrografía de la muestra a la cual se le realizó el mapeo en donde se identifican las dos zonas A y C, las Figura 4.15 (b) y Figura 4.15 (c) muestran la distribución del hierro y cromo, respectivamente y se puede observar cómo el Fe se encuentra en mayor concentración en la parte de los aceros inoxidable y en concentraciones pequeñas en la zona perteneciente a la fase A y prácticamente nula en la fase C, en el caso del Cr se encuentra distribuido homogéneamente en los aceros y se presenta en mayor concentración en la zona C. Al realizar el mapeo para identificar la distribución del fósforo, se observa en la Figura 4.15 (d) que se encuentra en mayor concentración dentro las zonas A y C, de las cuales la zona C es la que presenta mayor contenido, el P también ha difundido en pequeñas cantidades hacia la parte de los aceros inoxidable. Referente al mapeo del elemento níquel se observa que está distribuido en forma uniforme a lo largo de la zona de reacción y los aceros inoxidable tal y como se muestra en la Figura 4.15 (e), no obstante la zona C tiene una concentración nula de este elemento. Se corrobora también lo determinado por el análisis puntual identificando que efectivamente el molibdeno se encuentra en la fase C como se observa en la Figura 4.15 (f) y además difunde hacia la parte del acero inoxidable AISI 304 en cantidades pequeñas.

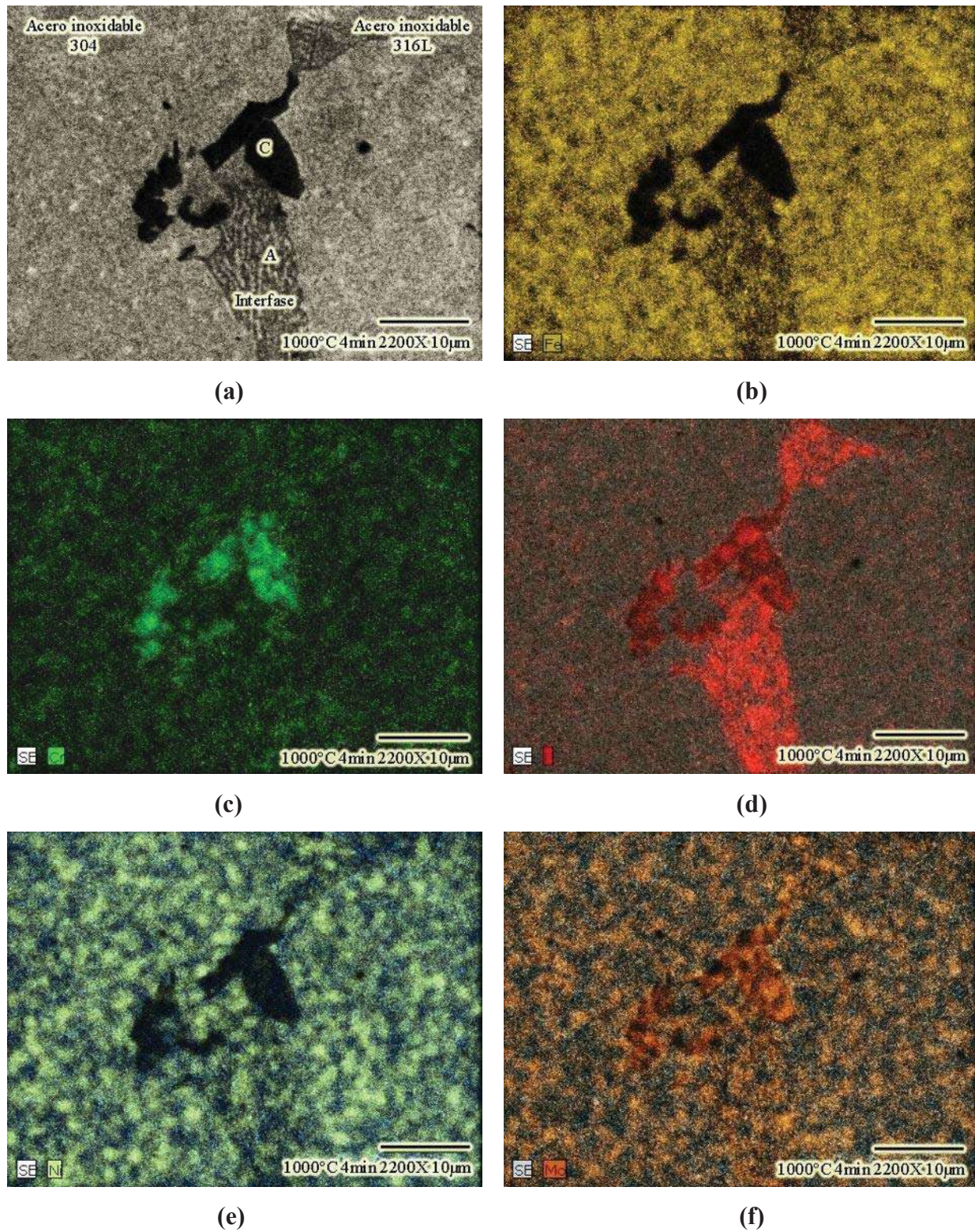


Figura 4.15 Distribución de elementos en la interfase de una muestra AISI 304/cinta/AISI 316L unida a 1000°C por 4 minutos, (a) imagen a la que se realizó mapeo; distribución del (b) Fe, (c) Cr, (d) P, (e) Ni y (f) Mo.

4.2.2.1 MICROANÁLISIS QUÍMICO PUNTUAL

Se realizaron análisis químicos puntuales por EDS en las diferentes zonas mostradas en las imágenes de la Figura 4.14 y los resultados son presentados en la Tabla 4.6. Los análisis químicos revelaron que la fase principal formada a lo largo de la línea central de unión, marcada como zona A, es rica en Cr, Ni, Fe y P con una muy baja concentración de molibdeno que no se presentaba en las muestras unidas a 960°C, lo que indica que a esta temperatura el Mo logra difundir hacia la fase A. Esto sugiere que la fase central en la zona de unión está compuesta también por una solución sólida de Fe-Cr-Ni-P. Las islas de morfología alargada que se presentan en la fase central, etiquetada como zona B, presentan una alta concentración de Fe, Cr y Ni junto con una mínima concentración de Si, lo cual corrobora que se puede tratar de una fase proveniente de los mismos metales base AISI 304 y/o AISI 316L. En la Figura 4.16 se muestran los espectrogramas para las distintas zonas marcadas como A, B, C y D de la muestra unida a 1000°C por un tiempo de 8 minutos de permanencia, los cuales son representativos de las mismas zonas para las demás condiciones de unión.

Tabla 4.6 Composición química realizada por EDS de las fases formadas en las muestras unidas a 1000°C por tiempos de 4, 8, 12 y 16 minutos de permanencia mostradas en la Figura 4.14.

Zona	Condición	% en peso							
		Fe	Cr	Ni	P	Mo	C	Si	Mn
A	8 min	55.28	19.49	10.42	10.22	1.50	1.74	-	-
	12 min	55.27	22.46	9.60	9.89	1.27	1.51	-	-
B	4 min	71.70	17.58	7.37	0.09	-	1.39	0.43	-
	8 min	68.98	9.27	16.66	0.69	-	1.765	0.30	-
	12 min	70.17	9.88	17.03	0.88	-	1.83	0.21	-
C	4 min	22.11	60.61	-	8.07	5.80	2.44	-	-
	8 min	22.91	60.21	-	8.33	4.09	2.68	-	-
	12 min	22.42	61.84	-	8.15	3.53	2.30	-	-
	16 min	20.28	62.66	-	7.73	5.57	2.81	-	-
D	8 min	39.47	41.77	6.14	6.90	3.19	1.99	-	-

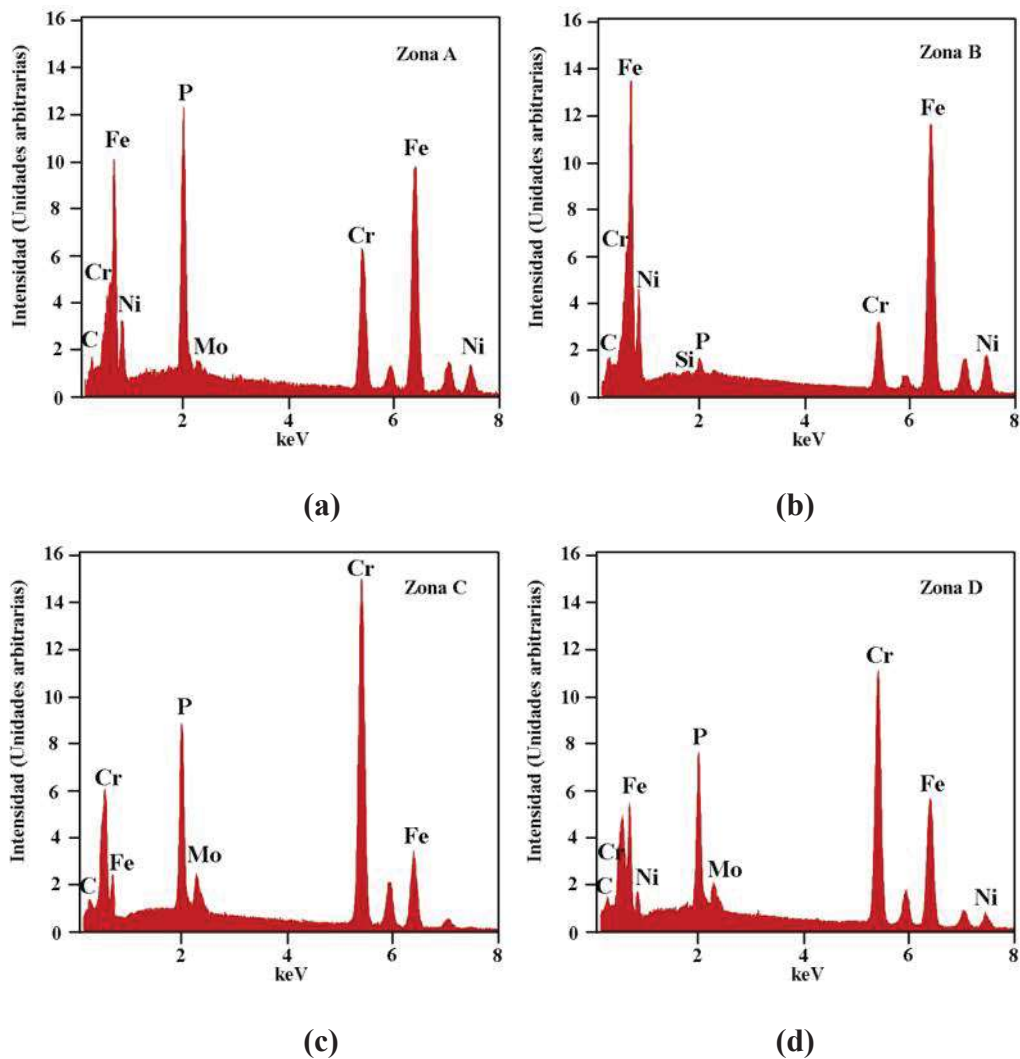


Figura 4.16 Espectrogramas obtenidos en las zonas (a) A, (b) B, (c) C y (d) D de la Figura 4.14 (b), los cuales son representativos de mismas zonas para las demás condiciones.

Los precipitados formados dentro de la zona central de unión, etiquetados como zona C, presentan en su composición altos contenidos de Fe, Cr, Mo y P, cabe señalar que la concentración de Fe es más baja y la concentración de Mo es más alta en comparación con las concentraciones en las uniones realizadas a la temperatura de 960°C. Estos resultados indican la posible formación de fosfuros y posiblemente boruros de Cr, Ni y/o Mo en la zona de unión.

De la misma manera para identificar el tipo de fases generadas en las diferentes zonas de la unión, se recurrió a las isoterma a 650°C de los diagramas de equilibrio ternarios Fe-Cr-Ni y Fe-Cr-Mo [85, 86] , las fases encontradas se presentan en la Tabla 4.7 y los diagramas ternarios se muestran en la Figura 4.17. Fueron obtenidos resultados similares a los encontrados en la identificación de fases de las muestras unidas a 960°C. De acuerdo al diagrama de equilibrio ternario Fe-Cr-Ni, ver Figura 4.17 (a), la composición de la zona A presenta una fase “ $\gamma + \sigma$ ” y las islas de morfología alargada que se forman en su interior, marcadas como zonas B, muestran una fase “ γ ” austenítica, lo que comprueba que esta zona proviene de los aceros inoxidable austeníticos. En lo que respecta a los precipitados formados en la zona central de unión, indicados como zonas C, presentan contenidos de Fe, Cr, Mo sin presencia de Ni por los que se recurre al diagrama ternario Fe-Cr-Mo, como se muestra en la Figura 4.17 (b), en esta zona se presenta una fase intermetálica “(Cr-Mo) + σ ” se debe notar que las muestras unidas a 960°C no presentaron la fase sigma en la zona similar. En lo referente a los precipitados que se forman en las áreas adjuntas a la interfase o zona de unión, etiquetadas como las zonas D, presentan altas concentraciones de Fe, Cr y Ni y se puede observar una relación 50:50 Fe-Cr, que de acuerdo con la isoterma del diagrama Fe-Cr-Ni se presenta una fase “ σ ” en esta área.

Tabla 4.7 Fases determinadas en las diferentes zonas de las imágenes de la Figura 4.14 de acuerdo a las isoterma a 650°C de los diagramas ternarios de la Figura 4.17.

Zona	Fase	Símbolo
A	$\gamma + \sigma$	⊕
B	γ	✦
C	(Cr,Mo) + σ	▲
D	σ	✳

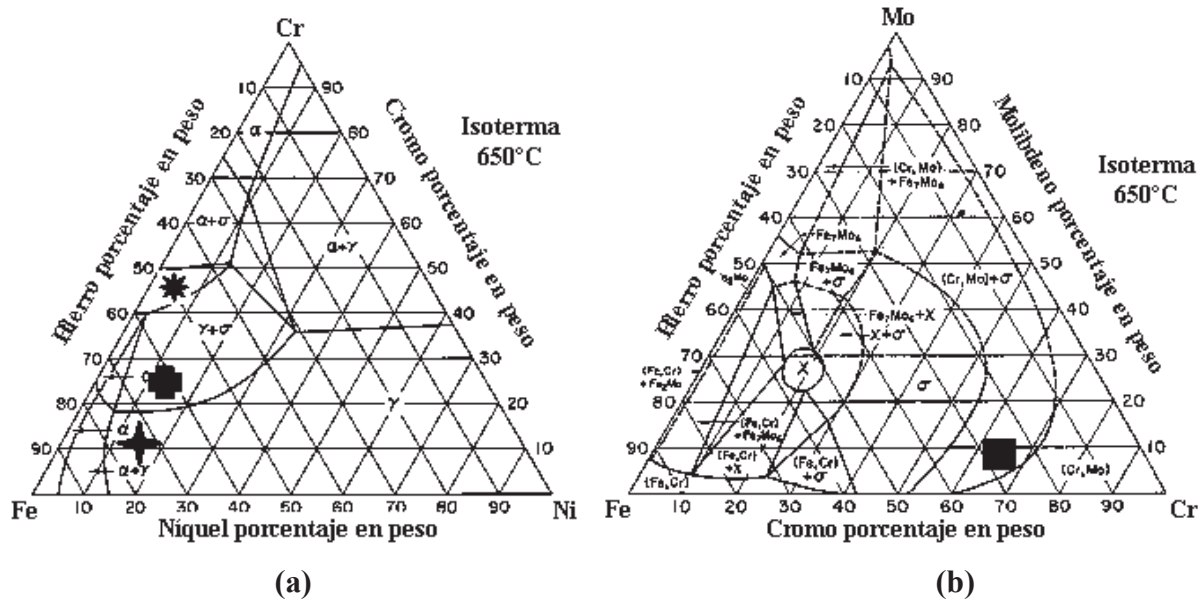
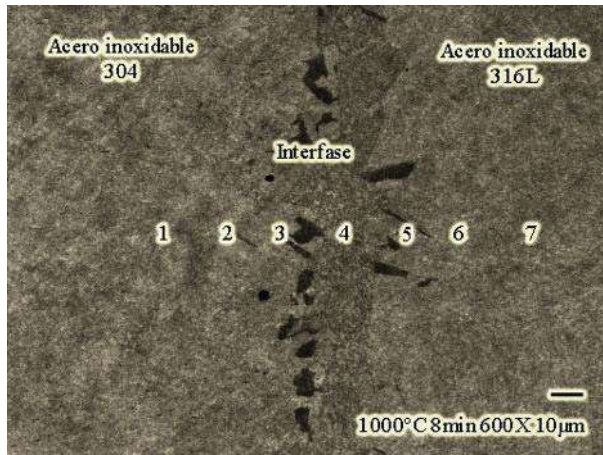


Figura 4.17 Isotermas a 650°C de los diagramas de equilibrio ternarios de: (a) Fe-Cr-Ni y (b) Fe-Cr-Mo, para determinar las fases presentes en las muestras unidas a 1000°C. Los símbolos representan las fases: $\star = \gamma$, $\blacksquare = \gamma + \sigma$, $\odot = \sigma$, y $\text{X} = (Cr-Mo) + \sigma$.

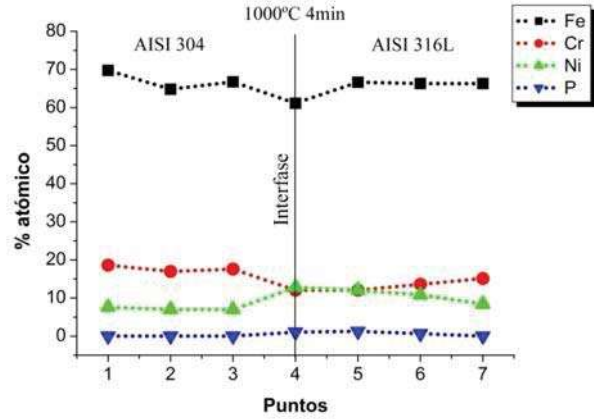
4.2.2.2 DIFUSIÓN DEL ELEMENTO DE UNIÓN A TRAVÉS DE LA INTERFASE

Se realizaron también microanálisis químicos puntuales en la sección transversal a la interfase de las muestras unidas a 1000°C con el fin de observar el comportamiento de difusión en los elementos, básicamente del Fe, Cr, Ni y P. De igual manera se seleccionaron siete puntos iniciando en el lado del acero AISI 304 y finalizando en el lado del acero AISI 316L pasando a través de la zona de unión (punto 4), como se muestra en la imagen de la Figura 4.18 (a), y los resultados son presentados para los diferentes tiempos de permanencia como una función de su posición en la unión, como se muestra en la Figura 4.18 incisos (b)-(e) y los espectrogramas de los puntos 3, 4 y 5 de cada condición se presentan en las Figura 4.19 a 4.22.

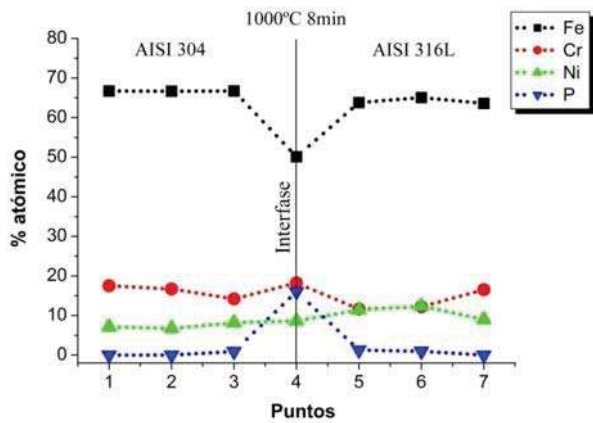
En las gráficas de la Figura 4.18 se puede ver que la concentración de Fe en la interfase (punto 4) fue más baja respecto con ambos metales base, esto se presenta para todos los tiempos de permanencia. En los materiales base AISI 304 y 316L se observa una disminución en la concentración de Cr a partir de un tiempo de 8 minutos de permanencia, no obstante siempre se mantiene por arriba del 12% atómico, dos por ciento más que en las muestras unidas a 960°C.



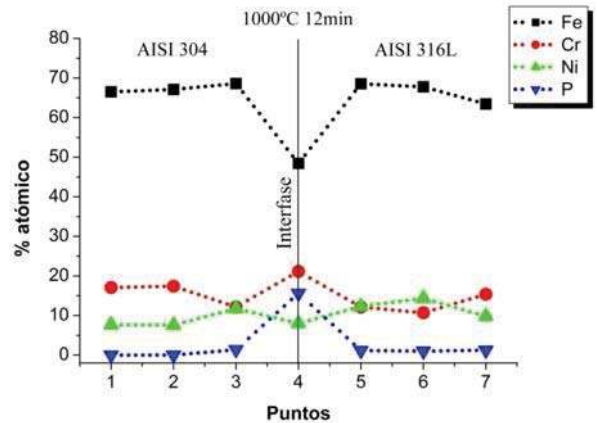
(a)



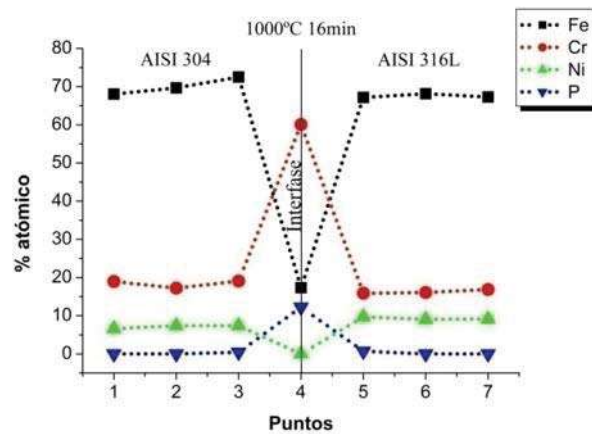
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 4.18 (a) Imagen de la sección transversal de la zona de unión para muestras unidas a 1000°C durante un tiempo 8 minutos de permanencia. Microanálisis químico puntual de las muestras unidas a 1000°C durante un tiempo de (b) 4, (c) 8, (d) 12 y (e) 16 minutos de permanencia.

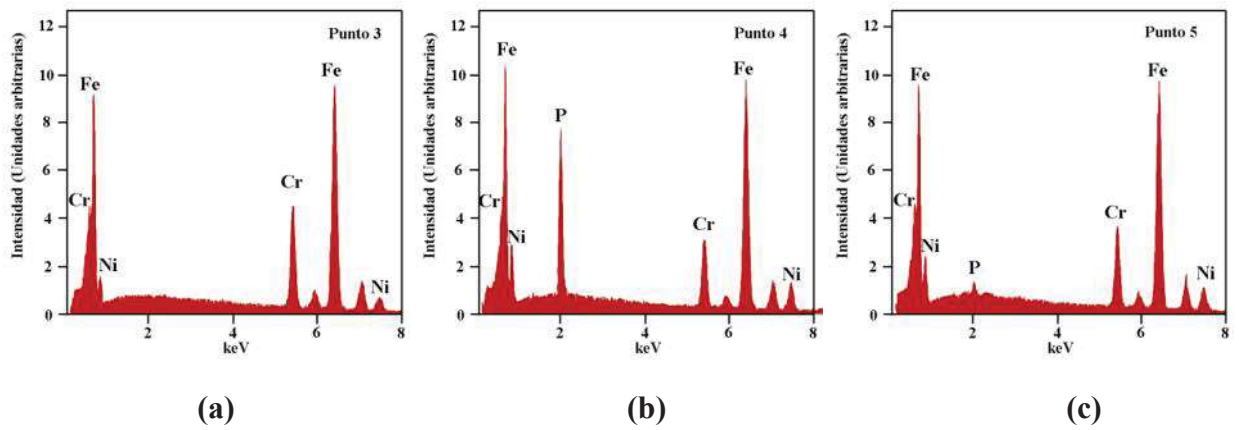


Figura 4.19 Espectrogramas obtenidos en los puntos (a) 3, (b) 4 y (c) 5 de Figura 4.18 (b).

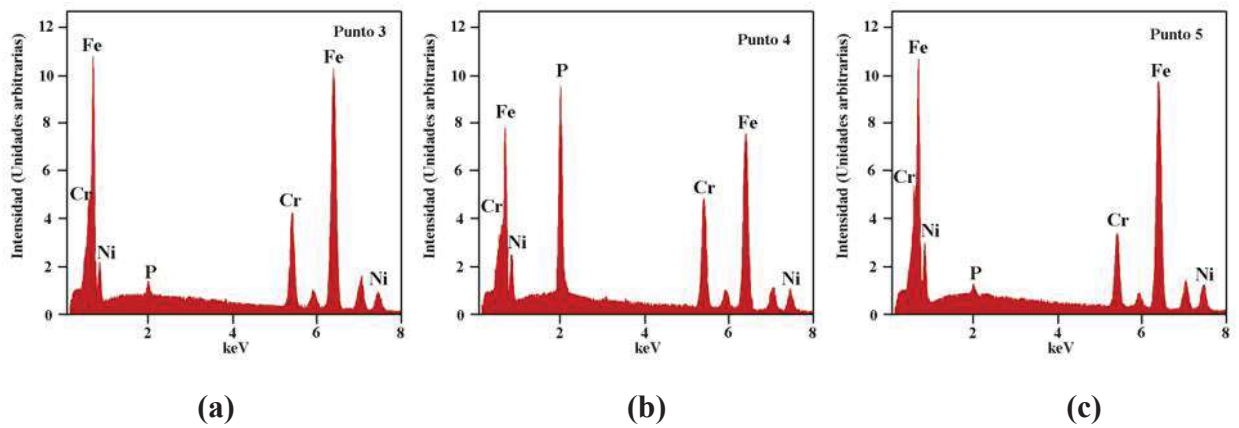


Figura 4.20 Espectrogramas obtenidos en los puntos (a) 3, (b) 4 y (c) 5 de Figura 4.18 (c).

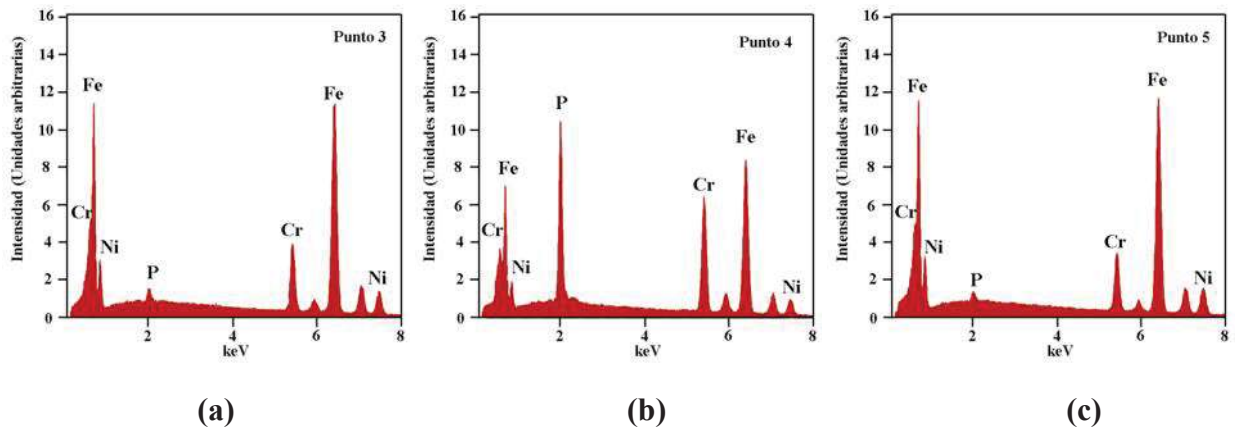


Figura 4.21 Espectrogramas obtenidos en los puntos (a) 3, (b) 4 y (c) 5 de Figura 4.18 (d).

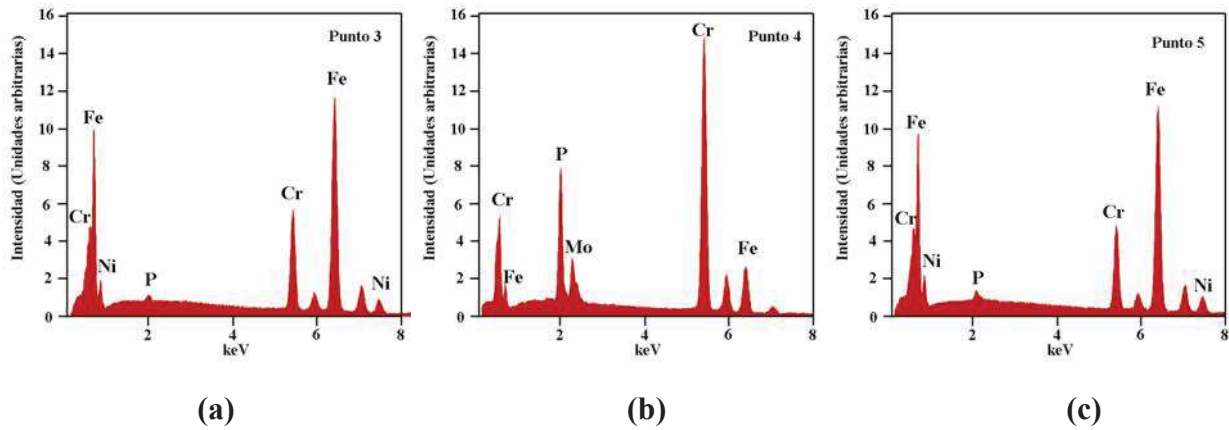


Figura 4.22 Espectrogramas obtenidos en los puntos (a) 3, (b) 4 y (c) 5 de Figura 4.18 (e).

Por otro lado, existe una disminución notable en la concentración de Ni en la interfase desde un tiempo de 8 minutos de permanencia, llegando hasta valores cercanos a 8% y 0% atómico para los tiempos de 12 y 16 minutos de permanencia, respectivamente. En cuanto a la difusión del P, en la interfase tiende a concentrarse este elemento, llegando a concentraciones de 15.5% atómico para un tiempo de 12 minutos de permanencia, además también difunde hacia los aceros inoxidables 304 y 316L donde su concentración es de aproximadamente 1% atómico, la cual se puede apreciar desde un tiempo de 8 minutos de permanencia.

A fin de observar con mayor comprensión el comportamiento de difusión del Fe, Cr, Ni y P, sus concentraciones en el punto 3 (AISI 304), punto 4 (interfase) y punto 5 (AISI 316L) fueron graficadas en función del tiempo de permanencia y presentadas en la Figura 4.23 tal y como en las uniones realizadas a 960°C. Se muestra que el Fe tiende a disminuir en la interfase y aumentar ligeramente en los aceros inoxidables siendo un poco más visible después de 8 minutos de permanencia. Respecto al Cr sucede lo contrario, los microanálisis indican que su concentración en la interfase aumenta considerablemente (hasta cerca de 65% atómico) y disminuye en los metales base AISI 304 y AISI 316L. En el caso del Ni, se observa que los átomos difunden de la interfase hacia los aceros inoxidables austeníticos y por consecuencia aumenta la concentración en los metales base y disminuye en la zona de unión. El P tiende a concentrarse en la interfase a medida que se incrementa en tiempo, su concentración se puede explicar por la formación de islas alargadas en el interior de la interfase que no contienen P.

De la misma manera al comparar la difusión del Cr y Ni en la Figura 4.23 incisos (b) y (c), se puede observar que el Cr tiene un cambio de concentración más intenso en la zona de unión, esto se debe a que la velocidad de difusión del Cr en Fe- γ a 1000°C es de $11.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [87], mientras que la velocidad de difusión del Ni en Fe- γ a 1000°C es de $2.41 \times 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [88], es decir aproximadamente cinco veces mayor que la difusión del Ni. En las gráficas del comportamiento de difusión a través del tiempo a las temperaturas de 960 y 1000°C de las Figuras 4.13 y 4.23, respectivamente, se puede observar que el Cr y Ni tiene un cambio de concentración más agresivo en la zona de unión a la condición de 1000°C debido a que los valores de los coeficientes de difusión de ambos elementos son dos veces más grandes comparados con los obtenidos a 960°C.

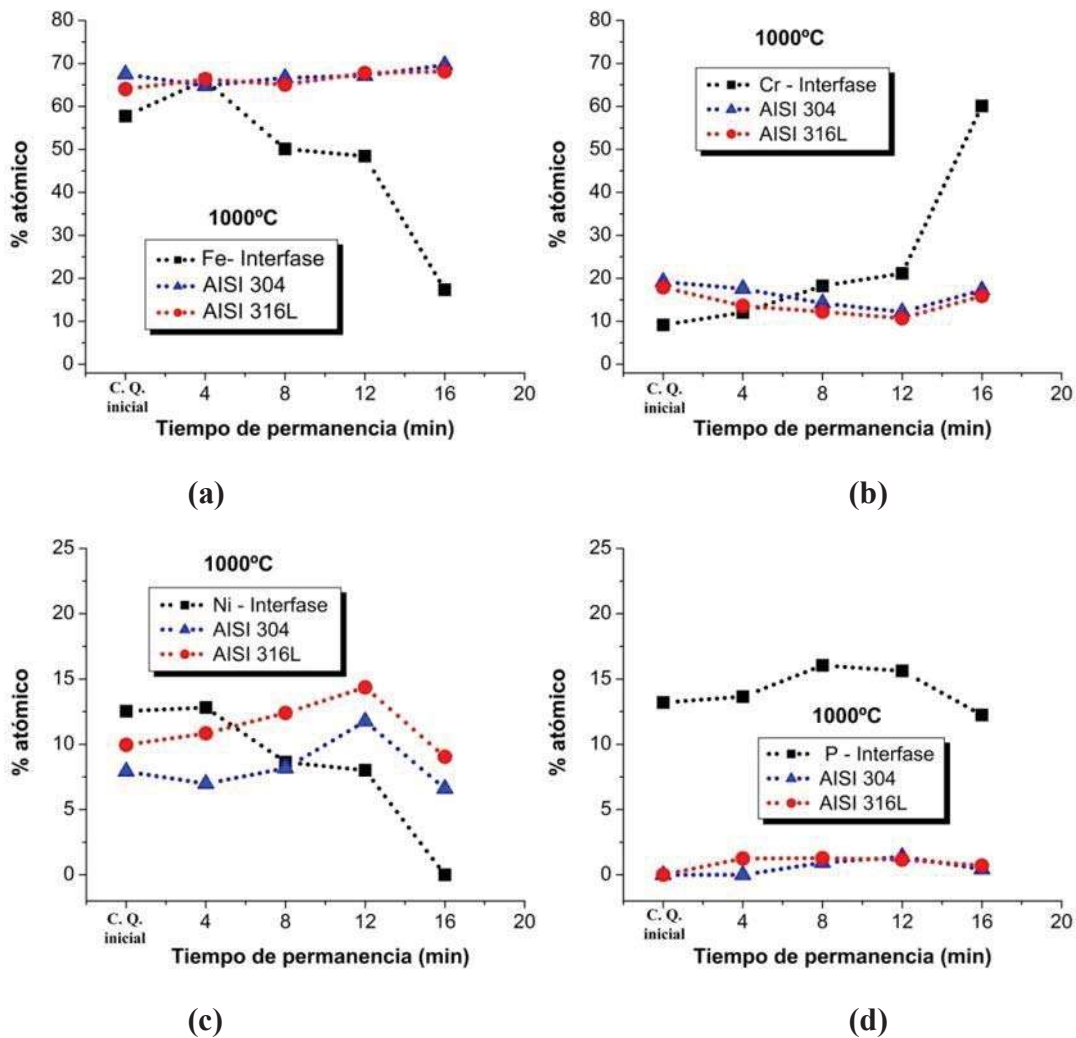


Figura 4.23 Microanálisis químico puntual por EDS para el (a) Fe, (b) Cr, (c) Ni, (d) P como una función del tiempo de permanencia de los puntos 3, 4 y 5 de la Figura 4.7, que corresponden al acero inoxidable AISI 304, interfase y AISI 316L.

4.3 PRUEBAS DE CORROSIÓN

Como se mencionó anteriormente las curvas de polarización potenciodinámicas se llevaron a cabo en un Potenciostato Galvanostato EG&G Princeton Applied Research Modelo 273A con una velocidad de barrido de 0.166 mVs^{-1} , en el Centro de Investigación en Corrosión (CICORR) de la Universidad Autónoma de Campeche.

4.3.1 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LAS MUESTRAS UNIDAS A 960°C

Las curvas de polarización potenciodinámica realizadas a las uniones fabricadas a 960°C por tiempos de 4, 8, 12, 16 y 20 minutos de permanencia en agua destilada y solución de NaCl al 3.5% en peso son presentadas en la Figura 4.24. En la Figura se observa que durante la polarización en solución de NaCl al 3.5% las muestras presentaron potenciales de corrosión (E_{corr}) alrededor de -240 a -220 mV vs SCE, esto fue seguido de un rango de potencial en el cual la superficie de la unión tendió a pasivarse (-100 a 340 mV vs SCE), y una vez que el potencial para la corrosión localizada fue alcanzado la corriente anódica se incrementó rápidamente como consecuencia de la nucleación y crecimiento de picaduras por corrosión. La densidad de corriente en la región pasiva fue alrededor de $2 \times 10^{-4} \text{ mAcm}^{-2}$. Las imágenes de la zona de unión después de llevar a cabo los ensayos de polarización en solución de NaCl al 3.5% en peso se muestran en la Figura 4.25, en la cual se observa ataque por corrosión localizada en las áreas adjuntas a la interfase de unión.

Las curvas de polarización en agua destilada se realizaron para tener como referencia el comportamiento de las uniones en un medio no agresivo. Los resultados indicaron una clara resistencia a la corrosión localizada como se muestra en la Figura 4.24, las muestras presentan E_{corr} alrededor de -146 a -54 mV vs SCE, con una región pasiva en un rango de 0 a 600 mV vs SCE, con una densidad de corriente de $4 \times 10^{-4} \text{ mAcm}^{-2}$. Después de llevar a cabo los ensayos de polarización en agua destilada no se observó ataque por corrosión localizada en la interfase de unión. Los E_{corr} menos activos son los realizados en solución de NaCl al 3.5%, por lo que se observa la clara diferencia en comportamiento cuando existen iones Cl^- en la solución, las curvas se desplazan hacia la derecha y hacia abajo, el sistema se activa.

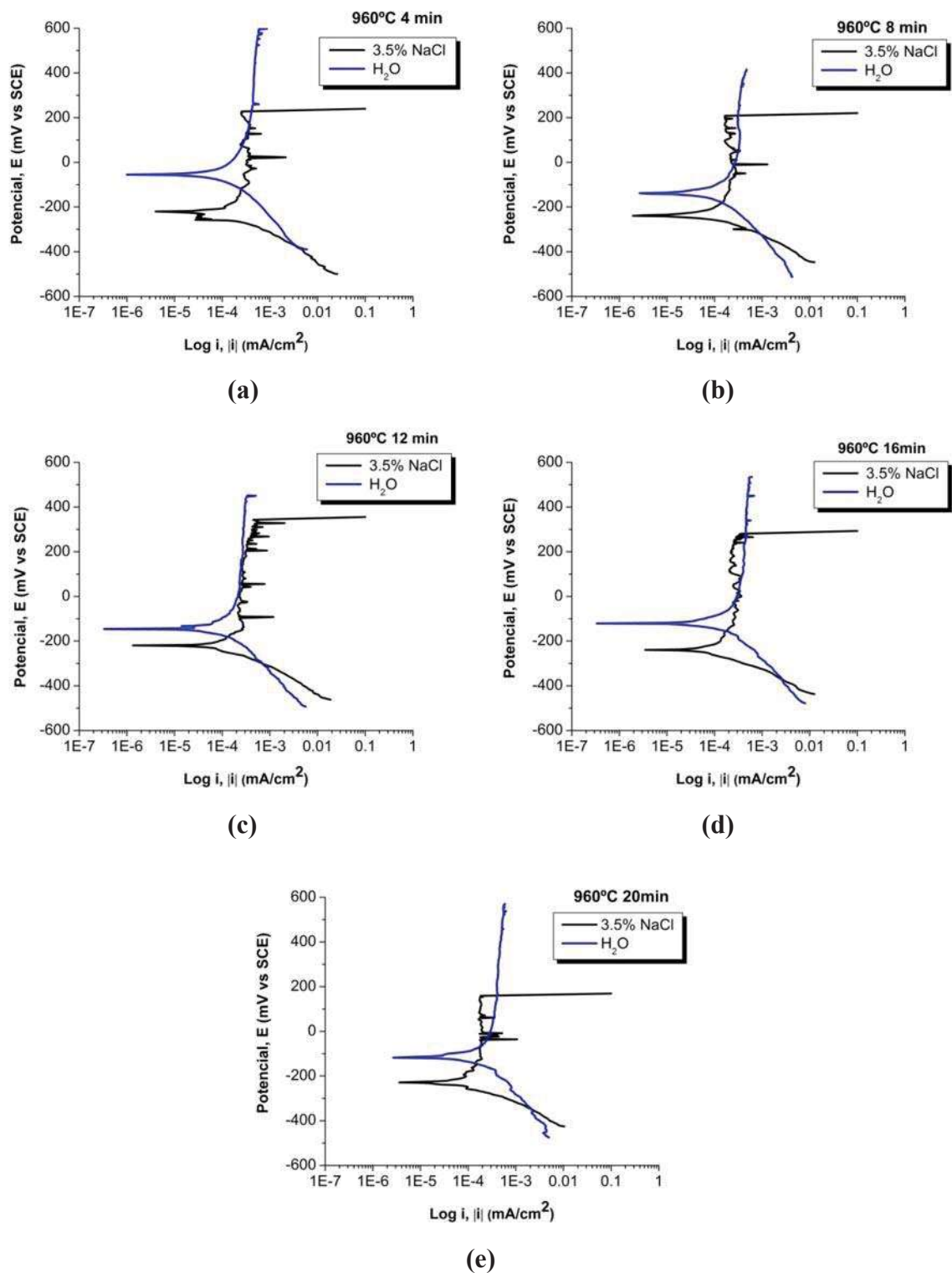


Figura 4.24 Curvas de polarización realizadas en las muestras unidas a 960°C durante (a) 4, (b) 8, (c) 12, (d) 16 y (e) 20 minutos de permanencia en agua destilada y solución de NaCl al 3.5% en peso.

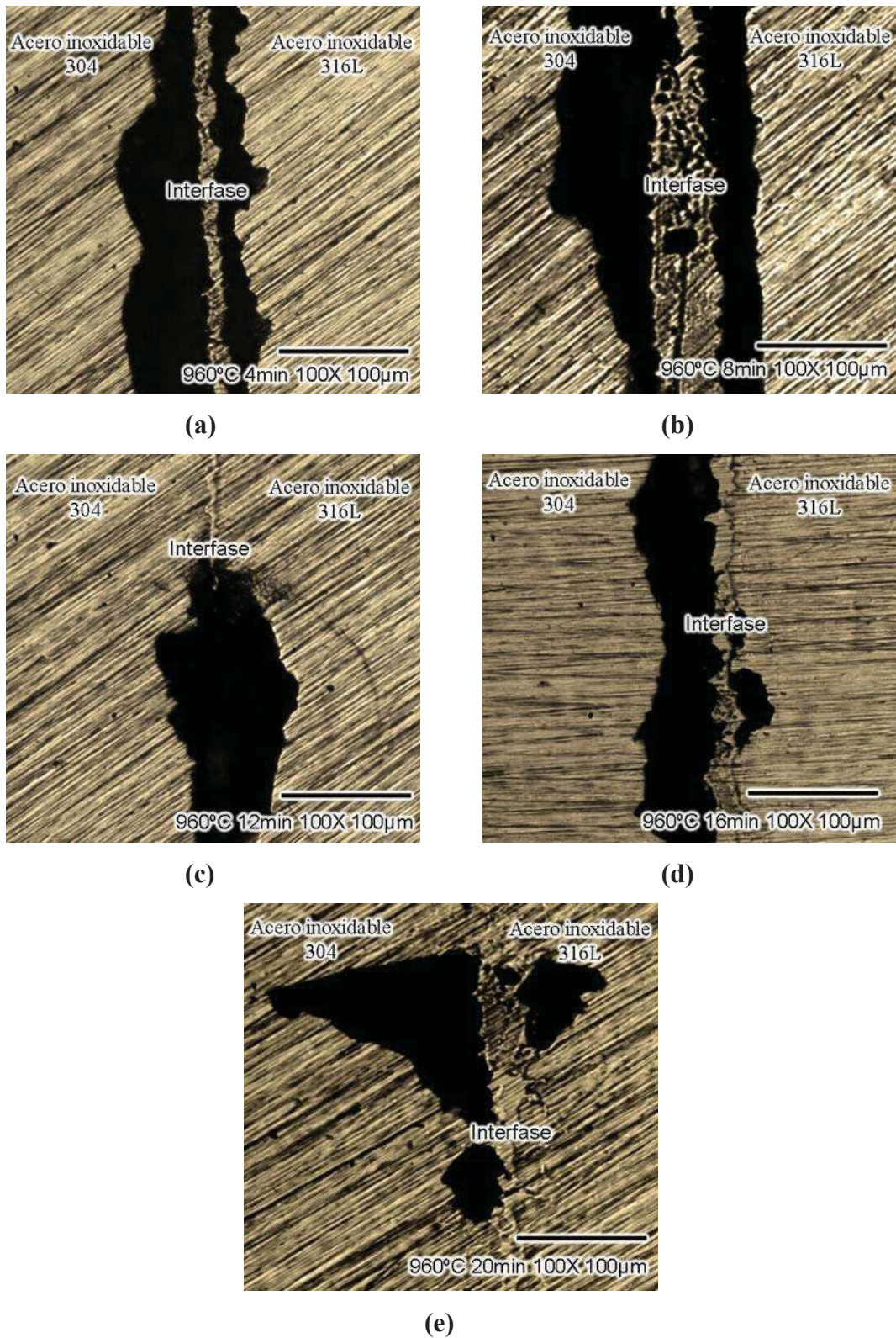


Figura 4.25 Imágenes de la sección transversal de las muestras unidas a 960°C por (a) 4, (b) 8, (c) 12, (d) 16 y (e) 20 minutos de permanencia después de realizar las pruebas de polarización potenciodinámica en solución de NaCl 3.5%.

Dizd [104] indico que los en los últimos 45 años se ha realizado un gran trabajo de investigación para entender mejor los procesos involucrados en la corrosión localizada, la mayoría de estos estudios han sido enfocados principalmente al crecimiento y estabilidad de los sitios que sufren ataque localizado. Sin embargo, actualmente no se ha llegado a un entendimiento total de los mecanismos de nucleación y etapas iniciales del daño.

Como es señalado por *Erwan le Roy et al.* [92] la estructura de las películas pasivas en los aceros inoxidable se compone de dos capas. La capa interna está principalmente compuesta de óxido de cromo mezclado con otras fases de cromo tales como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y la capa externa está compuesta de hidróxido de hierro $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ver Figura 4.26. Los mismos autores [92] sugirieron que la película pasiva formada sobre el acero inoxidable tiene una estructura de naturaleza amorfa debido a la excelente flexibilidad del enlace del cromo. Incrementando el contenido de cromo en la aleación aumenta el grado amorfo de la estructura. También indicaron que el molibdeno aleado con el acero inoxidable mejora a la película pasiva para ser químicamente más homogénea y estructuralmente amorfa. También hay indicio de que el aumento de cromo en la aleación reduce el espesor de la película pasiva. *Komachi y Katada* [93], por medio de experimentos de polarización encontraron que el espesor de la película pasiva del acero inoxidable 316LN formada en NaCl 0.5M a potencial de circuito abierto (E_{corr}) aumenta con el tiempo de inmersión.

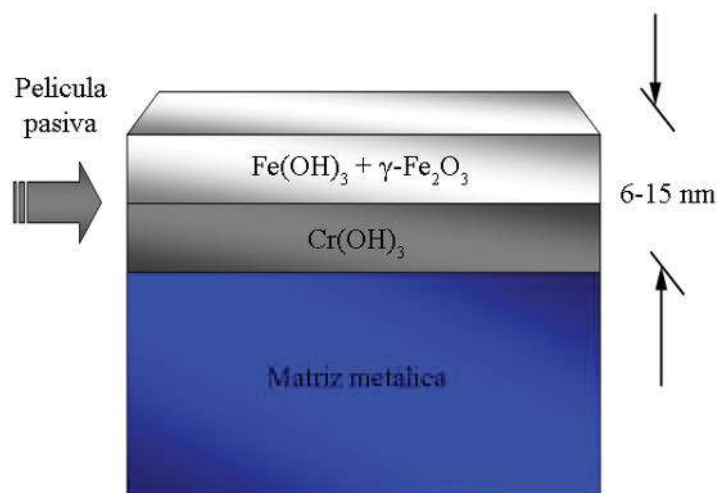


Figura 4.26 Representación de la estructura hipotética de películas pasivas en aceros inoxidables [92].

La corrosión por picaduras puede ser considerada como un caso donde solamente pequeñas áreas de la superficie del metal sufren ataque localizado mientras que el resto de la superficie está en gran parte no afectada y permanece pasiva. La picadura es una forma particularmente perjudicial de la corrosión debido a que el grado de la reacción de disolución del metal es pequeño pero el ataque es rápido y penetra en el metal. El resultado es la rápida perforación de delgadas secciones de metal [94-96], como se ve en las Figuras 4.25 y 4.29.

La corrosión por picadura puede ocurrir cuando tiene lugar la ruptura local de la película pasiva en una solución acuosa, disolviéndose activamente el metal recientemente expuesto. Cuando la película pasiva no se recupera lo suficientemente rápido, la diminuta picadura continúa creciendo, resultando en una picadura activa macroscópica. Sin embargo en la mayoría de los casos, ocurre mucho más a menudo la regeneración de la película pasiva que la formación de un macropicadura activa [94].

De acuerdo con *Burstein y Pistorius* [97, 98], la iniciación de la corrosión por picadura en aceros inoxidable tiene lugar en dos etapas sucesivas. La primera etapa es la nucleación: ruptura de la película pasiva en una escala microscópica. Este proceso involucra pequeños y repentinos incrementos de la corriente anódica, los cuales son caracterizados por picos de corriente, resultando en la oxidación y disolución de por lo menos $0.01 \mu\text{m}^3$ de metal. El proceso de nucleación es inestable y en la mayoría de los casos se detendrá por la regeneración de la película pasiva. Otra posibilidad es que un evento de nucleación progrese en la segunda etapa de iniciación, es decir el crecimiento de una picadura metaestable. Durante esta etapa, un aumento gradual y más grande de la corriente anódica tiene lugar, como se muestra en las curvas de polarización anódica de las Figuras 4.24 y 4.28. Esta etapa se detiene si ocurre una repasivación de la micropicadura. Un volumen de hasta varios μm^3 de metal puede ser disuelto en el acero inoxidable durante el crecimiento metaestable. En algunos casos el crecimiento de una picadura metaestable precede a una picadura estable.

Si una rápida repasivación del metal recientemente expuesto no ocurre después de la ruptura de la película pasiva, la formación de picaduras estables puede tener lugar. Consecuentemente, una falta de repasivación de las picaduras metaestables conduce a picaduras estables. Una alta capacidad de repasivación de las aleaciones es por lo tanto fundamental para

evitar la corrosión por picaduras. Los resultados obtenidos por los mismos autores en acero inoxidable mostraron que las picaduras por corrosión nuclean por un evento violento asociado con un súbito y diminuto estado transitorio de corriente que induce el crecimiento de una picadura metaestable. También observaron que muchos de tales eventos de nucleación no lograron la etapa de metaestabilidad, y se convirtieron en inactivos después de la nucleación.

La repasivación depende grandemente de las características microestructurales presentes en la mayor parte de los metales y aleaciones. *Sedriks* [99, 100] señala la importancia de los diferentes tipos de heterogeneidades en la superficie del material durante la iniciación de la picadura. Defectos en la red cristalina en la superficie como precipitados, compuestos intermetálicos, segundas fases e inclusiones no metálicas son sitios favorables para la nucleación de picadura por corrosión debido a su diferente comportamiento electroquímico con respecto a la matriz metálica. Por lo tanto, esto sugiere que la iniciación de las picaduras en las muestras unidas se pudo haber dado en las partículas precipitadas presentes en la zona de unión tales como los compuestos (Cr-Mo) y la fase σ y/o sobre las áreas adjuntas a la interfase ya que están empobrecidas de Cr que es el principal elemento para que ocurra una rápida repasivación del metal.

Wranglen y Eklund [101, 102] han descrito el mecanismo de la iniciación de la picadura en defectos superficiales de la red cristalina tales como precipitados, compuestos intermetálicos, segundas fases e inclusiones no metálicas en aceros inoxidables. Su mecanismo básicamente sugiere que estos defectos actúan como ánodos locales en la matriz metálica. La disolución tiene lugar principalmente en el límite entre la matriz metálica y defecto superficial y en la mayoría de los casos esto induce la formación de micro-hendiduras.

Los potenciales de corrosión (E_{corr}) y los potenciales de picado (E_p) obtenidos de las pruebas de polarización potenciodinámica realizadas a las muestras unidas a 960°C son graficados en función del tiempo de permanencia y se muestran en la Figura 4.27. El E_p fue determinado como el valor del potencial en el que la densidad de corriente aumentó repentinamente por un orden de magnitud o más. En esta figura tanto el E_{corr} como el E_p corresponden al promedio de 5 experimentos de polarización potenciodinámica realizados en solución de NaCl al 3.5% en peso.

En la gráfica de la Figura 4.27 (a) se presenta el comportamiento del E_{corr} de las uniones realizadas a 960°C . La muestra unida durante un tiempo de 4 minutos de permanencia mostró un potencial de -226 mV , el cual aumentó hasta un potencial de -215 mV para la unión realizada a un tiempo de 12 minutos de permanencia y posteriormente volvió a disminuir hasta un potencial de -233 mV para la muestra con un tiempo de 20 minutos. Por otro lado, en la Figura 4.27 (b) se observa el E_p obtenido en las uniones, donde para la muestra unida durante un tiempo de 4 minutos de permanencia se alcanzó un potencial de 232 mV , que aumentó 327 mV para la unión realizada con tiempo de 12 minutos y después disminuyó hasta a 190 mV para la muestra unida durante un tiempo de 20 minutos de permanencia.

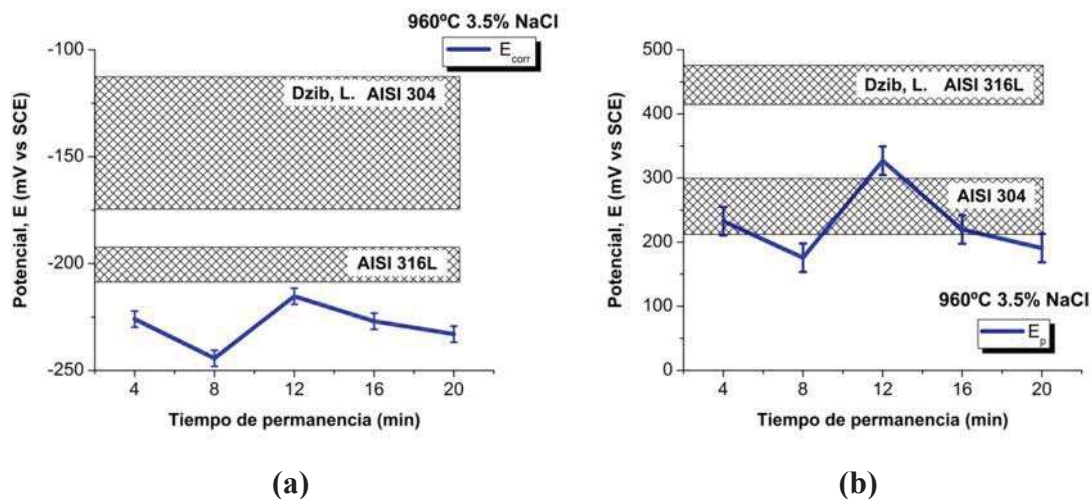


Figura 4.27 Comportamiento (a) del potencial de corrosión y (b) del potencial de picado en función del tiempo de permanencia en las muestras unidas a 960°C en solución de NaCl al 3.5%.

De acuerdo con *González-Sánchez* [103] el acero inoxidable 304 inmerso en agua de mar sintética presenta valores de E_p en un intervalo de 300 a 360 mV vs SCE y para el acero inoxidable 316L de 350 a 380 mV. De la misma manera, *Dzib* [104] obtuvo para el acero inoxidable 304 inmerso en NaCl al 3.5% valores de E_p de 220 a 300 mV vs SCE y para el acero inoxidable 316L de 430 a 460 mV.

Como se muestra en las gráficas de la Figura 4.27 las áreas marcadas con tramas corresponden a los intervalos de los valores de E_{corr} y E_p encontrados por Dzib para los aceros inoxidables 304 y 316L. Los resultados de E_p en solución de NaCl al 3.5% obtenidos en las muestras unidas a 960°C presentan rangos de potencial cercanos a los obtenidos por dicho autor. Por lo tanto, se debe señalar la importancia del proceso de unión por inducción el cual puede producir velocidades de calentamiento altas en comparación con los procesos de calentamiento en hornos de resistencias, por lo que la unión se lleva a cabo en pocos minutos bajo una atmósfera de gas inerte, lo que puede minimizar los efectos adversos en el material base, tales como la precipitación de Cr_{23}C_6 que pueden degradar seriamente la resistencia a la corrosión en las uniones.

La muestra unida a la temperatura de 960°C que presenta el mejor comportamiento de resistencia a la corrosión es la obtenida a un tiempo de 12 minutos de permanencia, se puede observar que su E_{corr} y E_p son los más altos comparados con los demás tiempos, debido principalmente a que el sitio de iniciación de la picadura se originó en la interfase y no en las áreas adjuntas a la zona de unión como es el caso de las uniones realizadas a los demás tiempos de permanencia, como se muestra en la Figura 4.25. Esto puede ser explicado al observar la sección transversal de la zona de unión de la Figura 4.4, donde para un tiempo de 12 minutos de permanencia se ve poca presencia de la fase σ en los alrededores de la interfase, en comparación con las demás uniones. La fase σ es indeseable debido a que se caracteriza por retirar el cromo y el molibdeno de la matriz, lo cual tiene como consecuencia un deterioro drástico en la resistencia a la corrosión, especialmente en los alrededores de estas zonas. *Suzuki et al.* [105] determinaron la iniciación de picaduras artificiales en diferentes metales puros así como en aceros inoxidables sumergidos en una solución de cloruro. Sus resultados indicaron que cuando el Cr y Mo estaban presentes en una aleación estos elementos tenían un efecto significativo en la disminución de desarrollo de la picadura. Por otro lado, la extensión de la picadura, en profundidad y área, es en algún grado un proceso autocatalítico, el cual es favorecido si la película pasiva permanece parcialmente cubriendo la picadura.

4.3.1 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LAS MUESTRAS UNIDAS A 1000°C

Las curvas de polarización llevadas a cabo en las muestras unidas a 1000°C por tiempos de 4, 8, 12 y 16 minutos de permanencia en agua destilada y solución de NaCl al 3.5% en peso se muestran en la Figura 4.28. En estas se observa que durante la polarización potenciodinámica en solución de NaCl 3.5% las muestras presentan potenciales de corrosión alrededor de -247 a -185 mV vs SCE, seguido de un rango de potencial en el cual la superficie de la unión tendió a pasivarse (-50 a 350 mV vs SCE), y una vez que el potencial para la corrosión localizada fue alcanzado la corriente anódica se incrementó rápidamente. La densidad de corriente en la región pasiva fue alrededor de $3 \times 10^{-4} \text{ mAcm}^{-2}$.

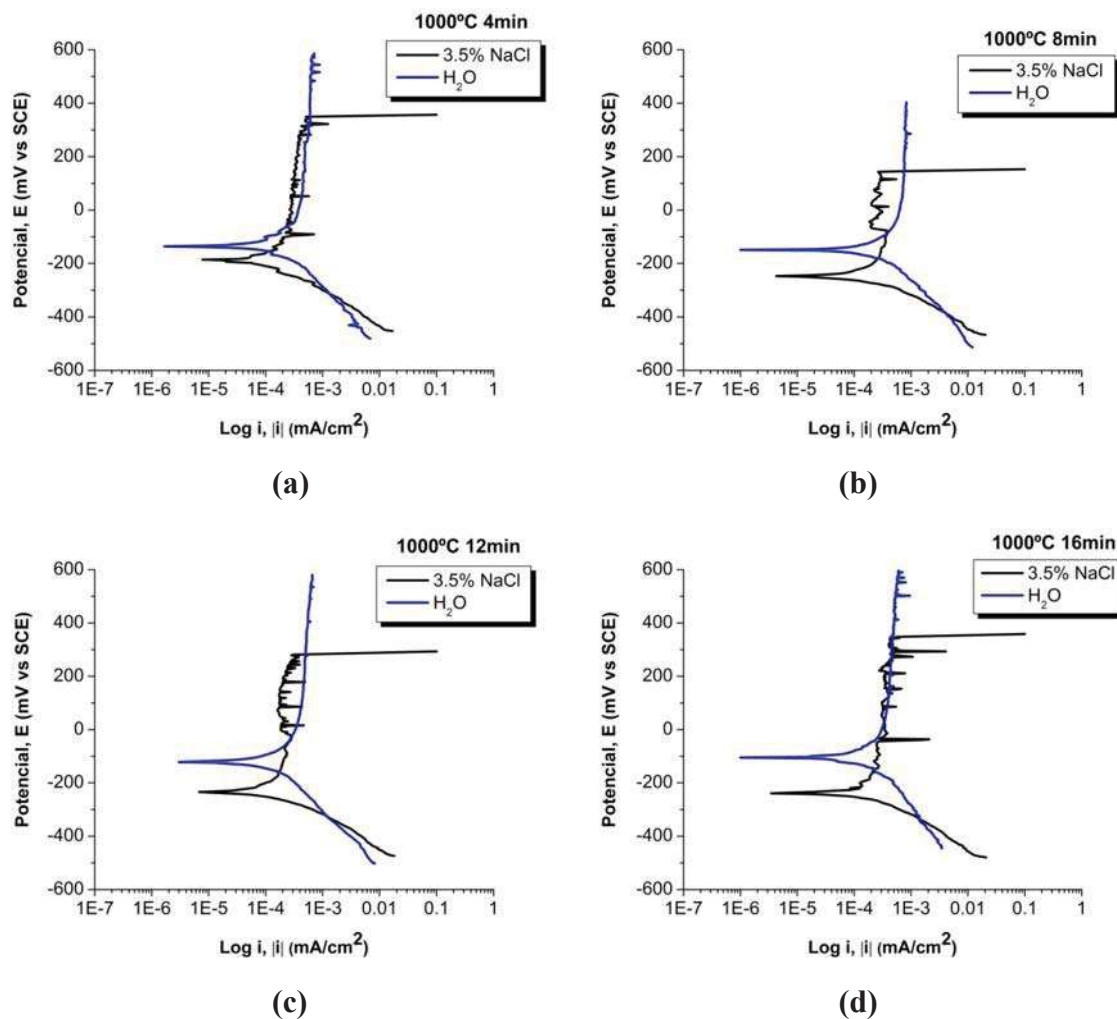


Figura 4.28 Curvas de polarización realizadas en las muestras unidas a 1000°C durante (a) 4, (b) 8, (c) 12 y (d) 16 minutos de permanencia en agua destilada y solución de NaCl al 3.5% en peso.

Las curvas de polarización realizadas a las muestras unidas a 1000°C en agua destilada se muestran en la Figura 4.28, las cuales indican una clara resistencia a la corrosión localizada sin ataque por picadura o corrosión por hendidura. Además, se observa que durante la polarización las muestras presentaron potenciales de corrosión alrededor de -149 a -105 mV vs SCE, así como también una región pasiva en un rango de 0 a 600 mV vs SCE, con una densidad de corriente aproximadamente de $5.5 \times 10^{-4} \text{ mAcm}^{-2}$.

La nucleación de las picaduras, la cual conduce a la formación de una pequeña área de metal desnudo, (metal no pasivo) es probablemente un proceso probabilístico pero puede por sí mismo ser el resultado de etapas elementales en la escala atómica. Hasta donde concierne a la etapa de nucleación, las picaduras pueden nuclear directamente sobre la película pasiva, lejos de cualquier inclusión y/o precipitado. Las picaduras también pueden surgir de la disolución de inclusiones inestables, resultando en un área pequeña de metal desnudo cuando la inclusión es completa o parcialmente disuelta.

El comportamiento de diferentes tipos de inclusiones como sitios de iniciación para el ataque localizado ha sido explicado por *Srivastava e Ives* [106, 107]. Ellos sugieren cuatro tipos de inclusiones que pueden actuar como sitios para la iniciación de la corrosión por picadura, dependiendo de las características electroquímicas de la inclusión-metal matriz que son las siguientes: 1) disolución preferencial de la inclusión con una matriz metálica pasiva; 2) disolución selectiva de una fase en una inclusión compuesta de dos o más fases mientras que la matriz metálica está pasiva; 3) La matriz metálica que está adyacente a la inclusión es disuelta debido a su condición electroquímica anódica con respecto a la inclusión; 4) La matriz y la inclusión son inactivas, pero una cavidad formada en el límite entre ellos actúa como una celda ocluida y el ataque localizado ocurre vía un mecanismo de corrosión por hendidura.

Las inclusiones de sulfuro son consideradas de primordial importancia con respecto a la susceptibilidad de los aceros inoxidable a la iniciación de la picadura. En aceros inoxidable austeníticos comerciales son normalmente encontrados los sulfuros del tipo $\text{Cr}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{S}$ enriquecidos en manganeso conducen a la iniciación de la picadura. Una característica de este tipo de sulfuro es que es fácilmente soluble en las soluciones acuosas [108-110].

Las imágenes de la zona de unión de las muestras unidas a 1000°C después de los ensayos de polarización en solución de NaCl 3.5%, se muestran en la Figura 4.29, existiendo ataque por corrosión localizada preferentemente en la interfase con excepción de la muestra unida durante un tiempo de 8 minutos de permanencia la cual desarrolló ataque por picadura en las áreas adjuntas a la zona de unión. En la unión realizada a 1000°C con un tiempo de 4 minutos de permanencia, se puede observar que la morfología de la picadura es muy parecida a la de la muestra unida a 960°C por un tiempo de 12 minutos de permanencia de la Figura 4.25, además ambas uniones obtuvieron los potenciales de picado más altos, que son de 327 y 323 mV para las uniones a 960 y 1000°C, respectivamente.

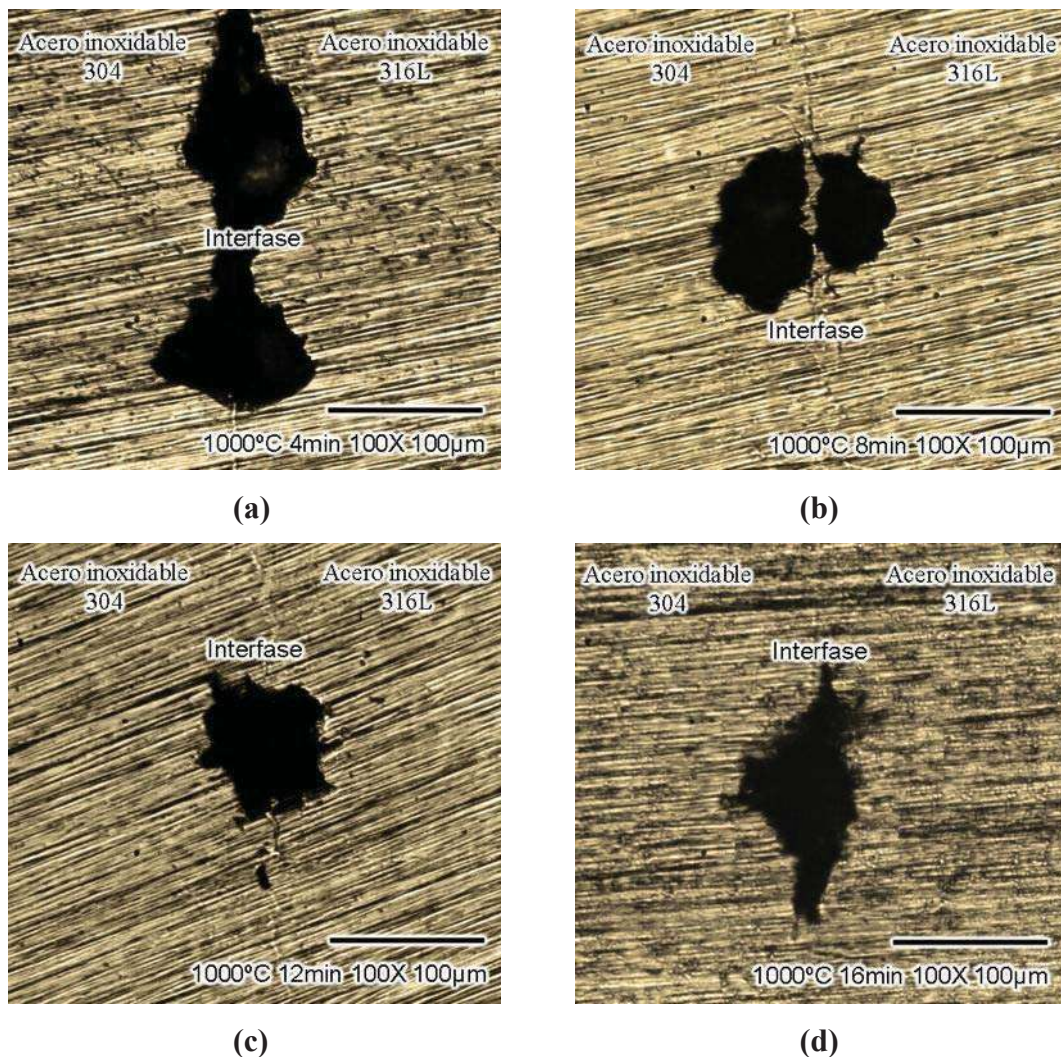


Figura 4.29 Imágenes de la sección transversal de las muestras unidas a 1000°C por (a) 4, (b) 8, (c) 12 y (d) 16 minutos de permanencia después de realizar las pruebas de polarización en solución de NaCl 3.5%.

Pickering [111] señaló que después de la iniciación de la picadura, la micropicadura a menudo se repasiva y el ataque localizado termina. Alternativamente, en ciertos casos se desarrollan picaduras metaestables y el proceso se mueve a la etapa de crecimiento de la picadura estable, por ejemplo, propagación de la picadura. Durante la etapa de propagación de la picadura, la disolución activa de la matriz metálica tiene lugar continuamente en la picadura. La condición necesaria para que una picadura se vuelva activa es la presencia de un ambiente agresivo dentro de esta. La agresividad del ambiente es una función de la profundidad de la picadura y de la corriente de disolución local, las cuales proveen una solución saturada de sal metálica que previene la pasivación. El Cl^- es el principal anión en ambientes marinos y el ión más común que conduce a la ruptura de la película pasiva.

El requerimiento para aniones agresivos y su influencia sobre la cinética de repasivación demuestra que su acumulación estabiliza la corrosión localizada en las etapas iniciales. La disolución autocatalítica de la capa pasiva por estos aniones previene cualquier repasivación una vez que la picadura se ha formado. Para potenciales suficientemente positivos el intenso proceso de disolución conduce a una severa acumulación de productos de corrosión y finalmente, después de un tiempo de transición, a la formación de una película de sal la cual es un factor adicional estabilizador para una picadura.

Los potenciales de corrosión y los potenciales de picado obtenidos de las pruebas de polarización potenciodinámica realizadas a las muestras unidas a 1000°C son graficados en función del tiempo de permanencia y se muestran en la Figura 4.27. En la gráfica de la Figura 4.30 (a) se presenta el comportamiento del E_{corr} de las uniones, se puede observar que la muestra unida durante un tiempo de 4 minutos de permanencia tuvo un potencial de -200 mV, el cual disminuyó hasta un potencial de -244 mV para la unión realizada a un tiempo de 12 minutos de permanencia y posteriormente aumentó hasta un potencial de -221 mV para la muestra con un tiempo de 16 minutos. En tanto en la Figura 4.30 (b) se observa el E_p de las uniones, donde para la muestra unida durante un tiempo de 4 minutos de permanencia se presentó un potencial de 323 mV, que disminuyó hasta un potencial de 155 mV para la unión realizada con tiempo de 8 minutos y después aumentó hasta un potencial de 305 mV para la muestra unida durante un tiempo de 16 minutos de permanencia.

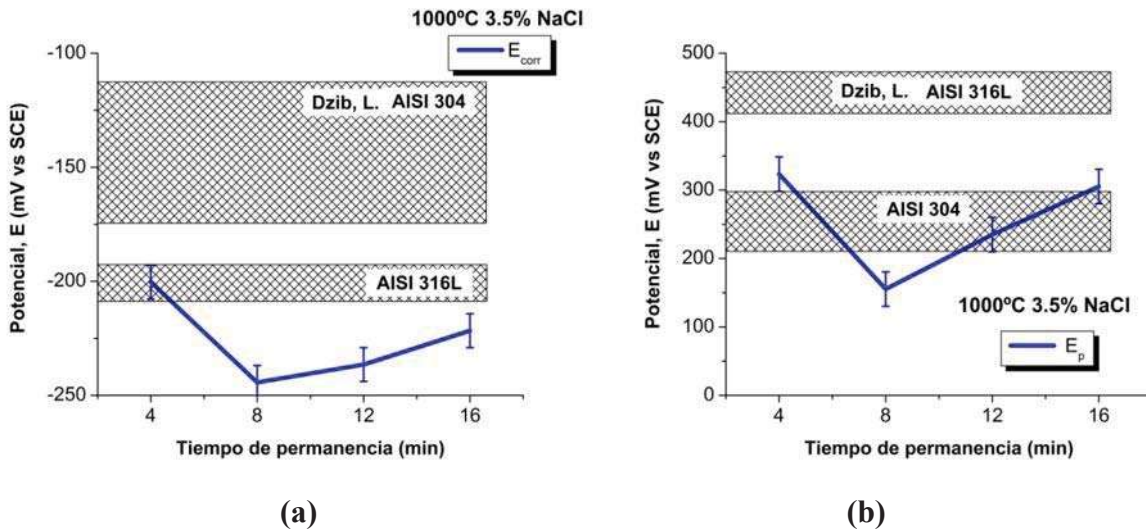


Figura 4.30 Comportamiento (a) del potencial de corrosión y (b) del potencial de picado en función del tiempo de permanencia en las muestras unidas a 1000°C en solución de NaCl al 3.5%.

Los resultados de E_p en solución de NaCl al 3.5% obtenidos en las muestras unidas a 1000°C presentan rangos de potencial también cercanos a los obtenidos por Dzib, indicando que a esta temperatura tampoco se producen efectos adversos en el material base que pudieran minimizar la resistencia a la corrosión en las uniones.

La unión que presenta el mejor comportamiento de resistencia a la corrosión a la temperatura de 1000°C es la obtenida a un tiempo de 4 minutos de permanencia ya que su E_p es más alto comparado con los demás tiempos. Esto es debido a que los compuestos tales como los $(Cr-Mo) + \sigma$ y la fase σ presentes en esta unión tienden a generarse en el lado del acero inoxidable 316L, como se muestra en la Figura 4.14, por lo cual la resistencia a la corrosión aumenta. Contrariamente, en la unión producida con un tiempo de 8 minutos de permanencia se observa que los compuestos tienden a formarse en la parte del acero inoxidable 304, el cual es más susceptible a la corrosión localizada debido a que no contiene Mo. Sin embargo, para un tiempo de 16 minutos de permanencia el E_p aumenta ya que no se observa poca presencia de la fase σ , además de que los compuestos intermetálicos $(Cr-Mo) + \sigma$ son de un tamaño menor en comparación a las demás condiciones y están localizados en la línea central de la unión.

La diferencia de potenciales $E_p - E_{corr}$ (ΔE) muestra la susceptibilidad de una aleación a la corrosión por picadura, por lo tanto ésta fue graficada para las uniones realizadas a 960 y 1000°C en función del tiempo de permanencia y es presentada en la Figura 4.31. Se puede observar que las uniones que son menos susceptibles a la corrosión por picadura o que presentan una mejor resistencia a la corrosión localizada corresponden a las muestras unidas a 960°C durante 12 minutos de permanencia y a 1000°C durante 4 y 16 minutos de permanencia.

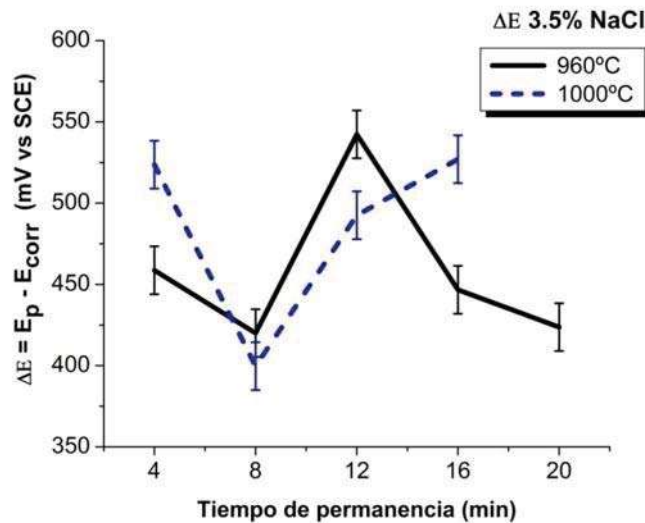


Figura 4.31 ΔE en función del tiempo de permanencia para las uniones tratadas a 960°C y 1000°C, en los análisis realizados en una solución acuosa de 3.5% NaCl.

Gonzalez-Sanchez y colaboradores [112] realizaron estudios de resistencia a la corrosión en uniones similares de acero inoxidable AISI 316L empleando una cinta metálica amorfa base Ni comercial (BMF-15®) como elemento de unión, el mecanismo por el cual se llevaron a cabo las uniones fue por difusión en estado sólido. La unión de los materiales fue realizada en un horno de resistencias bajo una atmósfera controlada de N_2 , calentando a las temperaturas de 1105 y 1170°C por periodos de 5, 10, 15, 20 y 40 minutos de permanencia. La resistencia a la corrosión de las uniones fue evaluada por medio de métodos electroquímicos de polarización potenciodinámica en una solución de NaCl al 3.5% en peso.

Al comparar las curvas de polarización de las muestras unidas a 960°C y 1000°C de las Figuras 4.24 y 4.28, con las curvas de polarización obtenidas en las uniones realizadas por *Gonzalez-Sanchez et al.* [112] se observó que en ningún caso las curvas de polarización obtenidas por dichos autores presentan una condición pasiva, sino que siguieron un comportamiento activo de disolución durante la polarización anódica. La corrosión por hendidura en el sistema acero inoxidable AISI 316L / cinta base Ni / acero inoxidable AISI 316L se desarrolló en todas las muestras y la disolución preferencial de la cinta se favoreció durante la polarización. Así independiente del tiempo y la temperatura, el sistema desarrolló corrosión por hendidura y una disolución preferencial en la cinta metálica amorfa en una solución de NaCl al 3.5 % en peso a temperatura ambiente. De lo anterior, se puede decir que las uniones de acero inoxidable AISI 304 / cinta base Fe / acero inoxidable AISI 316L empleando el proceso calentamiento por inducción en atmósfera controlada de argón realizadas en la presente investigación, mostraron una mucho mejor resistencia a la corrosión que aquellas obtenidas por *Gonzalez-Sanchez et al.* en la que se emplea una cinta vítrea base Ni.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones obtenidas de los resultados correspondientes a la unión de acero inoxidable AISI 304 a un acero inoxidable AISI 316L utilizando como elemento de unión una aleación vítrea base Fe por el método de difusión en estado líquido, teniendo como variables de proceso la temperatura y tiempo de permanencia en una atmósfera de gas argón. De los resultados observados se concluye lo siguiente:

- Fue posible realizar la unión entre el acero inoxidable AISI 304 y el acero inoxidable AISI 316L utilizando como elemento de unión la aleación vítrea $Fe_{60}Ni_{12}Cr_8P_{13}B_7$ a las temperaturas de 960 y 1000°C durante tiempos de 4, 8, 12, 16 y 20 minutos de permanencia, mediante calentamiento por inducción en una atmósfera de argón.
- El mecanismo de unión se llevó a cabo por difusión en estado líquido, el cual envuelve la formación de una zona de reacción compuesta por diferentes elementos entremezclados. En las microestructuras obtenidas a las dos temperaturas de unión, 960 y 1000°C, la fase central en la zona de unión estuvo compuesta principalmente por una solución sólida de Fe-Cr-Ni-P que de acuerdo al diagrama ternario Fe-Cr-Ni presenta una fase “ $\gamma + \sigma$ ”.
- Formación de partículas precipitadas dentro y fuera de la línea central de unión a las dos temperaturas de unión y para todos los tiempos de permanencia. Los precipitados formados en el interior de la fase central, presentan en su composición altos contenidos de Fe, Cr, Mo y P que de acuerdo al diagrama ternario Fe-Cr-Mo se presenta una fase (Cr-Mo) y (Cr-Mo) + σ en el caso de las muestras unidas a 960 y 1000°C, respectivamente.
- Los precipitados formados fuera de la interfase a las dos condiciones de temperatura, muestran altos contenidos de Fe, Cr y Ni con una relación 50:50 Fe-Cr, que de acuerdo al diagrama ternario Fe-Cr-Ni corresponden a una fase σ .

- En las muestras unidas a 960 y 1000°C sin importar el tiempo de permanencia después de las pruebas de polarización utilizando agua destilada como electrolito, se observó según las gráficas obtenidas una excelente resistencia a la corrosión localizada sin desarrollar ataque por picadura en la zona de unión durante la polarización.
- En los ensayos de polarización realizados a las uniones en una solución acuosa de NaCl al 3.5% en peso se obtuvieron curvas en las que se observa ataque por corrosión localizada, al analizar las micrografías después haber llevado a cabo las pruebas de polarización las picaduras se localizaron en las zonas adjuntas a la interfase, como consecuencia de la disminución en la concentración de Cr y Mo en los alrededores en esta zona.
- La unión realizada a 960°C durante un tiempo de 12 minutos de permanencia presentó la mejor resistencia a la corrosión debido a que en este tiempo de unión se observa una menor concentración de fase σ en las áreas adjuntas a la interfase. Así mismo la unión realizada a la temperatura de 1000°C por un tiempo de 4 minutos de permanencia presentó la mejor resistencia a la corrosión.
- Los valores de E_p obtenidos en las uniones ensayadas en una solución de NaCl al 3.5% en peso presentan rangos de potencial cercanos a los obtenidos en aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316L por otros autores. Por lo tanto, se debe señalar la importancia del proceso de unión por inducción el cual se lleva a cabo en pocos minutos bajo una atmósfera de gas inerte, lo que puede minimizar los efectos adversos en el material base.
- La unión del acero inoxidable AISI 304 al acero inoxidable AISI 316L utilizando una cinta vítrea base Fe/Ni-CrP-B como elemento de unión mediante el proceso de calentamiento por inducción puede presentar una mejor resistencia a la corrosión que algunas uniones de acero inoxidable que emplean cintas vítreas base Ni/Cr-Si-B como intercapa.

CAPITULO VI

TRABAJO FUTURO

- Realizar ensayos de resistencia mecánica de las uniones, mediante pruebas de tensión al corte. Esto debido a que en este trabajo no fue posible obtener las probetas para este fin, ya que ocurrió un problema con la fuente de inducción que sirvió como suministro de calor para realizar las uniones.

REFERENCIAS

- [1].- Gutiérrez, M., Irisarri A. M. y Froes, F. H., (1989). “Estado actual de la tecnología de solidificación rápida. II. Materiales cristalinos y amorfos. Aplicaciones”. *Rev. Metal. Madrid*, **Vol. 25**, No. 1, pp. 44-53.
- [2].- Froes, F. H. y Carbonara, R., (1988). “Applications of rapid solidification”. *J. of Metals*, **Vol. 40**, pp. 20-27.
- [3].- Rabinkin, A., Wenski, E., Ribaudó, A., (1998). “Brazing stainless steel using a new MBF-series of Ni-Cr-B-Si amorphous foil”. *Weld. J.*, **Vol. 77**, No. 2, pp. 66–75.
- [4].- Kimura, H., Sasamori, K., Inoue, A., (1996). “High strength Al-Ti-Fe alloys consisting of amorphous and fcc-Al phases prepared by rapid solidification”. *Mater. Trans. JIM*, **Vol. 37**, pp. 1722–1725.
- [5].- Rabinkin A., (2000). “Optimization of brazing technology, structural integrity, and performance of multi- channeled, three dimensional metallic structures”. *Proc. IBSC, Albuquerque*, pp. 437-444.
- [6].- Leone, E. A., Rabinkin, A., Sarna, B., (2006). “Microstructure of thin-gauge austenitic and ferritic stainless steels brazed using Metglas® amorphous foils”. *Welding in the World*, **Vol. 50**, No. 1, pp. 3-15
- [7].- Wu, X., Chandel, R.S., Li, H., Seow, H.P., Wu, S., (2000). Induction brazing of Inconel 718 to Inconel X-750 using Ni–Cr–Si–B amorphous foil. *J. Mater. Process. Technol.*, **Vol. 104**, pp. 34–43.
- [8].- Hartmann T. y Nuetzel D., (2009). “New amorphous brazing foils for exhaust gas applications”. *Proc. 4th IBSC, Orlando*, pp. 110-118.
- [9].- Rabinkin, A., (2009). “New brazing development in the automotive industry”. *Proc. 4th IBSC, Orlando*, pp. 380-386.
- [10].- Hashimoto, K., Asami K. y Kawashima, A., (1984). “Effects of metalloid elements on passivation behavior of amorphous Fe-Cr-Mo-metalloid alloys in 6 N HCl”. *Proceedings of 9th International Congress Metallic Corr.*, **Vol. 1**, pp. 208-215.
- [11].- Jayaraj, J., Kim, Y., Kim, K., Seok, H., Fleury, E., (2005). “Corrosion studies on Fe-based amorphous alloys in simulated PEM fuel cell environment”. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **Vol. 6**, pp. 282–289.
- [12].- Escudero, M. L., y Pierna, A. R., (1994). “Pitting corrosion susceptibility of oxide layers in the amorphous alloy”. Institute of Materials, European Federation of Corrosion Publications, No. 12, pp. 322-325.

- [13].- Hashimoto, K., Osada, K., Masumoto, T., Shimodaira, S., (1976). "Characteristics of passivity of extremely corrosion-resistant amorphous iron alloys". *Corros. Sci.*, **Vol. 16**, No. 2, pp. 71–76.
- [14].- H. Richter, Z., (1994). "Amorphous solid". *Physik*. **Vol. 44**, pp. 406.
- [15].- G. Naumis, G., (2003). "Nuevas tecnologías que surgen del desorden: los materiales amorfos". *Revista Ciencias*, UNAM, **Vol. 54**, pp. 1-8.
- [16].- Reyes-Melo, M., Hinojosa-Rivera., M., (2000). "*Estructura de Sólidos Amorfos*", **Vol. 3**, No. 9, pp. 7-14. www.ingenierias.uanl.mx/.../9_Martin_Reyes_et_al_Estructura_de_solidos.pdf, ultima fecha de consulta octubre 2010.
- [17].- Pilleux, M., (1999), "*Sólidos Amorfos*", pp. 2-12. <http://www.genealog.cl/cursos/id42a/Trabajos/1Amorfos/SolidosAmorfos.html>, ultima fecha de consulta octubre 2010.
- [18].- Fernández-Sánchez, P., (2007). "*Descripción de los materiales vítreos*", pp. 2-10. http://piloto.fis.ucm.es/paloma1/apuntes/_private/notas/ejemplos/vidriosdescripcion.pdf, ultima fecha de consulta octubre 2010.
- [19].- Raskin, D. y Smith, C. H., (1983). "*Amorphous Metallic Alloys*", Ed. Luborsky, pp. 38-400.
- [20].- Valencia, A. y Dyna, G., (2003). *Los Avances de la Metalurgia Física*, Dyna, Universidad Nacional de Colombia, **Vol. 70**, No. 140, pp. 45-59.
- [21].- Duwez, P., Willens, R. H. y Klement Jr., W., (1960). "Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys". *Nature*, **Vol. 187**, pp. 869 - 870
- [22].- Libermann H. y Graham C., (1976). "Production Of Amorphous Alloy Ribbons And Effects Of Apparatus Parameters On Ribbon Dimensions". *Transactions on Magnetics*, **Vol. 12**, pp. 921-923.
- [23].- Roya, R. y A. K. Majumdera, (1981). "Thermomagnetic and transport properties of metglas 2605 SC and 2605". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **Vol. 25**, pp. 83–89.
- [24].- "Glassy Steel", (2005). *ORNL Review*, **Vol. 38**. http://www.ornl.gov/info/ornlreview/v38_1_05/article17.shtml, fecha de consulta septiembre 2010.
- [25].- Ponnambalam, V., Joseph Poon, S., y Shiflet, (2004). J., "Fe-based bulk metallic glasses with diameter thickness larger than one centimeter". *Journal of Materials Research*, **Vol. 19**, No. 5, pp. 1320.
- [26].- Narasimhan, M., (1979). "Continuous casting method for metallic strips". *Allied Chemical, U.S. Patent 4 142 571*.

-
- [27].- Hasegawa, R., (1983). “*Glassy Metals: magnetic, chemical and structural properties*”, ed. Crc press, pp. 236.
- [28].- Naka, M., Hashimoto, K., y Masumoto, T., (1976). Effect of chromium addition on corrosion resistance of amorphous Fe-B-C and Fe-B-Si. *Science Reports of the Research Institutes*, Tohoku University, **Vol. 26**, pp. 283.
- [29].- Hashimoto, K., (1980). “Characteristics of corrosion resistant amorphous foil alloys”. *Supplement to Sci. Rep. RITU*, pp. 201-218.
- [30].- Hashimoto, K., Asami, K., M. y Masumoto, T., (1979). “The role of alloying elements in improving the corrosion resistance of amorphous iron base alloys”. *Corrosion Science*, **Vol. 19**, No. 11, pp. 857-867
- [31].- Kawashima, A., Hashimoto, K. y Masumoto, T., (1976). “Stress corrosion cracking of amorphous iron base alloys”. *Corrosion Science*, **Vol. 16**, No. 12, pp. 935-943.
- [32].- Liebermann, H. H., Grant, N. J. y Ando, T., (1998). “*Elements of Rapid Solidification*”, Ed. Springer, pp. 225-231
- [33].- DeCristofaro, N., (1998). “Amorphous Metals in Electric-Power Distribution Applications”, *Materials Research Society*, MRS Bulletin, **Vol. 23**, No. 5, pp. 50-56.
- [34].- Rabinkin, A., (2001). “Brazing with amorphous foil performs”. *Tech Spotlight*.
- [35].- Peaslee R., (2006). “Interview with a legend”. Proc. 2nd International Brazing and Soldering Conference, AWS, San Antonio.
- [36].- Sjodin P., Wolfe C., y Wilhelmsson B., (2005). “A novel type of all-stainless steel plate heat exchangers”. Proc. of 5th Int. Conf. on Enhanced, Compact, and Ultra-Compact Heat Exchangers; *Sci. Eng. and Techn.*, pp. 215-220.
- [37].- Rasmus J. y Sjodin P., (2006). “Joining Aspects of Large Plate Heat Exchangers in Stainless Steel”. *Proceeding of the 3d International Brazing and Soldering Conference*, ASM and AWS, San Antonio, pp.357-362.
- [38].- Rangaswamy S. y Fortuna D., (2008). “Novel high chromium containing braze filler metals for heat exchanger application”. *DVS* Vol. 243, pp.12-16.
- [39].- Hartmann, T. y Nuetzel, D., (2009). “New amorphous brazing foils for exhaust gas applications”. *Proc. 4th International Brazing and Soldering Conference*, Orlando, AWS pp.110-118.
- [40].- Sexton, P. y DeCristofaro N., “Homogeneous Ductile Brazing Foil”. U.S. Patent No. 4 148 973.

- [41].- Rabinkin A., (2004). “Brazing with (NiCoCr)-BSi amorphous alloys brazing filler metals. Processing, Joint Structure, Properties, Applications”. *Sci. Tech. Weld. Join.* **Vol. 9**, No. 3, pp. 181-199.
- [42].- Rabinkin, A., Wenski, E. y Ribaudó, A., (1998). “Brazing Stainless Steel Using a New MBF-Series of Ni-Cr-B-Si Amorphous Foil”. *Weld. J.*, **Vol. 77**, No. 2, pp. 66–75.
- [43].- Elder Rachael y Allen Ray, (2009). “Nuclear heat for hydrogen production: coupling a very high/high temperature reactor to a hydrogen production plant”. *Prog. Nucl. Energy*; **Vol. 51** No. 3, pp. 500–25.
- [44].- McDonald Colin F., (1996). “Compact buffer zone plate–fin IHX—the key component for high-temperature nuclear process heat realization with advanced MHR”. *Appl. Therm. Eng.*, **Vol. 16**, No. 1, pp. 3–32.
- [45].- T. Takeshi, K. Kazuhiko, H. Tetsuji y I. Katsuo, (1997). “Feasibility study on the applicability of a diffusion-welded compact intermediate heat exchanger to next-generation high temperature gas-cooled reactor”. *Nucl. Eng. Des.*, **Vol. 168**, No. 1–3, pp.11–21.
- [46].- Wu, X., Chandel, R.S., Li, H., Seow, H.P., Wu, S., (2000). J. “Induction brazing of Inconel 718 to Inconel X-750 using Ni–Cr–Si–B amorphous foil”. *Mater. Process. Technol.* **Vol. 104**, pp. 34–43.
- [47].- Wu, X., Chandel, R.S., Seow H.P. y Li, H., (2000). “Brazing of Inconel X-750 to stainless steel 304 using induction processes”. *Materials Science and Engineering*, **A288**, pp. 84–90
- [48].- Askeland, D. R. y Phule, P. P., (2004). “*Ciencia e Ingeniería de los Materiales*”, pp. 943-970.
- [49].- Sedriks, A. J., (1986). “Effect of Alloy Composition and Microstructure on the Passivity of Stainless Steels”. *Corrosion*, **Vol. 42**, No. 7. pp. 376-389.
- [50].- Colombier R. y Hochmann, J., (1968). “*Aceros Inoxidables Aceros Refractarios*”. Ed. URMO, pp. 28-45, 98-110, 165-200.
- [51].- Bhadeshia, H. y Honeycomb R., (2006). “*Steels: Microstructure and Properties*”. Ed. Elsevier, pp. 259-286.
- [52].- Durand-Charre, M., (2004). “*Microstructure of steel and cast irons*”. Ed. Springer, pp. 305-331.
- [53].- Totten, G. E., (2007). “*Steel Heat Treatment Handbook - Metallurgy and Technologies*”, Ed. Taylor & Francis Group, pp. 695-735.
- [54].- Krauss, G., (2005). “*Steels: Processing, Structure, and Performance*”, ASM International, pp. 495-531.

-
- [55].- Messler, R. W., (2004). “*Joining of Materials and Structures*”, Ed. Elsevier, pp. 250.
- [56].- Nicholas, M. G., (1998). “*Joining Processes*”, Ed. Klumer Academic Publishers, pp. 10-32, 78-102
- [57].- Singer C., Holmyard E. J., Hall A. R. y Williams T. I., (1958). “*A History of Technology*”, Oxford University Press.
- [58].- Kazakov N. F., (1985). “*Diffusion Bonding of Materials*”, Ed. Pergamon Press.
- [59].- Shirzadi A. A., Assadi H. y Wallach E. R., (2001). “Interface evolution and bond strength when diffusion bonding materials with stable oxide films”. *Journal of Surface and Interface Analysis*, **Vol. 31**, No. 7, pp. 609-618.
- [60].- Shirzadi A. A. y Wallach E. R., (2004). “A new method to diffusion bond superalloys”. *Science and Technology of Welding and Joining*, **Vol. 9**, No. 1, pp. 37-40.
- [61].- Lancaster, J. F., (1999). “*Metallurgy of Welding*”, Ed. Abington Publishing.
- [62].- Dray A.E., (1985). “Diffusion bonding of aluminium”. *PhD. thesis*, University of Cambridge, UK.
- [63].- Enjyo T., Ikeuchi K. and Akikawa N., (1978). “Study of Microscopic Process of Diffusion Welding by Electric-Resistance Measurement and Transmission Electron Microscope”. *Trans. JWRI*, **Vol. 7**, No. 2 pp. 97.
- [64].- Ricks R.A., Mahon G.J., Parson N.C., Heinrich T. and Winkler P.J., (1990). Development of diffusion bonding techniques for Al-Li base AA 8090. *Proc. Conf. Diffusion Bonding 2*, Cranfield Institute of Technology, Ed. Elsevier, pp. 69.
- [65].- Li, L., Nagai, K. y Yin F., (2008). “TOPICAL REVIEW: Progress in cold roll bonding of metals”. *Science and Technology of Advanced Materials*, **Vol. 9**, No. 2, pp. 1-11.
- [66].- Dunkerton, S.B., (1991). “Diffusion bonding process and applications”. *Welding and Metal Fabrication*, **Vol. 59**, No. 3, pp. 132-136.
- [67].- Nandan, R., DebRoy T. y Bhadeshia H. K. D. H., (2008). “Recent Advances in Friction-Stir Welding – Process, Weldment Structure and Properties”. *Progress in Materials Science*, **Vol. 53**, pp. 980-1023.
- [68].- Klingensmith, S., J. N. DuPont y A. R. Marder, (2005). “Microstructural Characterization of a Double-Sided Friction Stir Weld on a Superaustenitic Stainless Steel”. *Welding Journal*, **Vol. 84**, No. 5, pp. 77-85.
- [69].- Higgins, R., (1999). “*Engineering Metallurgy*”, Ed. Arnold, pp. 120.

- [70].- Shirzadi, A., (1997). "Diffusion Bonding Aluminium Alloys and Composites", *PhD. thesis*, University of Cambridge, UK.
- [71].- Tuah-poku I., Dollar M. y Massalski T. B., (1988). "A Study of Transient Liquid Phase Bonding applied to an Ag/Cu/Ag Sandwich Joint". *Metallurgical Transactions A*, **19A**, No. 3, pp. 675-686.
- [72].- Nakagawa H., Lee C. H. y North T. H., (1991). "Modeling of base metal dissolution behavior during transient liquid-phase brazing". *Metallurgical Transactions A*, **Vol. 22A**, No.2, pp. 543-555.
- [73].- MacDonald W. D. y Eagar T. W., (1992). "Transient liquid phase bonding processes". *The Minerals, Metals & Materials Society*, Ed. Cieslak M. J., pp. 93-100.
- [74].- Niemann J. T. y Garrett R. A., (1974-b). "Eutectic Bonding of Boron-Aluminum Structural Components". *Welding Journal Research supplement*, **Vol. 58**, No. 8, pp. 351-360.
- [75].- Fontana, M. G., (1978). "*Corrosion Engineering*", Ed. Mc Graw-Hill, pp. 282, 445-4473, 502-503.
- [76].- Shackelford J.F., (1995). "*Ciencia de materiales para ingenieros*", Ed. Prentice Hall Hispanoamericana.
- [77].- Avila, J. y Genesca J., (1990). "*Termodinámica y cinética de los procesos de corrosión*", Instituto Mexicano de Investigaciones de la Corrosión.
- [78].- Miller y Augustine, (1986). "*Química básica*", Ed. HARLA, pp. 375.
- [79].- Genesca J., "*Fundamentos de corrosión*", Agrupación Mexicana de Ingenieros en Corrosión.
- [80].- Pierre R. R., (2000). "*Handbook of Corrosion Engineering*", Ed. McGraw-Hill, pp. 921-938.
- [81].- Jones D. A., (1996). "*Principles and Prevention of Corrosion*", Ed. Prentice Hall, pp. 10-108.
- [82].- Genesca, J. y Ávila, M. J., (1986). "Más allá de la herrumbre", Fondo de cultura económica, pp. 12, 29, 55-66.
- [83].- E. Lugscheider, T. Schittny, E. Halmoy, (1989). "Metallurgical aspects of additive-aided wide clearance brazing with nickel-based filler metals". *Weld. J.*, **Vol. 68**, No. 1, pp. 9.
- [84].- A. Sakamoto, C. Fujiwara, T. Hattori, S. Sakai, (1989). "Optimizing processing variables in high temperature brazing with nickel-based filler metals". *Weld. J.*, **Vol. 68**, No. 3, pp. 63.

- [85].- Raynor, G.V., Rivlin, V.G., (1988). "Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys (Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys IV)". *The Institute of Metals*, London, pp. 485.
- [86].- Wada, T., (1973). In: Taylor, L. (Ed.), Iron–Molybdenum–Nickel. *Metals Handbook*, **Vol. 8**, ASM Metals Park, OH, pp. 431–1431.
- [87].- A. W. Bowen and G. M. Leak, (1970). "Solute diffusion in alpha- and gamma-iron". *Metallurgical and Materials Transactions B*. **Vol. 1**, No. 6, pp. 1695-1700
- [88].- K Hirano, M Cohen and B.L Averbach, (1961). "Diffusion of nickel into iron". *Acta Metallurgica*, **Vol. 9**, No. 5, pp. 440-445
- [89].- N.D. Tomashov, (1964). "Development of the electrochemical theory of metallic corrosion". *Corrosion NACE*, **Vol. 20**, pp. 1667.
- [90].- Szklarska-Smialowaka y M. Janik-Czachor, (1967). "Pitting corrosion of 13Cr-Fe alloy in Na₂SO₄ solutions containing chloride ions". *Corrosion Science*, **Vol. 7**, No.2, pp. 65
- [91].- L. Graz, H. Worch and W.Schatt, (1969). "Untersuchungen uber die anodische auflösung und die lochfraßkorrosion von nickel-einkristallelektroden". *Corrosion Science*, **Vol. 9**, No.2, p. 71.
- [92].- Erwan le Roy y Eun Ae Cho (2000). "Effects of Mo on the Structure and Semiconducting Properties of Passive Film Formed on 18Cr-8Ni Stainless Steels". Paper No. 140, In *7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Science*.
- [93].- Komachi U. y Y. Katada (2000), Paper No. 106, , In *7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Science*.
- [94].- H.S. Isaacs, (1989). "The localized Breakdown and Repair of Passive Surfaces during Pitting". *Corrosion Science*, **Vol. 29**, No. 213, pp. 313.
- [95].- D.D. Macdonald, (1992). "The Point Defect Model for the Passive State". *J. Electrochem. Soc.*, **Vol. 139**, No. 12, pp. 3434-3449.
- [96].- R. Djoudjou, C.Lemaitre y G. Beranger, (1993). "Role of sulphide inclusions on the pitting of stainless steels in chloride media". *Corrosion Reviews*, **Vol. 11**, No. 3-4, pp. 157.
- [97].- Pistorius, P.C., Burstein, G.T., (1992). "Detailed investigation of current transients from metastable pitting events on stainless steel: the transition to stability". *Mater. Sci. Forum*. Pp. 111–112, 429–452.
- [98].- Burstein, G.T., Pistorius, P.C., Mattin, S.P., (1993). "The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel". *Corros. Sci.*, **Vol. 35**, pp. 57–62.
- [99].- A.J. Sedriks, (1989). "Corrosion of stainless steel". *Corrosion - NACE*, **Vol. 45**, p. 510.

- [100].- A.J. Sedriks, (1990), "Effects of alloy composition and microstructure on the localized corrosion of stainless steel". *Advances in Localized Corrosion*, Vol. NACE-9, H.S. Isaacs, U. Bertocci, J. Kruger y Smialowska Eds. p. 253.
- [101].- G. Wranglen, (1974). "Pitting and sulphide inclusions in steel". *Corrosion Science*, **Vol. 14**, No. 5, pp. 331-349.
- [102].- G.S. Eklund, (1974). "Initiation of Pitting at Sulfide Inclusions in Stainless Steel". *J. Electrochem. Soc.*, **Vol 121**, No. 4, pp. 467-473.
- [103].- J. González-Sánchez, (2002). "Corrosion fatigue initiation in stainless steels: The scanning reference electrode technique". *Ph.D. thesis*, Sheffield Hallam University.
- [104].- L. Dzib, (2008). "Estudio cuantitativo de la actividad electroquímica en procesos de corrosión localizada en aceros inoxidable en agua de mar mediante técnicas de barrido con microelectrodos de referencia", *Tesis de doctorado*, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [105].- T. Suzuki, M. Yamabe y Y. Kitamura, (1973). "Composition of an Anolite Pit Anode of Austenitic Stainless Steel in Chloride Solution". *Corrosion-NACE*, Vol. 29, No. 1, pp.18.
- [106].- M.B. Ives and S.C. Srivastava, (1990). "Non-Metallic Inclusions as Sites for the Initiation of Localized Corrosion in Steels". *Advances in Localised Corrosion* (NACE-9), H.S. Isaacs, U. Bertocci, J. Kruger Eds. p. 295.
- [107].- S.C. Srivastava and M.B. Ives, (1987). "Dissolution of Inclusions in Low-Alloy Steel Exposed to Chloride-Containing Environments". *Corrosion-NACE*, **Vol. 43**, p. 687.
- [108].- B. Baroux and O. Gorse, (1994). "Modelling Aqueous Corrosion", K.R Tretheway, P.R Roberge Eds., Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, p. 161.
- [109].- J.E. Castle and R Ke, (1990). "Studies by auger spectroscopy of pit initiation at the site of inclusions in stainless steel. *Corrosion Science*", **Vol. 30**, No. 4-5, p. 409-428.
- [110].- V. Scotto, G. Ventura and E. Traverso, (1979). "The influence of non-metallic inclusion nature and shape on the pitting corrosion susceptibility of 18Cr9Ni and 17Cr11Ni2Mo austenitic stainless steels". *Corrosion Science*, **Vol. 19**, No. 4, p. 237-245, 247-250.
- [111].- H.W. Pickering, (1989). "The significance of the local electrode potential within pits, crevices and cracks", *Corrosion Science*, **Vol. 29**, No.. 2/3, p. 325.
- [112].- González-Sánchez, J., Verduzco, J.A., Lemus-Ruiz, J., Téllez, M.G., Torres, R., (2007). "Corrosion resistance of stainless steel joints bonded with a Ni-based amorphous alloy". *Anti-Corrosion Methods Mater.* **Vol. 54**, No. 2, pp. 68–73.