

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA

**ESTUDIO DE SISTEMAS MULTICAPAS EN
SOLDADURAS POR TLPB EN ALEACIONES
BASE NÍQUEL**

*Tesis presentada para optar por el grado académico de Doctora en Ciencia de
Materiales*

Mariana Poliserpi

Directora: Dra. Silvana Sommadossi – IITCI CONICET UNCo

Co-director: Dr. Roberto Boeri – INTEMA CONICET UNMdP

Abril 2021



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mi directora la Dra. Silvana Sommadossi por permitirme realizar mi doctorado bajo su dirección y facilitarme el acceso a distintos escenarios académicos.

A mi co-director, el Dr. Roberto Boeri por orientarme en los largos debates que hemos tenido y, principalmente, por su calidad humana y su excelencia académica, dos propiedades que rara vez se encuentran en armonía.

A todos los integrantes de la división Metalurgia del INTEMA por permitirme formar parte de su grupo, y en especial a los más jóvenes: Diego Fernandino, Nicolás Tenaglia, Marcos López, Diego Pedro, Alejo Mandri y Bernardo Daga, mis compañeros de oficina y quienes hicieron del lugar de trabajo un ámbito placentero.

Al personal del Instituto IMAT de la Universidad Tecnológica de Graz por permitirme desarrollar gran parte de mis actividades experimentales en su instituto y en particular a la Dra. Cecilia Poletti y al Dr. Ricardo Buzolin por las valiosas discusiones científicas, su paciencia para enseñarme a usar los equipos y su calidez latina en medio del frío austríaco.

A la investigadora Dra. Laura García por su entusiasmo, su valiosa colaboración y las conversaciones enriquecedoras que hemos compartido.

A mis compañeros del Laboratorio de Caracterización de Materiales del IITCI, Damián y Cristian, por sus charlas y enseñanzas durante largos turnos en el SEM.

A Pedro Sosa y Eduardo Benotti, por su ayuda y su buena predisposición para enseñarme cada vez que les invadí el taller.

A los integrantes del Laboratorio de Metalografía y Soldadura de la Universidad Nacional del Comahue, por su amistad y su apoyo incondicional.

Finalmente, quisiera agradecer a mi familia, mi brújula, y quienes me han inculcado desde siempre que la educación, en todas sus formas, es la base del progreso individual y colectivo.

Mariana

Marzo de 2021

ÍNDICE

1. Resumen	1
2. Objetivos generales	4
3. Capítulo 3. Introducción general	5
3.1 Aleaciones metálicas para uso a alta temperatura	5
3.1.1 Sistema Al-Ni: Intermetálicos estructurales	6
3.1.2 Superaleaciones base Ni	8
3.2 Metodologías de unión en aleaciones de alta temperatura base Ni	12
3.3 <i>Transient Liquid Phase Bonding</i> (TLPB)	14
3.3.1 Disolución del metal base	15
3.3.2 Solidificación isotérmica	16
3.3.3 Homogeneización	16
3.4 Antecedentes del método TLPB en aleaciones base Ni destinadas al uso a elevada temperatura	18
3.5 Motivación y fundamentos de este trabajo	19
4. Capítulo 4. Objetivos Específicos	21
5. Capítulo 5. Metodología experimental	22
5.1 Introducción	22
5.2 Metal base y metal de aporte	23
5.3 Fabricación de las soldaduras TLPB	23
5.3.1 Configuración geométrica de las soldaduras	23
5.3.2 Tratamientos térmicos	24
5.4 Preparación metalográfica	25
5.5 Técnicas de caracterización	25
5.5.1 Microscopía	25
5.6 Propiedades mecánicas	29
5.6.1 Ensayos de Microdureza Vickers	29
5.6.2 Ensayos de Nanoindentación instrumentada	29
5.6.3 Ensayos de flexión en tres puntos	29
6. Capítulo 6. Estudio de la fase AlNi en cuplas binarias Ni / Al / Ni	31
6.1 Introducción y objetivos del capítulo	31
6.1.1 Desdoble de la fase AlNi	31
6.1.2 Transformación Martensítica de la fase AlNi	31
6.1.3 Objetivos del capítulo	32
6.2 Metodología experimental	32
6.3 Resultados	33
6.3.1 “ <i>Split</i> ” de la fase AlNi	33
6.3.2 Transformación martensítica de la fase AlNi	36
6.3.3 Propiedades mecánicas de la fase AlNi	39
6.4 Discusión	42
6.5 Conclusiones parciales	44
7. Capítulo 7. Transformaciones de fases en cuplas IN718 / Al / IN718	45
7.1 Introducción y objetivos del capítulo	45
7.1.1 Uniones por TLPB en IN718	45
7.1.2 Objetivos	46
7.2 Metodología experimental	47

7.2.1	Fabricación de las uniones y preparación metalográfica	47
7.2.2	Microscopía óptica y electrónica de barrido	47
7.2.3	Microscopía electrónica de transmisión	47
7.3	Resultados y discusión	47
7.3.1	Microestructura en la zona de unión a temperatura baja (700-800°C)	47
7.3.2	Microestructura en la zona de unión a temperatura alta (900-1000°C)	53
7.3.3	Identificación de las posibles fases mediante SEM EDS	54
7.3.4	Determinación preliminar de la estructura cristalina de las fases mediante SEM EDS-EBSD	57
7.3.5	Determinación de los parámetros de red mediante TEM	60
7.3.6	Comparación de la composición química de las fases mediante EDS: SEM vs. TEM	63
7.3.7	Discusión sobre la identificación de las fases a 1000°C	64
7.4	Conclusiones parciales	65
8.	Capítulo 8. Evolución microestructural y cinética de crecimiento de la zona de unión de las cuplas IN718 / Al / IN718	67
8.1	Introducción y objetivos del capítulo	67
8.1.1	Reacciones heterogéneas en estado sólido	67
8.1.2	Cinética de crecimiento de compuestos intermetálicos	68
8.2	Metodología Experimental	69
8.2.1	Fabricación de las uniones y preparación metalográfica	69
8.2.2	Microscopía óptica y electrónica de barrido	69
8.3	Resultados y discusión	69
8.3.1	Evolución de las capas en la zona de unión	69
8.3.2	Cinética de crecimiento de las capas en la zona de unión	78
8.3.3	Mecanismos de formación de las capas: <i>inward diffusion</i> y <i>outward diffusion</i>	83
8.4	Conclusiones parciales	84
9.	Capítulo 9. Seguimiento estructural <i>in-situ</i> de la capa AlNi a 1000°C	86
9.1	Introducción y objetivos del capítulo	86
9.2	Metodología experimental	86
9.2.1	Tratamiento térmico y difracción de rayos X de alta energía mediante luz sincrotrón	86
9.2.2	Determinación del parámetro de red en función del tiempo	87
9.2.3	Microscopía óptica y electrónica de barrido SEM-EDS	88
9.3	Resultados y discusión	88
9.3.1	Evolución de las fases en la etapa de calentamiento	88
9.3.2	Evolución de la fase AlNi a 1000°C	90
9.3.3	Evolución de las fases durante el enfriamiento desde alta temperatura	94
9.3.4	Limitaciones: Refinamiento Rietveld	95
9.4	Conclusiones parciales	96
10.	Capítulo 10. Estudio de la dureza y las propiedades mecánicas de la unión	97
10.1	Introducción y objetivos del capítulo	97
10.2	Metodología experimental	97
10.3	Resultados y Discusión	98
10.3.1	Evolución de la microdureza en el metal base	98
10.3.2	Evolución de la microdureza en las capas AlNi rica en Al y AlNi rica en Ni	100
10.3.3	Nanoindentación instrumentada en las capas AlNi rica en Al y rica en Ni	100
10.3.4	Ensayos de flexión en tres puntos	104
10.4	Conclusiones parciales	109
11.	Capítulo 11. Conclusiones generales y Perspectivas Futuras	110

12. Publicaciones y presentaciones	113
13. Referencias	114
14. Anexo I	121
15. Anexo II	125
16. Anexo III	129

1.RESUMEN

El desarrollo de procesos de unión o soldadura de materiales ha sido esencial a lo largo de los años. En la mayoría de los procesos productivos industriales la obtención de una unión de alta resistencia constituye un requisito fundamental para lograr la integridad funcional de los distintos eslabones mecánicos. Dependiendo de la forma en que se introduce la energía y el material de aporte empleado, existe un amplio abanico de procesos de soldadura que se aplican tanto en la construcción de mega-estructuras como en componentes de escala micrométrica. Este espectro de aplicaciones industriales ha constituido el incentivo de numerosos desarrollos tecnológicos y trabajos de investigación en la Ciencia de Materiales. En particular, la soldadura de materiales destinados a servicios en alta temperatura representa un problema complejo que requiere aún de estudios detallados. En este sentido, uno de los sistemas metálicos más importantes para aplicaciones a elevada temperatura es el constituido por aleaciones basadas en el sistema binario Al-Ni, debido a que éste presenta fases intermetálicas de gran estabilidad y elevada resistencia a la corrosión. Los mayores desarrollos en este sistema han incluido el desarrollo de numerosas superaleaciones comerciales base Ni y sus recubrimientos. Debido a la baja ductilidad inherente de las fases intermetálicas y a la complejidad microestructural de las superaleaciones, se han explorado distintos métodos de unión con el fin de obtener uniones resistentes. En 1972 se propuso el método de unión por transición de fase líquida (*Transient Liquid Phase Bonding*, *TLPB*) como una alternativa promisoria para dar solución a los problemas encontrados en la soldadura de estos materiales. Esta tesis doctoral aborda el estudio de la formación y estabilidad de compuestos en la zona de unión por TLPB entre partes de una superaleación base Ni empleando una lámina de Al puro como metal de aporte.

La primera etapa del estudio es una continuación de trabajos previos del grupo de Caracterización de Materiales de IITCI CONICET-UNCo, e intenta dilucidar las transformaciones que ocurren en la fase AlNi obtenida en un entorno binario en una cupla Ni / Al / Ni unida por TLPB. Esta sección de la tesis se orientó específicamente a estudiar la cristalografía de esa fase mediante la técnica SEM-EBSD y sus propiedades mecánicas a través de nanoindentación instrumentada. Los resultados mostraron que la fase AlNi se conforma de dos capas distintas, experimentando un *split* alrededor de la composición estequiométrica, que podría estar relacionado con una partición química espinodal.

La segunda parte de la tesis se enfocó en el estudio de uniones de aleaciones base Ni-Al multicomponentes. La selección del sustrato se sustentó en el amplio uso comercial de la superaleación IN718. En el caso del metal de aporte, la propuesta innovadora se basa en el empleo de Al, metal de bajo costo, bajo punto de fusión y amplia disponibilidad, que adicionalmente tiene la capacidad de formar fases intermetálicas que refuerzan la superaleación. Las fases desarrolladas en la zona de unión IN718 / Al / IN718 se caracterizaron en primera instancia utilizando microscopía electrónica SEM-EBSD, lo que permitió obtener información sobre su cristalografía y composición química. La caracterización se completó con el análisis de una lamela obtenida por FIB mediante uso de microscopía electrónica de transmisión, lo que permitió verificar la naturaleza cristalográfica de las fases y obtener sus parámetros de red.

Luego, se estudió la evolución de la zona de unión en función de la duración de la etapa isotérmica, y se obtuvieron parámetros cinéticos a través del seguimiento del espesor de las capas. Los resultados permitieron determinar los períodos durante los cuales el metal de aporte reacciona totalmente con el metal base, e identificar la formación de fases transitorias que progresivamente se consumen de

acuerdo con el gradiente de composición que se establece en la zona de unión. Adicionalmente, se realizó un análisis *in-situ* de la cinética de precipitación de la fase AlNi mediante luz sincrotrón, con el fin de realizar un seguimiento a elevada temperatura bajo las condiciones de fabricación. Los resultados mostraron un cambio en su parámetro de red de acuerdo a los cambios en la composición química que experimenta la fase desde rica en Al a rica en Ni.

Finalmente, se realizó un primer estudio cualitativo de las propiedades mecánicas mediante un análisis de dureza tanto en el metal base como en la zona de unión. Bajo todas las condiciones analizadas, la zona de unión presentó mayor dureza que el sustrato. Adicionalmente, se realizaron muestras simulando la formación de un recubrimiento sobre el sustrato y se llevaron a cabo ensayos de flexión para realizar un seguimiento del daño a través de las distintas microestructuras desarrolladas. El análisis por microscopía reveló la presencia de fisuras perpendiculares a las intercaras de las capas, pero sin signos de delaminación severa.

Los resultados de esta investigación contribuyen al entendimiento de los procesos que ocurren durante la soldadura mediante TLPB de aleaciones base Ni, identificando las fases formadas y estableciendo la influencia de los parámetros temperatura y tiempo sobre su cinética de formación. Sin embargo, la aplicación de TLPB como técnica de unión estructural bajo las condiciones estudiadas no puede recomendarse, dada la heterogeneidad microestructural presente en la unión y la gran cantidad de cavidades presentes, las cuales son propiciadas por la falta de aplicación de presión mecánica en la manufactura de la soldadura por TLPB. No obstante, las microestructuras obtenidas en la zona de unión sugieren que el método de unión sin presión mecánica resulta aplicable a la generación de recubrimientos de AlNi sobre aleaciones base Ni, empleando parámetros de fabricación compatibles con prácticas industriales.

ABSTRACT

The development of joining methods is essential for the construction of mechanical parts and structures. In most cases, achieving sound high strength joints it is of utmost importance. Depending on the sources of energy used and the materials to be joined, there is a wide range of processes that can be applied to megastructures and tiny devices. This matter has been the basis for numerous technological developments and research studies in the field of Material Science Engineering. Joining of materials for high temperature service represents a particularly complex challenge that requires very comprehensive studies. One of the most important metallic systems for high temperature applications is that integrated by alloys based on the binary Al-Ni system. This particular system has the advantage of being formed by very stable and corrosion resistant intermetallic phases. In fact, this system provides the basis for the development of many Ni based commercial superalloys and their coatings. Due to the inherent low ductility of intermetallics and the microstructural complexity of superalloys, different joining methods have been proposed. In 1972, the Transient Liquid Phase Bonding (TLPB) was patented as a promising alternative to be applied for the joining of these difficult-to-weld materials. The present thesis studies the formation and stability of different compounds in the interconnection zone developed during TLPB of a Ni base Superalloy using an aluminium foil as the filler material.

The first stage of the present study is a continuation of previous works carried out at IITCI CONICET-UNCo, which aims at identifying different transformations occurring in the AlNi phase formed in a binary Ni / Al / Ni TLPB couple. The crystal structure of the intermetallic was analysed by

means of SEM-EBSD technique and its mechanical properties were evaluated with instrumented nanoindentation. Results showed that the AlNi phase is formed by two distinct layers and exhibits a split around the stoichiometric composition that could be related to a spinodal partition.

The second stage of this thesis is focused on the study of TLPB of multicomponent Ni based alloy, with IN718 used as the substrate because of its widespread commercial use. The innovative feature of the proposal is related to the filler material used, which is an Al foil, characterised by its low cost, low melting point, widespread availability and additionally, its ability of forming strong intermetallic phases when combined with Ni. The phases formed along the interconnection zone IN718 / Al / IN718 were first characterised by SEM-EBSD, which allowed to obtain information about their crystal structure and chemical composition. Moreover, FIB was employed to obtain a lamella for further TEM characterisation. This permitted to verify the crystal structure of the phases and to measure the lattice parameter.

Continuing the study, the evolution of the microstructure of the interconnection zone as a function of time during the isothermal stage was assessed, which allowed to obtain the growth kinetics parameters for each layer. The results revealed the periods demanded for the filler material to fully react with the base metal and showed the formation of transient phases that grow and then disappear according to the progress in the chemical composition along the joint. Furthermore, an *in-situ* analysis with synchrotron was performed in order to measure the kinetic of the formation of the AlNi phase at high temperatures. Outcomes showed a change in lattice parameter according to variations in the chemical composition from Al-rich phase to Ni-rich phase.

Finally, a preliminary assessment of the mechanical properties was carried out by means of hardness measurements along the base material and the interconnection zone. For all thermal conditions, the latter showed the highest hardness. Additionally, IN718 samples were coated with a layer of AlNi intermetallic by using the TLPB procedure and tested in flexion, tracking the damage along the different layers of the interconnection zone. The analysis revealed the presence of cracks perpendicular to the interfaces of the layers, but without evidence of delamination.

Outcomes obtained in the present thesis contribute to the understanding of the processes taking place during TLPB welding of Ni-base alloys. The formation of different phases was characterized in detail, and the influence of temperature and time on the kinetics of precipitation was assessed. The results suggest that the application of TLPB welding under conditions covered in the present study showed no promising results in relation to joint integrity. The joints showed a heterogeneous microstructure very different from that of the base material. In addition, the presence of voids along the central line of the interconnection zone was favoured by the lack of external pressure during joint manufacturing. However, the microstructural characteristics of the interconnection zone suggest that the TLPB method can be used to obtain coatings of AlNi in Ni-base superalloys. Preliminary tests have shown that uniform surface coatings can be produced using simple manufacturing routes which can be implemented in the industrial environment.

2.OBJETIVOS GENERALES

Este estudio tiene por objetivo analizar los fenómenos que tienen lugar en las soldaduras de aleaciones base Ni desarrolladas mediante la tecnología de unión por transición de fase líquida (del inglés, *Transient Liquid Phase Bonding*, TLPB). Los sistemas que serán objeto de estudio son uniones novedosas que constan de fases que son estables por encima de 1000°C y que se obtienen a partir del contacto de un sustrato con un metal de aporte de Al que posee un punto fusión relativamente bajo (660.4 °C). De esta forma, se pretende ampliar el conocimiento existente de las soldaduras en las superaleaciones por TLPB y sentar bases para futuras investigaciones que tengan como fin generar uniones de alta calidad. Con este objeto se abordará la caracterización de la zona de unión y el estudio de sus características cinéticas y mecánicas, en función de los parámetros de soldadura. Las transformaciones observadas en los sistemas multifásicos bajo estudio serán interpretadas considerando los resultados de estudios comenzados anteriormente por el grupo de Caracterización de Materiales de IITCI CONICET-UNCo en sistemas binarios dentro de la misma línea de trabajo.

3. INTRODUCCIÓN GENERAL

3.1 Aleaciones metálicas para uso a alta temperatura

Una definición general de las aleaciones destinadas a aplicaciones a elevada temperatura comprende a aquellos materiales que presentan una buena resistencia mecánica y resistencia a la degradación ambiental en un rango de temperaturas entre 260-1200°C (Davis, 1997). Aunque el campo de aplicación de estas aleaciones se encuentra en áreas diversas como la aeroespacial, plantas de producción de energía, hornos industriales, intercambiadores de calor, entre otros, una de las motivaciones para su desarrollo es el incremento de la eficiencia en los ciclos de producción de energía. Los rendimientos térmicos aumentan con el aumento de la temperatura máxima que pueden soportar los materiales y por lo tanto, se buscan aleaciones que puedan soportar las cargas bajo condiciones térmicas más exigentes. Es por ello, que resulta fundamental que sean materiales estructuralmente estables y que retengan sus propiedades por períodos de tiempo prolongados bajo las condiciones de temperatura y tensión en ambientes nocivos. Una clasificación general de los materiales metálicos aptos para estas aplicaciones agrupa cinco familias fundamentales: aceros, superaleaciones, compuestos intermetálicos estructurales, metales refractarios y aleaciones livianas (Davis, 1997). Los aceros al carbono se seleccionan generalmente cuando la corrosión o la oxidación son poco severos. Si las tensiones involucradas son bajas, pueden utilizarse hasta 425°C (Davis, 1997). Cuando se requieren exigencias mayores relacionadas con la resistencia a la termofluencia o a la corrosión, se adicionan pequeñas concentraciones de Mo, Cr y V, dando lugar a los aceros de baja aleación. Cuando las condiciones del ambiente son aún más severas y se requiere aumentar la resistencia mecánica a elevada temperatura, se utilizan aceros con mayor contenido de aleantes como los aceros inoxidable o las superaleaciones. La combinación de la resistencia mecánica a elevada temperatura, la densidad y la resistencia a la corrosión, hace que las superaleaciones puedan ser utilizadas hasta temperaturas por encima de los 540°C en diversas aplicaciones. Los intermetálicos se definen como compuestos formados por metales o metales y semimetales, cuya estructura cristalina difiere de la de sus componentes (Mehrer, 2007). A diferencia de las aleaciones metálicas convencionales, los enlaces atómicos pueden describirse como parcialmente covalentes o iónicos, lo que le otorga características similares a la de los cerámicos como su fragilidad y dureza elevadas. Como consecuencia de estas características, son redes cristalinas ordenadas de largo alcance que pueden mantener su orden hasta la temperatura de fusión revelando una gran estabilidad estructural (Noebe, 1993). Algunos ejemplos comprenden los aluminuros de hierro (FeAl), níquel (NiAl) y titanio (TiAl), fases Laves como Cr₂Nb y siliciuros de hierro, entre otros. En general, el rango de composición química en el que son estables es acotado y varía alrededor de una composición estequiométrica determinada. Las aleaciones refractarias incluyen elementos cuyos puntos de fusión superan los 2200 °C, como el W, Mo, Nb, Re y Ta. Su resistencia a la termofluencia puede superar a la de las superaleaciones, pero poseen deficiencias en cuanto a la resistencia a la oxidación y una ductilidad a temperatura ambiente baja. Dado que los elementos que conforman estas aleaciones poseen una densidad superior a la de las superaleaciones, su uso resulta poco ventajoso en el campo aeroespacial. Cuando la relación resistencia mecánica-densidad debe optimizarse, las aleaciones basadas en elementos poco densos son las más adecuadas. Comúnmente se denominan aleaciones livianas y sus composiciones son base Mg, Al o Ti. Son ampliamente utilizadas en la industria aeroespacial cuando la disminución del peso es la condición mandatoria.

Este capítulo se enfocará en algunos aspectos de relevancia de los intermetálicos estructurales y las superaleaciones basadas en el diagrama binario Al-Ni.

3.1.1. Sistema Al-Ni: Intermetálicos estructurales

El sistema Al-Ni es de gran interés tecnológico por poseer compuestos intermetálicos con un punto de fusión elevado que combinan buena conductividad térmica, resistencia mecánica y una buena resistencia a la degradación a elevada temperatura. Estas propiedades los hacen atractivos para aplicaciones en el campo de la industria aeroespacial, procesos térmicos de conversión de energía, procesos de catálisis, entre otros (Talas, 2018). Asimismo, el diagrama binario Al-Ni representa la base del desarrollo de las superaleaciones base Ni endurecidas por precipitación (Lippold, 2009) y de sus recubrimientos protectores (Goward, 1971).

El diagrama de equilibrio Al-Ni que se muestra en la Figura 3.1 consta de cinco fases intermetálicas: Al_3Ni , Al_3Ni_2 , AlNi , Al_3Ni_5 and AlNi_3 (Mitra, 2017), de las cuales las fases AlNi (fase sombreada) y AlNi_3 son las de mayor interés tecnológico y se catalogan como intermetálicos estructurales.

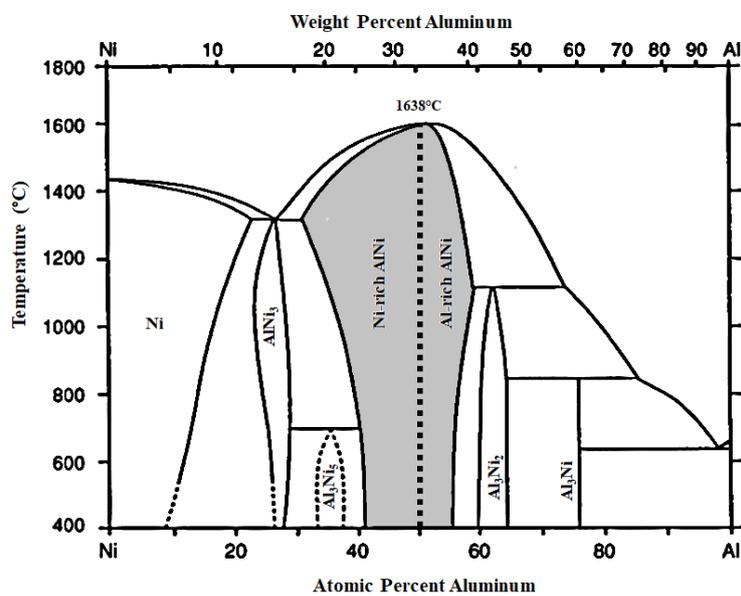


Figura 3.1. Diagrama Al-Ni.

3.1.1.1. Intermetálico AlNi

El intermetálico AlNi tiene una estructura primitiva del tipo CsCl (o B2) que puede describirse como dos sub-redes cúbicas simples o como una celda centrada en el cuerpo, como se esquematiza en la Figura 3.2 (a). Una de sus principales características es que permanece estable en una región monofásica desde temperatura ambiente hasta aproximadamente su punto de fusión, en un rango de composición química amplio que comprende porcentajes de Ni entre 44-66 at.% aproximadamente. Esta característica tiene como consecuencia que sus propiedades, tanto físicas como mecánicas, sean sensibles a su composición. Una revisión exhaustiva de cada una de las propiedades puede encontrarse en los trabajos publicados por Noebe (1993) y Miracle (1993). Su densidad varía de $5.35\text{-}6.60\text{ g/cm}^3$, siendo el menor valor el correspondiente a la composición rica en Al. En composiciones ricas en Ni, la fase AlNi presenta una transformación martensítica de características termoelásticas (Au, 1972). En la composición estequiométrica el intermetálico se encuentra en su estado de mayor orden y alcanza su mayor punto de fusión, de 1638°C . En esa condición, la densidad alcanza un valor de 5.85 g/cm^3 que resulta notablemente más bajo que el valor de 8.6 g/cm^3 correspondiente a las superaleaciones base Ni. Su punto de fusión elevado está acompañado por una gran estabilidad estructural en donde el orden cristalino del intermetálico se mantiene prácticamente hasta su punto de fusión (Miracle,

1993). Esto resulta atractivo principalmente cuando existen mecanismos difusivos y de deformación relacionados al fenómeno de termofluencia. Su gran resistencia a la corrosión y a la oxidación a temperaturas hasta 1400°C, se atribuye a la formación de una capa de alúmina (α -Al₂O₃) protectora que aísla al material de las condiciones ambientales externas y que lo hace ampliamente utilizado en el campo de los recubrimientos (Goward, 1971). Su conductividad térmica es de 4 a 8 veces mayor que la de las superaleaciones, lo que representa una propiedad fundamental para que las tensiones internas de origen térmico se mantengan por debajo de un valor crítico (Gialanella, 2020).

A pesar de ser un material prometedor, exhibe una tenacidad a la fractura insuficiente y una baja resistencia a la termofluencia. Su ductilidad baja a temperatura ambiente es el resultado de los escasos sistemas de deslizamiento independientes presentes en su estructura cristalina. Las falencias en la ductilidad del intermetálico a temperatura ambiente, pueden mejorarse con la introducción de aleantes en monocristales. La incorporación de elementos tales como el Cr, Ga y Mo, pueden aumentar la elongación plástica a temperatura ambiente hasta un 6%, dependiendo de la dirección cristalográfica. En el caso del AlNi policristalino, la adición de aleantes no conduce a mejoras en la ductilidad del intermetálicos, aunque se puede modificar el camino de propagación de la fractura de intergranular a intragranular, por ejemplo, con la adición de B (Darolia, 1991).

3.1.1.2. Intermetálico Ni₃Al

El intermetálico Ni₃Al posee una estructura cúbica del tipo L1₂ que puede visualizarse como una celda centrada en las caras como se ilustra en la Figura 3.2 (b). A diferencia del intermetálico AlNi, posee un rango estrecho de composición química (72-77% at. Ni). En la composición ideal estequiométrica los átomos de Al ocupan las esquinas y los de Ni las caras del cubo y mantiene un grado elevado de orden hasta 1395°C (Nash, 1991), en donde existe una reacción peritética (AlNi + L \leftrightarrow Ni₃Al). Su densidad de 7.5 g/cm³ es intermedia entre las superaleaciones base Ni y el intermetálico AlNi. A diferencia de este último, el compuesto Ni₃Al posee excelentes propiedades mecánicas a elevada temperatura y presenta una dependencia anómala entre la tensión de fluencia y la temperatura, mostrando un aumento de la misma hasta los 650°C aproximadamente (Davis, 1997). Esta característica es fundamental en el desarrollo de las superaleaciones endurecidas por precipitación. Como contrapartida, en su forma policristalina muestra una ductilidad baja a temperatura ambiente que resulta en fracturas intergranulares, incluso cuando el nivel de impurezas es prácticamente nulo. La adición de boro, mejora notablemente esta condición. La incorporación de otros elementos de aleación tales como Cr, Mo, Zr, Fe, entre otros, provocan endurecimiento por solución sólida y mejoran la resistencia mecánica y a la corrosión (Davis, 1997).

Las características de los intermetálicos descritos, limitan su procesamiento a dos métodos principales: fundición (*casting*) y la pulvimetalurgia. Como consecuencia de la temperatura de fusión elevada y la alta reactividad del aluminio con el oxígeno, los procesos de fundición deben ser muy cuidadosos. Si bien es posible obtener piezas con su forma final, estos procesos requieren de parámetros muy controlados para llevarse a cabo de forma industrial (Noebe, 1996). Asimismo, los procesos de mecanizado posteriores son dificultosos de efectuar. Los procesos tales como el laminado en caliente, causan fracturas intergranulares principalmente en la superficie (Davis, 1997).

Los inconvenientes que surgen para utilizarlos como material estructural, favorecieron el uso del intermetálico en combinación con otros materiales como las superaleaciones base Ni.

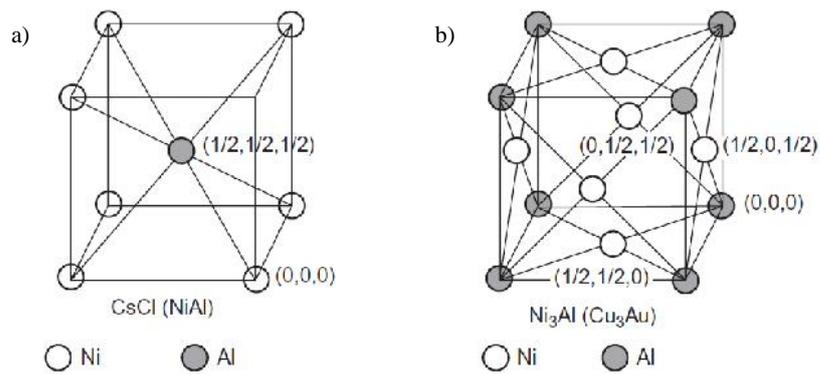


Figura 3.2. Estructuras cristalinas de las fases (a) AlNi y (b) AlNi₃ (Talas, 2018).

3.1.2. Superaleaciones base Ni

Las superaleaciones base Ni pertenecen al grupo de materiales que se caracterizan por ser utilizados a temperaturas desde alrededor a 540°C y hasta temperaturas cercanas a su punto de fusión (Davis, 1997). Son las aleaciones más empleadas en partes calientes cuando las solicitaciones mecánicas son relativamente severas y se requiere resistencia a la termofluencia o *creep*, a la fatiga y una estabilidad superficial alta a las temperaturas de servicio (Sims, 1987). Algunas aplicaciones típicas incluyen la industria aeroespacial, la industria petroquímica y las plantas de generación de energía, entre otras. Su resistencia mecánica a elevadas temperaturas se debe principalmente a que su microestructura está constituida por una matriz austenítica de estructura cristalina fcc (γ) rica en Ni que contiene gran cantidad de elementos aleantes en solución sólida y fases secundarias. Si bien son aleaciones conocidas principalmente por sus nombres comerciales como INCONEL, HASTELLOY, etc, se las agrupa también según su mecanismo de endurecimiento principal. La Tabla 3.1 muestra algunas composiciones típicas y sus respectivos nombres comerciales.

Tabla 3.1. Composiciones nominales superaleaciones (adaptado de Reed, 2006).

Nombre comercial	Composición, wt.%										
	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Ti	Al	Fe	C	Otros
Endurecidas por Solución sólida											
Nimonic 75	19.5	Bal	0.4	...	3	0.1	...
Inconel 600	15.5	Bal	8	0.08	...
Hastelloy X	22	Bal	1.5	9	0.6	0.25	18.5	0.10	...
Endurecidas por Precipitación											
Inconel 718	19	Bal	...	3	...	5.1	0.9	0.5	18.5	0.04	...
Inconel X750	15.5	Bal	1	2.5	0.7	7	0.04	...
Haynes 242	8	Bal	2.5	25	0.25	2	0.15	0.003B

3.1.2.1. Composición química y microestructura de las Superaleaciones base Ni

Las superaleaciones base Ni son consideradas aleaciones complejas porque combinan una gran cantidad de elementos de aleación. Dado que el Ni no presenta alotropía, su fase γ es estable desde temperatura ambiente hasta la temperatura de fusión. Su configuración electrónica le permite disolver una gran cantidad de elementos en la fase γ , por lo que admite endurecimiento por solución sólida y por precipitación cuando se combina con ciclos térmicos adecuados. El rol que cumplen los elementos depende fuertemente de su posición en la tabla periódica con respecto a la del Ni (Reed, 2006). La Figura 3.3 muestra un esquema de los principales elementos

de aleación y su función en la formación de fases. La adición de metales de transición de los grupos VI a VIII tales como Cr, Fe, Co, Mo y W, cuyos radios atómicos no difieren notablemente del Ni, promueven la fase austenítica γ y se incorporan principalmente para lograr un endurecimiento por solución sólida como elementos sustitucionales. Un segundo conjunto de metales que participan en la formación de fases intermetálicas del tipo Ni_3X incluye al Al perteneciente al grupo IIIA, y al Ti y Nb pertenecientes a los grupos IV y V, respectivamente. Elementos tales como el C, B y Zr cuyos radios atómicos difieren notablemente del Ni, tienden a segregarse en borde de grano de la fase γ . Una subclasificación también divide a los elementos entre formadores de carburos (Nb, Ti, Mo, Cr) y formadores de óxidos superficiales protectores. Cuando al Ni se le adicionan elementos tales como el Al y el Cr (Sims, 1987), se incrementa la resistencia a la corrosión por la formación de capas protectoras de óxido superficiales como el Cr_2O_3 o Al_2O_3 .

La naturaleza multicomponente de estas aleaciones está acompañada de una metalurgia física compleja que incluye fases múltiples. Tanto los elementos de aleación como los ciclos térmicos a los cuales se encuentra sometida la superaleación, cumplen un rol fundamental en el desarrollo de las fases. La Tabla 3.2 resume las principales fases secundarias que pueden encontrarse en las superaleaciones base Ni y sus composiciones más usuales.

La fase intermetálica γ' de composición estequiométrica Ni_3Al es la responsable del endurecimiento por precipitación en la mayoría de las superaleaciones base Ni. Su coherencia con la matriz y su tamaño nanométrico produce un obstáculo efectivo al paso de las dislocaciones incrementando la resistencia mecánica de la aleación. La morfología del precipitado está relacionada con la energía de deformación en términos del grado de coherencia con la matriz, que depende de la orientación y el tamaño. Cuando el desajuste (*mismatch*) entre un plano del precipitado y un plano de la matriz es menor al 0.4%, el precipitado adquiere una morfología esferoidal. Si el porcentaje aumenta entre 0.4-1%, la morfología es cuboidal. Porcentajes mayores al 1% conducen a la formación de precipitados en forma de disco (*plate-like*) o bastón (*rod*) (Jena, 1984). La fracción volumétrica de precipitados γ' depende fuertemente de la composición química, en particular de la concentración de aquellos elementos que intervienen en su formación como el Al y el Ti (Collier, 1988). La relación entre estos elementos modifica además la estabilidad del precipitado (Hacksteiner, 2013). Dependiendo de si la superaleación es forjada o colada, la fracción volumétrica de γ' varía entre un 20 y un 45% para el primer caso y hasta un 60% para aquellas coladas. Las buenas propiedades mecánicas que poseen las superaleaciones base Ni endurecidas por precipitación, se deben principalmente a la dependencia positiva de la resistencia mecánica con la temperatura que muestra el intermetálico Ni_3Al , como se mencionó anteriormente. Adicionalmente, la ductilidad inherente que presenta esta fase evita sitios de nucleación de fallas en la superaleación (Sims, 1987). Bajo períodos prolongados y temperaturas mayores a 700°C, la fase puede perder coherencia con la matriz dando lugar a la formación de otras fases y afectando las propiedades mecánicas de la aleación (Davis, 1997).

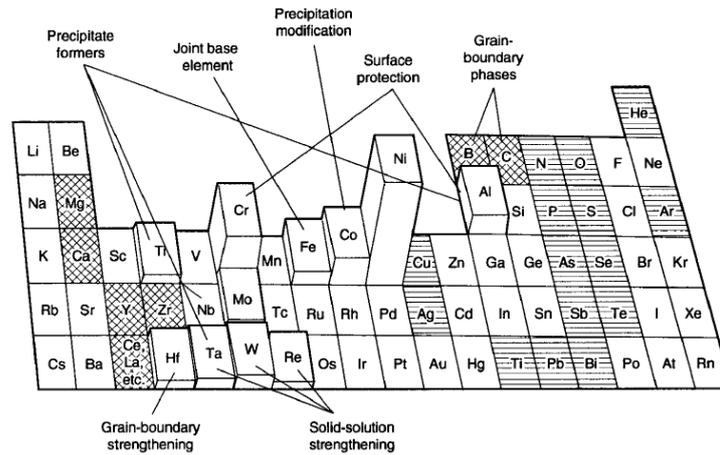


Figura 3.3. Rol de los principales elementos de aleación en las superaleaciones base Ni (Donachie, 2002).

Tabla 3.2. Fases secundarias observadas en las superaleaciones base Ni (Davis, 1997; Hacksteiner, 2013).

Fase	Estructura Cristalina	Fórmula	Parámetros de red (nm)
γ'	Cúbica	$Ni_3(Al, Ti)$	$a = 0.3561 - 0.3568$
γ''	Tetragonal	Ni_3Nb	$a = 0.3624$ $c = 0.7406$
δ	Ortorrónica	Ni_3Nb	$a = 0.5106-0.511$ $b = 0.421-0.4251$ $c = 0.452-0.4556$
η	Hexagonal	Ni_3Ti	$a = 0.5093$ $c = 0.8276$
μ	Romboédrica	$Co_2W_6, (Co, Fe)_7 (Mo, W)_6$	$a = 0.475$ $c = 2.577$
σ	Tetragonal	$(Fe, Ni, Co)_x(Cr, Mo, W)_y$ $x \approx y = 1-7$	$a = 0.880-0.910$ $c = 0.450-0.480$
Laves	Hexagonal	A_2B $A = Fe, Cr, Co, Mn, Si$ $B = Nb, Ti, Ta, Mo, W$	$a = 0.475-0.495$ $c = 0.770-0.815$
MC	Cúbica	$M(C, N)$ $M = Nb, Ti (Ta, Mo, W)$	$a = 0.430 - 0.470$
$M_{23}C_6$	Cúbica	$M = (Cr, Fe, Mo, W)$	$a = 1.050 - 1.070$
M_6C	Cúbica	$M = Fe, Mo, W, Nb, Ta, Ni,$ Co	$a = 1.085 - 1.175$
M_7C_3	Hexagonal	Cr_7C_3	$a = 1.398 - 0.4523$
M_3B	Tetragonal	$M = Mo, Ta, Nb, Ni, Fe$	

Cuando la superaleación contiene Fe y Nb, el compuesto tetragonal γ'' de composición estequiométrica Ni_3Nb es quien precipita dentro de la matriz y la refuerza. Su morfología es en forma de disco o plaqueta y produce una energía de deformación superior a la de γ' (Davis, 1997). Dependiendo de la relación $(Ti+Al)/Nb$ pueden lograrse morfologías compactas más estables formadas por precipitados cuboidales de γ' cubiertos en

sus seis caras con partículas γ'' (Cozar, 1973; Smith, 2005). A temperaturas mayores que 650°C y tiempos prolongados, el compuesto γ'' envejece, se vuelve inestable y transforma a una estructura ortorrómbica con la misma composición Ni_3Nb , llamada fase δ . Esta fase es incoherente con la matriz y se observa generalmente en borde de grano con una morfología de placa. Si bien pequeñas cantidades de esta nueva fase en borde de grano resultan benéficas para controlar y refinar el tamaño de grano (Beauvois, 2004), se deben evitar cantidades significativas ya que generan una fragilización de la superaleación (Hacksteiner, 2013).

Otras fases que se observan en las superaleaciones base Ni como consecuencia de las condiciones de servicio o por el uso de composiciones químicas inadecuadas, son las conocidas como *topologically close-packed* (TCP). Este conjunto involucra las fases tales como la σ , Laves y μ , entre otras. Se caracterizan por tener estructuras cristalinas complejas con los átomos empaquetados en arreglos de hexágonos, pentágonos y triángulos (Reed, 2006). Sus sistemas de deslizamientos escasos las hacen frágiles (Hacksteiner, 2013). En general, su fórmula química puede representarse como A_xB_y , siendo A y B metales de transición que se posicionan a la izquierda y derecha del grupo VIIB, respectivamente (Reed, 2006). Las aleaciones que contienen cantidades excesivas de metales de estructura bcc tales como Ta, Cr, Mo, W y Nb, son más susceptibles a la formación de las fases TCP (Davis, 1997). Son fases no deseadas ya que además de su naturaleza frágil, concentran elementos provenientes de la matriz dejándola desprovista de aleantes que la refuerzan por solución sólida o precipitación. Frecuentemente su nucleación se observa en el borde de grano de los carburos y sus morfologías son placas lineales o agujas que constituyen sitios preferenciales de nucleación de fisuras (Sims, 1987).

Además de las fases descritas, las superaleaciones contienen normalmente carburos dispersos en la matriz, de los cuales los del tipo MC, M_6C y M_{23}C_6 son los más comunes. Sus funciones principales consisten en anclar los bordes de granos de fase γ para evitar su deslizamiento (Davis, 1997). Los carburos cúbicos del tipo MC, llamados también primarios, se forman generalmente durante la solidificación por lo que pueden contener N (Hacksteiner, 2013). Son partículas de morfologías irregulares cuyo tamaño supera el micrón y se ubican dentro y en los bordes de los granos de la matriz. Son carburos de gran estabilidad estructural pero las sustituciones con Mo y W pueden modificar la fuerza de enlace dando lugar a su descomposición durante los TT o bajo condiciones de servicio en un rango de temperaturas entre 700-980°C. Como resultado, ocurren reacciones de descomposición, que desencadenan la formación de los carburos M_{23}C_6 y M_6C (Sims, 1978). Los carburos M_{23}C_6 se encuentran en aleaciones que tienen un contenido de $\text{Cr} > 18\%$ (Jena, 1984), ya que preferentemente se forman cuando el C se combina con Cr. Su morfología es variada y se ubican preferencialmente en los bordes de grano de la fase γ previniendo su desplazamiento. Poseen una estructura cúbica compleja que se asemeja a una celda tetragonal si al carburo se le quitan los átomos de C. Es por ello que son los precursores de la fase σ en ciertas aleaciones (Reed, 2006). Los carburos M_6C se forman cuando el contenido de Mo y W supera una concentración de 6-8%. Su estructura es similar a la de los carburos M_{23}C_6 y se forman a temperaturas entre 815-980°C (Davis, 1997). Debido a que su estabilidad es mayor que la de los carburos M_{23}C_6 , cumplen un rol importante para controlar el tamaño de grano durante el forjado de las aleaciones. Su morfología es en forma de bloque y se ubica en borde de grano, aunque bajo ciertas condiciones puede adquirir morfologías Widmstätten dentro de los granos (Davis, 1997).

Una de las superaleaciones base Ni más utilizadas comercialmente es la denominada Inconel 718 o en su forma abreviada IN718, cuya microestructura consta de una matriz austenítica que contiene las dos fases precipitadas γ' y γ'' . El tratamiento térmico convencional para lograr una microestructura adecuada para el servicio a alta temperatura consiste en una etapa de solubilización a elevada temperatura (927-1065°C), seguido de dos etapas de envejecimiento. El primer envejecimiento se realiza con el fin de promover la

precipitación de la fase γ'' en el rango 718-760°C y el segundo en el rango 649-677°C, para favorecer la precipitación de la fase γ' . El tiempo total del tratamiento térmico ronda las 18-20 h. Alternativamente, existen otros tratamientos térmicos que luego de la solubilización constan de una única etapa de envejecimiento a 788°C y son especialmente diseñados para su uso en la industria del petróleo (*Special Metals*, 2007).

3.1.2.2. *Recubrimientos intermetálicos en las superaleaciones base Ni*

Las superaleaciones son materiales cuyas microestructuras corresponden a tratamientos térmicos específicos y muy controlados. Es por ello, que la exposición a elevada temperatura conlleva a cambios microestructurales que se aceleran cuanto mayor es la temperatura de trabajo. Debido a que las superaleaciones se utilizan en ambientes oxidantes es fundamental garantizar que las superficies expuestas estén protegidas contra el daño provocado por la oxidación o la corrosión. En este sentido, el uso de recubrimientos basados en intermetálicos estructurales reduce el ataque del medio y extiende la performance del componente en servicio. Su función principal es actuar como barrera entre la superficie y el medio para impedir el ingreso de especies atómicas que puedan generar daño en el sustrato. A diferencia de los recubrimientos protectores inertes, sus composiciones y propiedades difieren de las del sustrato. Debido a que reaccionan con el oxígeno del medio para formar capas protectoras de óxidos densos y adherentes como la alúmina (Al_2O_3) y el óxido de cromo (Cr_2O_3), su composición química debe contar con estos aleantes. Adicionalmente, el recubrimiento debe ser capaz de soportar los ciclos térmicos aplicados a la superaleación sin dañarse o fisurarse como consecuencia de las tensiones de origen térmico. Al igual que la superaleación, su microestructura debe ser cuidadosamente controlada para evitar puntos de iniciación de fallas. Existen distintas metodologías para generarlos, pero a grandes rasgos pueden dividirse en dos grupos: *diffusion coatings* y *overlay coatings* (Khajavi, 2004). En el primer caso, el recubrimiento es generado modificando la superficie del sustrato a partir de la interdifusión de sus elementos de aleación con especies atómicas metálicas disponibles en un medio externo. Está basado en la formación del intermetálico AlNi en la superficie a través de un proceso de interdifusión. Un método convencional para lograr este tipo de recubrimientos es la cementación en caja (del inglés *Pack Cementation*), en donde la superaleación se coloca en una atmósfera gaseosa rica en aluminio a elevada temperatura ($1000^\circ\text{C} < t$). Bajo estas condiciones, el níquel y los elementos de aleación provenientes de la superaleación reaccionan con el aluminio proveniente del medio externo para dar lugar al recubrimiento. En el segundo caso, el recubrimiento se obtiene por la deposición de una capa que posee una composición química y una microestructura determinada. El proceso de interdifusión entre la capa depositada y el sustrato sólo se requiere para generar la adherencia con la superaleación. La capa protectora depositada está constituida por un aluminuro del tipo MAI (M= Ni, Co, Fe) inmerso en una matriz dúctil, γ , que contiene elementos de aleación en solución sólida, o una combinación bifásica del intermetálico Ni_3Al y γ . Estos son conocidos como los recubrimientos MCrAlY.

3.2 *Metodologías de unión en aleaciones de alta temperatura base Ni*

El uso extensivo de los materiales y sus aplicaciones a nivel industrial, tienen una relación directa con los procesos disponibles para unirlos. Las distintas metodologías que se utilizan para unir las aleaciones tienen como objetivo lograr uniones resistentes libres de defectos. Por sus características, tanto los intermetálicos como las superaleaciones, constituyen un grupo de materiales que presentan desafíos relacionados con sus procesos de unión. Esto impulsó en las últimas décadas el perfeccionamiento de las metodologías existentes y el desarrollo de nuevos procesos de unión.

Las tecnologías de unión pueden diferenciarse a grandes rasgos en dos grupos. Por un lado, se encuentran aquellas que generan una fase líquida que rellena la zona de unión y luego solidifica durante el enfriamiento. Por otro lado, se encuentran aquellas tecnologías en donde la unión ocurre por transformaciones únicamente en estado sólido. Dentro del primer grupo se encuentran la soldadura por fusión que es uno de los métodos más utilizados y aceptados para unir aleaciones base Ni. Esta metodología se basa en fundir el metal base y el metal de aporte (si aplica). La solidificación posterior de la zona afectada ocurre durante el enfriamiento continuo de la pileta de soldadura dando lugar a dos regiones principales que se identifican como la zona de fusión (ZF), en donde se observa una estructura colada, y una zona afectada por el calor (ZAC) que corresponde al metal base afectado por el ciclo térmico del proceso de soldadura. En algunas de sus variantes como el *brazing*, sólo se funde el metal de aporte que posee elementos depresores del punto de fusión. A pesar de que la soldadura por fusión es implementada usualmente para unir y reparar las aleaciones base Ni, la mayor problemática reside en la fisuración de la ZF y/o la ZAC (Donachie, 2002). Por ejemplo, cuando los intermetálicos estructurales del sistema Al-Ni se someten a un ciclo térmico de este tipo, las fisuras ocurren principalmente en la ZAC debido a la combinación de tensiones residuales y su baja ductilidad inherente (Lippold, 2009). La susceptibilidad a la fisuración en la ZAC está estrechamente relacionada con la composición química y puede disminuir mediante un dopado con elementos como Cr, B (Maguire, 1992) y Fe (David, 1996). Por otro lado, cuando se utiliza *brazing* la presencia de metal de aporte puro en la zona final de unión limita las temperaturas máximas a las que puede ser sometida la soldadura (Gale, 1999). En el caso de las superaleaciones, los daños en la unión surgen tanto en la etapa de soldadura como en los tratamientos térmicos posteriores. En la ZF los defectos ocurren debido a la segregación de elementos durante la etapa de solidificación, y en la ZAC como consecuencia de la simultaneidad de fenómenos que involucran el alivio de tensiones y el crecimiento de compuestos no deseados (Lippold, 2009; Andersson, 2014). La soldadura por *brazing* tiene la desventaja de que los elementos depresores del punto de fusión incorporados en el metal de aporte, participan en la formación de intermetálicos, durante la solidificación en la etapa de enfriamiento. La presencia de estas fases en la zona de unión disminuye drásticamente las propiedades mecánicas, y la resistencia a la oxidación y corrosión (Pouranvari, 2013). Los procesos como la soldadura por haz de electrones (del inglés, *electron beam welding*, EBW), permiten obtener uniones libres de fisuras en este grupo de materiales, pero bajo un rango muy acotado de velocidad de avance (David 1985; Caron, 2014).

Cuando no se requiere la presencia de una fase en estado líquido para lograr la unión, la soldadura se lleva a cabo en estado sólido. Esta metodología se conoce como soldadura en estado sólido (del inglés *Solid-State Welding*, SSW) o por difusión (del inglés *Diffusion Bonding*) y consiste en la unión de dos caras planas que se someten a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión del metal base y sin la adición de un metal de aporte. Para lograr un contacto íntimo entre las caras a unir es necesario aplicar una fuerza externa, por lo que las geometrías a unir son restringidas. Esta metodología evita los problemas de segregación que ocurren en la solidificación. Sin embargo, dado que los fenómenos de transporte de masa ocurren en estado sólido, el proceso requiere de tiempos prolongados y temperaturas altas, además de un control muy preciso de la presión aplicada para lograr una unión homogénea. Debido a que las caras a unir pueden presentar óxidos superficiales, las primeras etapas de la soldadura en estado sólido requieren la aplicación de una fuerza externa capaz de deformar plásticamente los sustratos y facilitar la fragmentación fina de los óxidos (Shirzadi, 1997). Este es un aspecto importante cuando se necesita unir materiales que tienden a formar óxidos estables como las aleaciones Al-Mg (Shirzadi, 2001) y las superaleaciones que contienen elementos que poseen una gran afinidad con el O (Shirzadi, 2004). Además, la presencia de impurezas en la superficie retrasa los procesos difusivos. Para evitar estos inconvenientes, se desarrollaron métodos previos que involucran la remoción de

las capas de óxidos superficiales cuando los sustratos son superaleaciones (Shirzadi, 2004). Como resultados se obtienen uniones con tiempos de procesamientos más cortos y propiedades prometedoras. Otros procesos involucran la modificación superficial de las superaleaciones y los intermetálicos estructurales mediante la deposición de capas cuya composición previene la formación de óxidos (Ramos, 2009).

El método de unión por fase líquida transitoria (del inglés, *Transient Liquid Phase Bonding*, TLPB) constituye una alternativa interesante a las metodologías mencionadas. Este proceso de unión fue patentado en 1972 por Paulonis y surgió a partir de los problemas que se presentaban en las soldaduras de las superaleaciones mediante la soldadura en estado sólido, el *brazing* y la soldadura por fusión (Paulonis, 1972). Es una metodología de unión que requiere la presencia de una fase líquida transitoria y la difusión de largo alcance en estado sólido.

3.3 *Transient Liquid Phase Bonding (TLPB)*

El principio físico de la metodología TLPB se basa en la interacción, bajo condiciones isotérmicas, de un sustrato y un metal de aporte en estado líquido cuyo punto de fusión es menor que el del metal base. De esta forma, el proceso de solidificación ocurre a temperatura constante lo que lo diferencia del *Brazing*. Uno de los primeros modelos de la unión por TLPB fue presentado por Tuah-Poku (1988) en el sistema binario Ag/Cu/Ag, quien estudió las distintas etapas que tienen lugar. Si se considera un sistema binario como el de la Figura 3.4, donde el metal de aporte tiene la composición eutéctica (C_E) y los sustratos o metales base son el componente A, la trayectoria teórica del proceso TLPB puede seguirse en una línea horizontal partiendo desde C_E y en dirección a la composición del sustrato a la temperatura de unión, T_B . En la misma figura, T_F es la temperatura de fusión de metal de aporte y T_S corresponde a la temperatura de fusión del sustrato o metal base. El proceso TLPB puede separarse en tres etapas principales: disolución del metal de aporte, solidificación y homogeneización, y para abordar cada una ellas, se realizan las siguientes hipótesis simplificadoras (Gale, 1999; Cook, 2011):

- ❖ La zona de unión tiene una temperatura uniforme en toda su extensión.
- ❖ Existe un equilibrio local en la intercara líquido-sólido que corresponde a las concentraciones de las curvas *liquidus* (C_L) y *solidus* (C_S) a la temperatura de unión.
- ❖ La velocidad de difusión de los metales en el líquido es infinita.
- ❖ La intercara de solidificación se mantiene plana.

La Figura 3.5 indica las condiciones iniciales entre el sustrato de composición C_A y el *gap* líquido del metal de aporte inmediatamente después de su fusión. Dado que $T_S > T_B > T_F$, para asegurar que el proceso ocurre bajo condiciones isotérmicas, la velocidad de calentamiento debe ser adecuada con el fin de evitar que las interacciones entre el metal de aporte y el sustrato comiencen antes de alcanzar la temperatura de unión deseada. En general, las aleaciones que se utilizan como metal de aporte son aquellas que presentan un punto de fusión bajo, como lo son algunas aleaciones de composición eutéctica o con contenidos de elementos depresores del punto de fusión que difunden a sitios intersticiales rápidamente como el B o P.

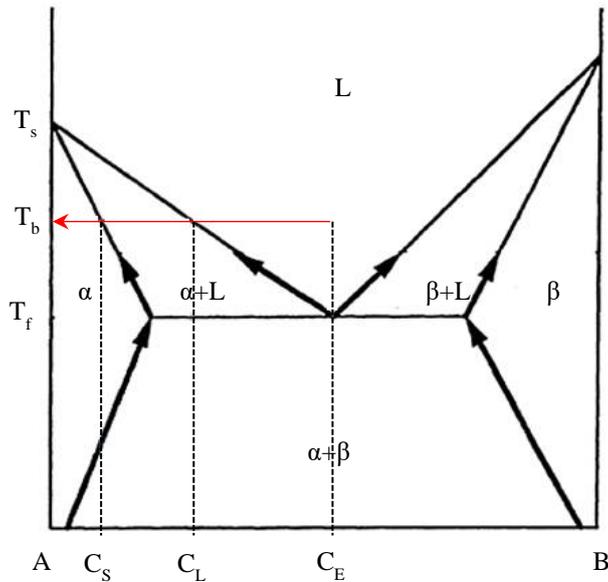


Figura 3.4. Trayectoria teórica del proceso TLPB.

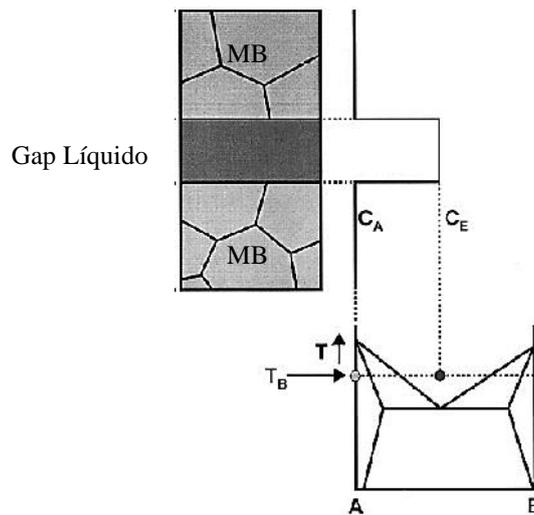


Figura 3.5. Estado inicial del proceso TLPB (Gale, 1999).

3.3.1. Disolución del metal base

La Figura 3.6 (a) ilustra la etapa de disolución del proceso TLPB. La generación de una fase líquida en la etapa de calentamiento y su interacción con el sustrato en estado sólido favorece la difusión de especies. Como consecuencia, el sustrato enriquece su composición con átomos de soluto B. Al exceder la composición de equilibrio C_s a la temperatura de unión, esa porción del sustrato se funde y provoca que la zona líquida se ensanche hasta lograr un *gap* máximo. En este punto, se alcanza el equilibrio local en la intercara líquido-sólido como se indica en la Figura 3.6 (a) y finaliza la etapa de disolución. El tiempo necesario para completar esta etapa del proceso es generalmente de unos pocos segundos.

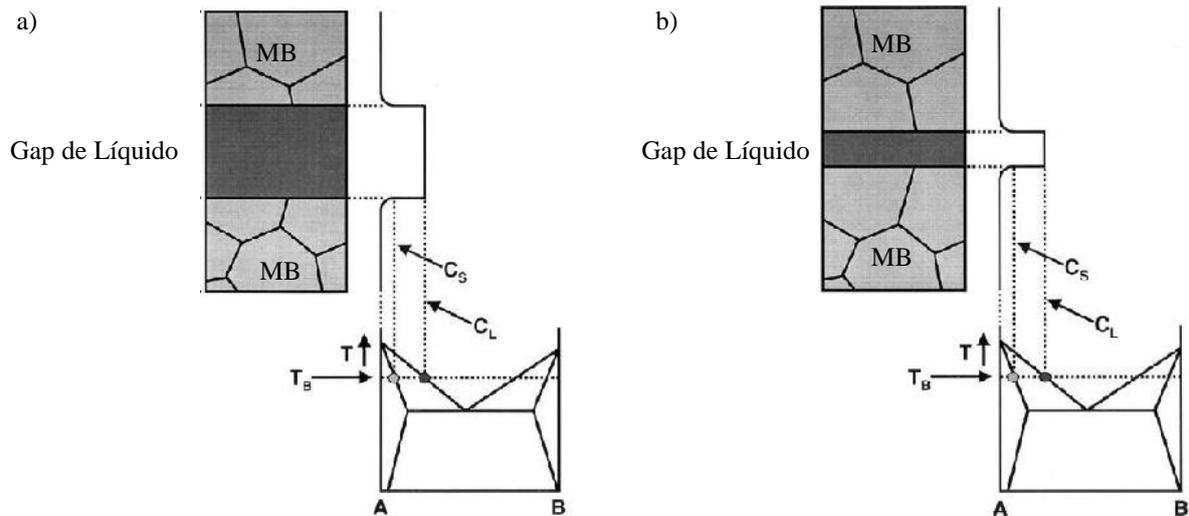


Figura 3.6. Proceso teórico TLPB (a) Etapa de disolución del sustrato y (b) etapa de solidificación (Gale, 1999).

3.3.2. Solidificación isotérmica

La solidificación ocurre debido a la difusión progresiva de los átomos B (especies depresoras del punto de fusión del metal de aporte) hacia el metal base. Durante toda esta etapa, las composiciones del líquido y el sólido se mantienen constantes en C_L y C_S , respectivamente, y el *gap* disminuye su espesor como se ilustra en la Figura 3.6 (b). Esto requiere que el movimiento de la intercara líquido-sólido cambie su dirección de avance. Esta etapa finaliza, cuando la brecha líquida desaparece y la zona de unión solidifica completamente. Debido a que en esta etapa se requiere una difusión de largo alcance de los átomos de B en el sustrato, el tiempo necesario para completar la solidificación es mayor con respecto al de la etapa de disolución. Sin embargo, la duración de esta etapa dependerá del coeficiente de difusión del soluto en el sustrato, de la forma del diagrama de fases del sistema y del espesor inicial del metal de aporte, por lo que puede variar de unos pocos minutos a varias horas. Debido a que se requiere que el líquido moje al sólido, los aspectos relacionados con la mojabilidad son factores que influyen en la etapa de solidificación (Gale, 2004). Una de las características más importantes de esta etapa, es la solidificación epitaxial que suele observarse en las uniones TLPB y permite obtener una microestructura como la del sustrato en la zona de unión (Gale, 2004).

3.3.3. Homogeneización

El objetivo de esta última etapa es homogeneizar la zona de unión y redistribuir el soluto en el sustrato. Puede llevarse a cabo a temperaturas diferentes que T_b , teniendo en cuenta las características del sistema bajo estudio. Idealmente es posible que la zona de unión se transforme totalmente en solución sólida de composición C como se observa en la Figura 3.7. Luego de la homogeneización, la concentración de B en la zona de unión debe ser menor que su solubilidad máxima en el sustrato a temperatura ambiente. De esta forma, se evitarán las transformaciones de fases no deseadas durante el enfriamiento.

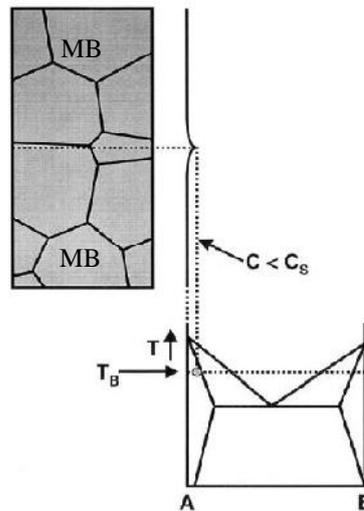


Figura 3.7. Etapa de homogeneización en el proceso teórico TLPB (Gale, 1999).

Cuando el diagrama de equilibrio contiene fases intermedias, por ejemplo fases intermetálicas, la zona de unión entre dos sustratos de composiciones A y B, puede estar constituida de numerosas regiones, como se ilustra en la Figura 3.8. Dependiendo de las características difusivas de las especies atómicas en cada una de las fases que conforman el diagrama, el proceso de homogeneización total puede resultar muy lento. Esta condición resulta benéfica cuando es de interés obtener fases que presentan un punto de fusión elevado, como la fase γ . La interrupción de la etapa de homogeneización permite detener los procesos difusivos y establecer la configuración de capas deseadas. Las similitudes que presenta la metodología TLPB con la soldadura en estado sólido, hacen factible utilizarla para estudiar los fenómenos de interdifusión y cinética, en donde dos muestras “infinitas” que poseen concentraciones distintas de las especies atómicas a estudiar, se colocan en contacto dando lugar a lo que se denomina una cupla de difusión (Kodentsov, 2001). De esta forma, se puede hacer un seguimiento de la formación y crecimiento de fases intermedias entre los dos sustratos terminales y obtener parámetros cinéticos y coeficientes de interdifusión, así como determinar los diagramas de equilibrio (Kodentsov, 2001).

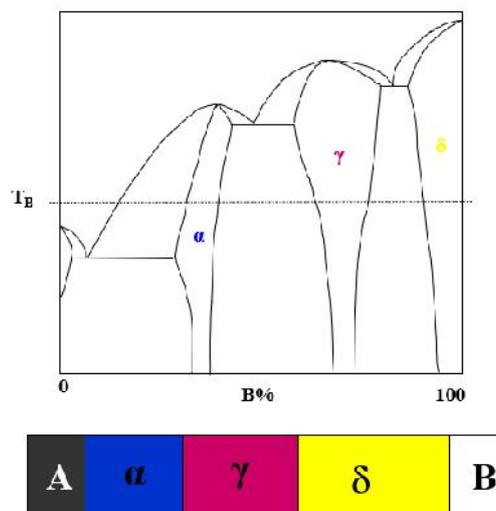


Figura 3.8. Cupla de difusión obtenida por TLPB.

TLPB es un proceso atractivo ya que presenta algunas ventajas sobre las metodologías de unión más convencionales mencionadas. El uso de metales de aportes en forma de láminas delgadas o *foils* permite reducir la zona fundida en comparación con la soldadura por fusión. Por otro lado, el líquido formado es capaz de llenar cavidades y fisuras pequeñas que son difíciles de reparar localizadamente mediante otras metodologías. Debido a que existe una fase líquida los procesos difusivos que promueven la solidificación se aceleran y pueden evitarse condiciones exigentes de presión y temperatura durante la fabricación. Como contrapartida, lograr una unión de características comparables con las del metal base, puede consumir tiempos muy prolongados, lo que conduce a un proceso anti-económico.

En las últimas décadas, la utilización de esta metodología de unión se expandió no sólo en el área de aleaciones metálicas, sino también al campo de los cerámicos y materiales compuestos (Cook, 2011).

3.4 Antecedentes del método TLPB en aleaciones base Ni destinadas al uso a temperatura elevada

Los primeros estudios de uniones por TLPB fueron realizados por Paulonis (1972) y Duvall (1974) utilizando una superaleación base Ni de denominación Udimet 700 y láminas de aporte de aproximadamente $76\ \mu\text{m}$ y composición en peso Ni-15Cr-15Co-5Mo-3B. El ciclo térmico total aplicado consistió en una primera etapa isotérmica de 1 h a 1170°C (2140°F) y posteriormente una etapa de homogenización de 24 h a la misma temperatura. Finalmente, toda la unión se sometió a un tratamiento térmico standard propio del sustrato de una duración de 24 h. La composición química medida luego del proceso de unión completo reveló una distribución uniforme a lo largo de la junta y el metal base. Además, las microestructuras desarrolladas no evidenciaron fases dañinas o defectos tales como porosidad. Las propiedades mecánicas de las uniones determinadas mediante ensayos de termofluencia a 871°C (1600°F) y 982°C (1800°F), resultaron comparables con las del metal base. Un segundo set de uniones fue realizado utilizando el mismo metal de aporte, pero una superaleación INCONEL 713C. En este caso, la microestructura no resultó homogénea entre la zona de unión y el sustrato, y sin embargo las propiedades mecánicas mostraron ser adecuadas en comparación con la resistencia mínima requerida por el metal base en un rango de 649°C (1200°F) a 871°C (1600°F). Gracias a estos primeros resultados, fue posible el uso a nivel industrial de la metodología TLPB en turbinas de aviones comerciales (Duvall, 1974). Investigaciones posteriores, ampliaron el estudio de las uniones por TLPB en distintas aleaciones base Ni en combinación con diversos metales de aporte. La Tabla 3.3 agrupa algunos de los sistemas estudiados en la unión por TLPB en estas aleaciones.

Con el uso de metales de aporte como el Cu, que posee una solubilidad total en Ni, se logran tiempos de solidificación de sólo 20 min pero las microestructuras resultantes forman una región muy heterogénea constituida por fases de distinta naturaleza como la fase martensítica, la fase σ , boruros, entre otras (Gale, 1999). El uso de Al como metal de aporte permite disminuir notablemente la temperatura de unión, debido a su punto de fusión relativamente bajo (660.3°C). Su gran afinidad con el Ni provoca la formación de las fases intermetálicas en la zona de unión que muestran una buena adherencia con el sustrato (López, 2002 b). La interrupción del proceso antes de alcanzar la homogeneización completa en el sistema Al-Ni, resulta extremadamente útil para desarrollar fases de alto punto de fusión. La formación de las fases AlNi y AlNi₃ a partir de la unión a baja temperatura, 720°C , permite el desarrollo de una junta que presenta ventajas para su uso en el área de la microelectrónica en donde se requiere la disipación de calor (López, 2002). Dado que las condiciones de unión ocurren a temperatura constante y bajo un gradiente de composición que abarca todo el diagrama binario, las fases se transforman progresivamente en fases con mayor contenido de Ni e intercaras planas como consecuencia de las transformaciones en estado sólido (Urrutia, 2014). La cinética de crecimiento

y los coeficientes de difusión de los intermetálicos del sistema Al-Ni son factibles de obtener mediante el análisis en soldaduras por TLPB (López, 2002b; Tumminello, 2012; Kwiecien, 2019).

Tabla 3.3. Reportes de aleaciones base Ni unidas por TLPB cronológicamente ordenadas.

Sustratos base Ni a unir	Metal de Aporte	Composición	Referencia
Inconel 713C	BNi-6	Ni-11P	Ikawa, 1979
NiAl/Ni	BNi-3	Ni-4.5Si-3.2B	Gale, 1999b
NiAl/Ni	Cu	Cu	Abdo, 1998
NiAl/MM247	Cu	Cu	
Ni-6.4Al	Ni-B	Ni-10B	Campbell, 2000
Haynes 282	MBF-80	Ni-15Cr-4B-0.06C	Ghoneim, 2001
Ni	Al	Al	López, 2002
Inconel 738	Nicrobraz 150 (NB 150)	Ni-15Cr-3.5B-0.03C	Ojo, 2004
Rene 80	...	Ni-7Cr-4.5Si-3.5B-3Fe-0.06C	Ekrami, 2007
Inconel 625	MBF- 20 o BNi-2	Ni-7Cr-4.5Si-3.2B-3Fe	Arafin, 2007
Inconel 718	MBF- 20 o BNi-2	Ni-7Cr-4.5Si-3.2B-3Fe	
GTD-111	MBF-30	Ni-4.5Si-3.2B	Pouranvari, 2008
Inconel 600	Nicrobraz 150 (NB 150)	Ni-15Cr-3.5B	Egbewande, 2008
Waspaloy	Nicrobraz 150 (NB 150)	Ni-15Cr-3.5B	Wikstrom, 2008
Ni	Al	Al	Tumminello, 2012
Ni	Al	Al	Urrutia, 2014
Inconel 718	MBF- 20 o BNi-2	Ni-7Cr-4.5Si-3.2B-3Fe	Cao, 2014
Inconel 718	BNi-9	Ni-15Cr-3.34B	Bai, 2017
Inconel 718	MBF- 20 o BNi-2	Ni-7Cr-4.5Si-3.2B-3Fe	Pouranvari, 2017
Ni	Al	Al	Kwiecien, 2019

Los metales de aportes más estudiados en la unión de superaleaciones son aleaciones base Ni cuyas temperaturas *liquidus* se encuentran por encima de la temperatura de homogeneización de las superaleaciones. Si bien las adiciones de P y B reducen la temperatura a la cual comienza la fase líquida, ambos elementos tienen una solubilidad baja en Ni lo que provoca su precipitación en forma de fases secundarias (Gale, 2004). Como se mencionó en el apartado 3.1.2.1, una de las superaleaciones base Ni más utilizadas es el IN718. Debido a la combinación de sus características microestructurales, mecánicas y químicas, se utiliza en secciones críticas de los sistemas de combustión aéreos, en las industrias petroquímicas, en plantas nucleares, etc. A lo largo de las últimas décadas se profundizó la investigación de su soldadura por TLPB, tanto en uniones símiles (Pouranvari, 2013; Pouranvari, 2014; Cao, 2014; Pouranvari, 2017; Tarai 2020), como disímiles (Kim, 2003; Arafin 2007; Shamsabadi, 2016; Bakhtiari, 2019; Salmaliyan, 2019; Ghahferokhi, 2020). El uso de la aleación BNi-2 arroja resultados recientes promisorios tanto en la unión de las superaleaciones en donde se consiguen zonas de unión homogéneas microestructuralmente luego de ciclos térmicos extensos (Pouranvari, 2017), como en intermetálicos estructurales (Yang, 2020).

3.5 Motivación y fundamentos de este trabajo

Los intermetálicos estructurales base Ni y las superaleaciones, conforman un grupo de materiales con propiedades atractivas para su uso estructural por su densidad, su estabilidad térmica, sus propiedades mecánicas a elevada temperatura, etc. No obstante, algunas dificultades en su procesamiento hacen que su uso no sea totalmente extendido. Las particularidades de las aleaciones base Ni destinadas al uso a elevada temperatura requieren de métodos de unión controlados para obtener juntas sanas. Las características de las soldaduras alcanzadas con distintos procesos de unión son dependientes del par sustrato/metal de aporte y de los parámetros de unión seleccionados tales como temperatura, tiempo, cantidad de metal aportado, entre otros.

Por otro lado, las geometrías a unir limitan la metodología de unión a seleccionar. El desarrollo de la metodología TLPB constituye un proceso relativamente nuevo que reúne algunas de las características de los métodos más convencionales como los son las soldaduras por fusión y la soldadura en estado sólido. Los resultados muestran que es prometedor para sistemas con diagramas de fases binarios sencillos, lo que impulsó su estudio en sistemas multifásicos cada vez más complejos. Los resultados evidencian que en sistemas multicomponentes como las superaleaciones, la secuencia de formación de fases puede resultar compleja. Los tiempos para alcanzar la homogeneización y obtener juntas con propiedades mecánicas apropiadas, resaltan la importancia de seleccionar parámetros adecuados. El uso de metales de aporte base Ni con contenidos de B revelan que es factible obtener regiones microestructuralmente sanas con la metodología TLPB luego de ciclos térmicos prolongados. Por otro lado, las similitudes con la soldadura en estado sólido, permite la obtención de parámetros cinéticos y el estudio de los diagramas de fases bajo condiciones que pueden considerarse cercanas al equilibrio.

Debido a que la información publicada con otros metales de aporte aún es limitada, la búsqueda constante de nuevas combinaciones y la inspección de distintos parámetros de soldadura, trae asociado que el proceso de optimización de las uniones requiera de una extensa etapa experimental previa. Uno de los desafíos involucra la utilización del proceso de unión TLPB para la producción de fases intermetálicas con aplicaciones estructurales que sirvan de refuerzo en la zona de unión. Es por ello, que este trabajo se enfocará en el análisis microestructural, cristalográfico y cinético y su relación con las características mecánicas de las soldaduras por TLPB utilizando sustratos de uso comercial y un metal de aporte de bajo costo como lo es el Al que interviene en la formación de precipitados coherentes. El trabajo será dividido en dos partes centrales. En una primera instancia se continuará con el trabajo previo comenzado por el grupo de investigación del Laboratorio de Caracterización de Materiales (LCM) perteneciente a IITCI CONICET-UNCo, y se hará foco en las particularidades microestructurales de las fases intermetálicas desarrolladas en las cuplas Ni/Al/Ni. Esto servirá de base para poder abordar la segunda sección, en donde el análisis se ampliará a aleaciones base Ni de uso comercial como lo es la superaleación IN718. Se fabricarán uniones IN718/Al/IN718 y se analizarán distintos parámetros de soldadura con el fin de establecer la combinación más conveniente de tiempo y temperatura. Además, se determinarán parámetros cinéticos para esclarecer los fenómenos microestructurales observados. El estudio de los mecanismos de transformación de fases que se producen en estas uniones TLPB aportará información de cinética y termodinámica básica. Los resultados permitirán inferir sobre la funcionalidad de las uniones bajo condiciones de servicio y retroalimentar el proceso de unión para mejorar la performance de la soldadura.

4.OBJETIVOS PARTICULARES

A continuación se detallan los objetivos específicos de la tesis.

a) Analizar la cristalografía de las fases en las cuplas binarias Ni / Al / Ni

Los estudios llevados a cabo en el grupo de trabajo revelaron algunas dudas entre el diagrama de equilibrio binario Ni-Al y las observaciones experimentales realizadas. Adicionalmente, se reportaron microestructuras martensíticas que podrían corresponder a una transformación fuera del equilibrio. Estas observaciones deben ser validadas, para lo que se requiere determinar la estructura cristalina y determinar la existencia de alguna transformación no predicha por el diagrama de equilibrio Ni-Al.

b) Fabricar cuplas INC718/Al/IN718 y realizar una caracterización microestructural

El proceso de fabricación de una junta por TLPB requiere la determinación de la influencia de distintos parámetros de manufactura (tiempo, temperatura, etc) sobre la evolución microestructural de la junta. Para evaluar las propiedades de la zona de unión es necesario estudiar la morfología con la que se desarrollan las capas presentes en el área de interconexión. Asimismo, cada capa o fase debe ser identificada en base a su composición química y su estructura cristalina para poder comprender las transformaciones de fases que ocurren en la soldadura. Este análisis nos dará una idea de la estabilidad térmica individual de cada fase y, por lo tanto, general de la unión.

c) Estudiar la cinética de crecimiento de las capas en la unión multicomponente IN718 / Al / IN718

El estudio de la cinética ayudará a establecer la velocidad y el mecanismo controlante de la transformación de las fases en función de la temperatura y del espesor original del material de aporte. Adicionalmente, permitirá determinar la secuencia de aparición de las mismas. Con la información recabada se podrán establecer parámetros críticos de tiempo y temperatura.

d) Determinar parámetros tecnológicos, estimar propiedades mecánicas en función de los parámetros de procesamiento en las uniones TLPB y analizar el comportamiento mecánico macroscópico de las juntas cuando se las somete a grandes deformaciones.

Para evaluar el comportamiento mecánico de la unión, es necesario analizar las propiedades mecánicas de cada fase presente en la zona de interconexión. Para ello, se utilizarán técnicas que permitan obtener las propiedades individuales de cada fase como el módulo de Young y la dureza. Para evaluar el comportamiento mecánico se realizarán ensayos de flexión que permitan estudiar la propagación del daño a través de la microestructura desarrollada en la zona de unión con el fin de relacionarlo con sus propiedades mecánicas y establecer las zonas críticas de falla.

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.1 Introducción

En este capítulo se describirán las metodologías utilizadas para cumplir con los objetivos planteados en la tesis. Como se mencionó en la introducción, la primera sección de este trabajo se enfocará en algunos aspectos del sistema binario Al-Ni. A pesar de ser un sistema bien conocido, es de interés profundizar el análisis de algunos aspectos de la fase AlNi obtenida en las cuplas Ni / Al / Ni fabricadas por TLPB que han sido abordados anteriormente por el grupo de trabajo. Para ello, se utilizarán técnicas de caracterización que permitan analizar localmente las características y propiedades de la fase, como por ejemplo su cristalografía (SEM-EBSD) y sus propiedades elásticas (nanoindentación). La segunda sección de la tesis se abocará al análisis de sistemas más complejos como los son las uniones IN718 / Al / IN718. Si bien la cantidad de aleantes conforman un sistema multicomponente, éste se encuentra estrechamente relacionado con el sistema binario Al-Ni que constituye la base de las superaleaciones. Las técnicas por utilizar se enfocarán en la identificación de las fases y la evolución microestructural a través de la determinación de parámetros cinéticos que permitan revelar los mecanismos involucrados en su crecimiento. Así como en el sistema binario, se pondrá especial atención en las características de la fase AlNi obtenida ahora en un entorno multicomponente. Para ello, se realizará un seguimiento de su parámetro de red a la temperatura de fabricación. Por último, con el fin de estudiar cualitativamente las características mecánicas de las fases desarrolladas en la unión, se realizarán ensayos mecánicos que permitan un análisis local y global de la zona de unión.

El esquema de la Figura 5.1 muestra un resumen secuencial de las técnicas utilizadas en este trabajo para las cuplas multicomponentes.

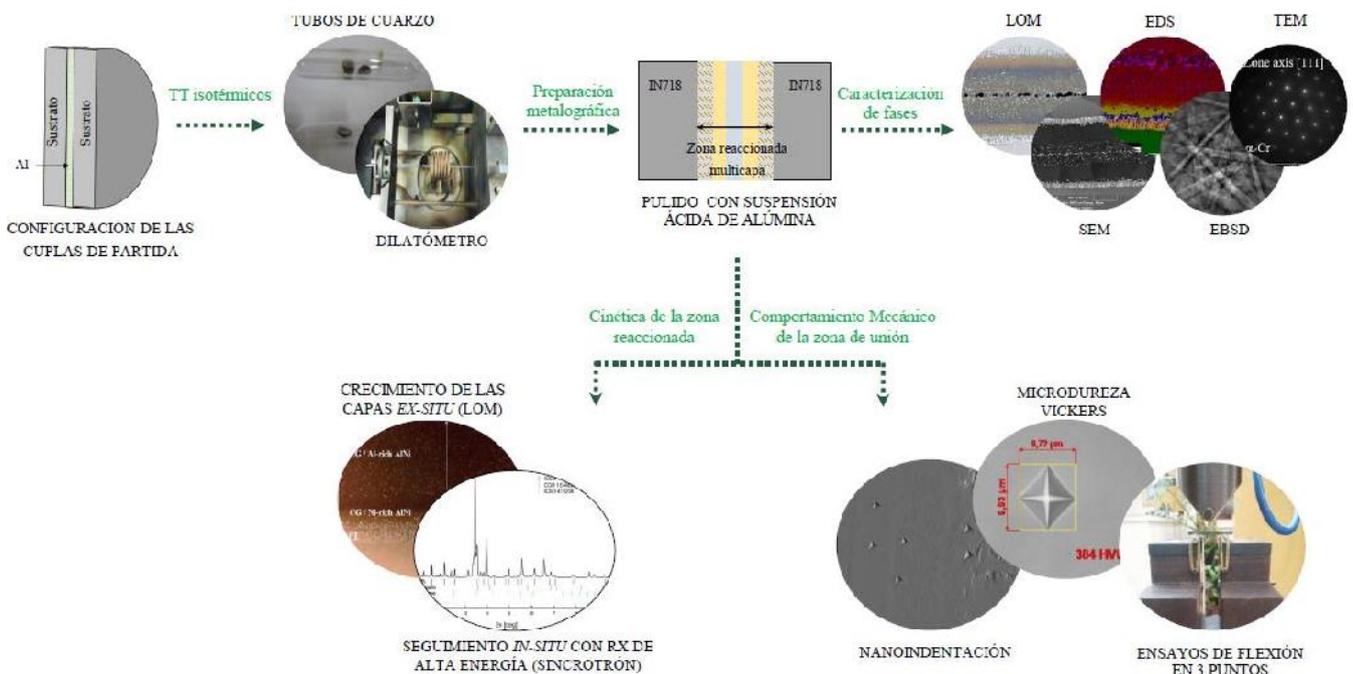


Figura 5.1. Esquema de actividades y técnicas utilizadas en la tesis.

5.2 Metal base y metal de aporte

El metal base (MB) utilizado para fabricar las uniones corresponde a la superaleación base Ni de denominación comercial IN718. El mismo fue provisto por la Universidad Tecnológica de Graz (TU-Graz) y la forma de suministro consiste en barras cilíndricas de aproximadamente 10 mm de diámetro y en platos de 130 mm de diámetro. Los primeros fueron entregados con un tratamiento térmico de solubilización (1010°C / 1 h) y un envejecimiento de una única etapa (788°C / 6 h), y los segundos con un tratamiento térmico de solubilización (1000°C / 1 h). El enfriamiento entre etapas se realizó al aire (AC). La composición química medida en este trabajo y la suministra por el proveedor *Special Metals* a la Universidad Tecnológica de Graz (TU-Graz), se muestran comparativamente en la Tabla 5.1. Como metal de aporte (MA) se utilizaron láminas de Al de alta pureza (99.9%) de distintos espesores (12-250 µm).

Tabla 5.1. Composición química del MB.

Composición [Wt.%]	Al	Ni	Cr	Fe	Nb	Mo	Ti	Co	C
Este trabajo ⁽¹⁾	0.4	52.5	18.5	17.9	5.3	3.8	1.0	0.2	-
TU-Graz ⁽²⁾	0.49	Bal.	19.32	17.50	5.20	2.99	0.95	0.15	0.02

(1) EDS

(2) *Special metals* (Hacksteiner, 2014)

5.3 Fabricación de las soldaduras TLPB

5.3.1. Configuración geométrica de las soldaduras

Las Figuras 5.2 (a) y (b) muestran la configuración tipo “sándwich” de las soldaduras antes y después del proceso de fabricación, respectivamente. El sustrato se seccionó en rodajas de 3-4 mm con una sierra metalográfica de alta precisión utilizando un disco diamantado. Las superficies de las caras en contacto con el MA se desbastaron con lija al agua de granulometría 600. Tanto el MB como el MA se limpiaron con acetona y posteriormente con alcohol para remover cualquier impureza externa. La configuración fue seleccionada con el fin de maximizar la superficie de interacción y facilitar la fabricación en el equipamiento disponible. La sujeción para evitar el movimiento fue realizada con alambres de termocuplas o de cobre colocados en forma de espira alrededor del conjunto.

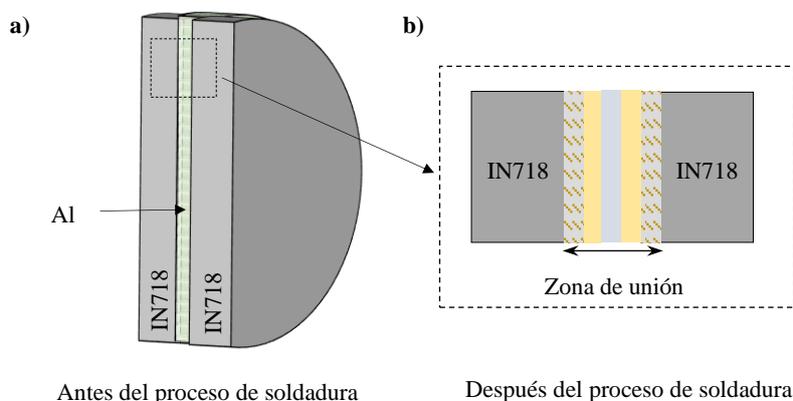


Figura 5.2. Configuración de la soldadura (a) antes del proceso de unión (b) luego del proceso de unión.

Una segunda configuración se fabricó utilizando únicamente un sustrato. La Figura 5.3 ilustra el esquema. Sobre el *foil* de aluminio se colocó un bloque de alúmina. El conjunto se sujetó con un cable de cobre colocado longitudinalmente alrededor en forma de espira.

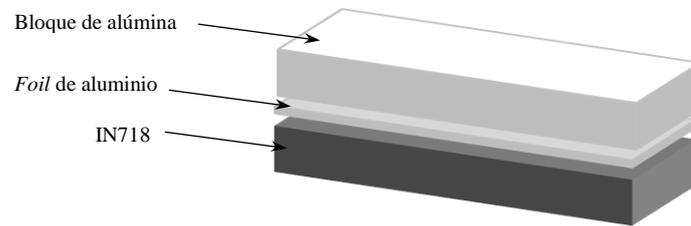


Figura 5.3. Configuración para la fabricación de recubrimientos por TLPB.

5.3.2. Tratamientos térmicos

El proceso de fabricación de las soldaduras se realizó con dos equipamientos. Por un lado, se utilizaron hornos disponibles en el LCM. En este caso, las cuplas se encapsularon en tubos de cuarzo con gas inerte (Ar) en su interior con el fin de obtener una atmósfera controlada como se ilustra en la Figura. 5.4 (a). En este caso, la configuración fue sujeta con un alambre o con un clip metálico para evitar movimientos durante la colocación dentro del horno, pero sin ejercer presión externa. Por otro lado, se utilizó el horno por inducción con cámara de atmósfera controlada (Ar) de un dilatómetro como el mostrado en la Figura 5.4 (b) disponible en el instituto IMAT de la Universidad Tecnológica de Graz.

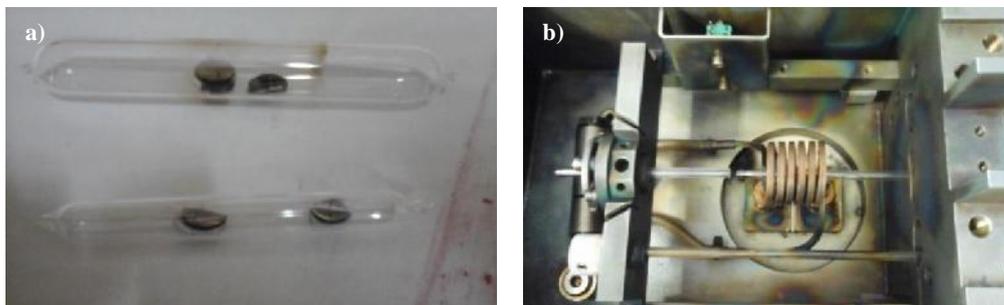


Figura 5.4. Equipamiento utilizado en la fabricación de las soldaduras (a) cápsulas de atmósfera inerte (b) horno del dilatómetro Bähr.

El proceso de fabricación de las soldaduras consistió en 3 etapas: calentamiento, tratamiento isotérmico y enfriamiento. Las temperaturas y los tiempos del set de las soldaduras realizadas individualmente se resumen en la grilla de la Tabla 5.2. Para garantizar la fusión completa de la lámina de Al, la temperatura mínima de tratamiento isotérmico fue fijada en 700°C, teniendo en cuenta la temperatura de fusión del Al puro de 660.2 °C. Con el objetivo de acelerar los procesos difusivos y efectuar un estudio exploratorio exhaustivo se cubrió un rango de temperatura de tratamiento isotérmico hasta 1000°C. El avance del proceso de unión fue monitoreado mediante inspecciones metalográficas realizadas luego de distintos tiempos de tratamiento isotérmico, comenzando por 1 min, para realizar un seguimiento de todas las etapas que involucra el proceso de unión TLPB. Cabe aclarar que los tiempos indicados en la Tabla 5.2 corresponden a la etapa isotérmica sin considerar las etapas de calentamiento y enfriamiento. Las velocidades de calentamiento en el horno y el dilatómetro fueron de 20 y 0.3 °C/s, respectivamente. La velocidad seteada para el enfriamiento en las muestras fabricada en el dilatómetro fue de 10°C/s, mientras que las fabricadas en el horno fueron enfriadas en agua.

Tabla 5.2. Tiempos y temperaturas del proceso de fabricación de las soldaduras independientes.

T_b [°C]	t [min]							
	1	10	20	40	60	120	240	1440
700	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
800	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
850	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
900	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1000	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓*

✓* fabricada en horno

✓ fabricada en dilatómetro con *foils* de 70-120 μm .

✓ fabricada en dilatómetro con interrupción del TT por dificultades relacionada con el equipamiento.

Un segundo set de soldaduras se fabricó en horno para la evaluación de la cinética de crecimiento como se resume en la Tabla 5.3. En este caso, en una muestra fabricada a una temperatura determinada el tiempo total de tratamiento isotérmico es la suma de tratamientos isotérmicos sucesivos interrumpidos mediante enfriamientos al agua. Esto se realizó con el propósito de detener los procesos difusivos y “congelar” las fases y microestructuras desarrolladas a la temperatura de unión. Para el estudio de la cinética el espesor del *foil* de Al fue de 250 μm con el fin de promover capas de espesores mayores y facilitar su medición minimizando el error.

Tabla 5.3. Temperaturas y tiempos de las soldaduras fabricadas para el estudio de la cinética de crecimiento.

T_b [°C]	t [min]
800	45-2105
900	15-14120
1000	15-2145

5.4 Preparación metalográfica

Luego de la fabricación, la cara transversal de las soldaduras (Figura 5.2 (b)) se desbastó con lijas al agua de granulometría 80 a 2500 en pulidoras automáticas y semiautomáticas. Las muestras sometidas al proceso automático se pulieron con suspensión de diamante de 3 y 1 μm , y en una última etapa con suspensión coloidal de sílice (OP-S) de 0.04 μm con una carga aplicada fue de 5 N. En las muestras pulidas mediante un proceso semiautomático, la última etapa de pulido se llevó a cabo con pasta de diamante de 0.25 μm .

En las muestras destinadas al análisis con EDS (del inglés, *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS) y EBSD (del inglés, *Electron Backscatter Diffraction*, EBSD), la etapa final de pulido se realizó en una pulidora vibratoria durante períodos de hasta 12 h utilizando una suspensión ácida (pH 3-3.5) de alúmina de 0.02 μm .

5.5 Técnicas de caracterización

5.5.1. Microscopía

La observación de las microestructuras se realizó utilizando microscopía óptica LOM (del inglés *Light Optical Microscope*, LOM), electrónica de barrido SEM (del inglés, *Scanning Electron Microscope*, SEM) y de transmisión TEM (del inglés, *Transmission Electron Microscope*, TEM). Todos los microscopios utilizados se listan en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Microscopios ópticos y electrónicos utilizados.

Microscopios	Marcas	Detectores
LOM	Olympus PMG 3 / LEICA DMI 3000M / ZEISS Axio Observer Inverted	-
SEM	TESCAN Field Emission	SE, BSE, EDS, EBSD
TEM	FEI Tecnai F20	EDS

La composición química de las muestras fue examinada en los microscopios SEM y TEM utilizando detectores EDS. En ambos casos, los resultados obtenidos fueron de carácter semi-cuantitativo.

5.5.1.1. *Microscopía óptica*

La microscopía óptica fue utilizada especialmente en la medición de espesor de las capas, explotando el contraste en la coloración de las mismas de acuerdo a su composición química. Cabe destacar que las muestras no fueron atacadas con reactivos químicos (*etching*), sino que el contraste se obtuvo luego del proceso de pulido con las distintas suspensiones mencionadas.

5.5.1.2. *Microscopía electrónica de barrido: Identificación preliminar de fases mediante EDS-EBSD*

El uso del EBSD como técnica de caracterización permite obtener información sobre la orientación de los granos individuales, la textura, la estructura cristalina, etc. Los patrones observados mediante EBSD son el resultado de la interacción de un haz estacionario de electrones de energía alta con un volumen pequeño de un material cristalino. Cuando los electrones que conforman el haz difractan con los planos cristalinos de la muestra, se generan conos que al intersecar una pantalla plana de fósforo se visualizan como un arreglo 2D de bandas o patrón, como se ilustra en la Figura 5.5. La configuración de la muestra requiere que la misma este rotada un ángulo de 60 a 80° para mejorar la calidad del patrón (Wilkison, 2012) y que su superficie sea perfectamente plana. Ese patrón de bandas es lo que se conoce comúnmente como patrón de Kikuchi (Schwarzer, 2009) y está definido por los parámetros de red del cristal interceptado por el haz y su orientación en el espacio, la diferencia de potencial y la distancia muestra-detector. El análisis de las bandas permite obtener información sobre la estructura cristalina del volumen de interacción. Por ejemplo, el ancho de las bandas está relacionado con la distancia interplanar mediante la Ley de Bragg. La indexación de un patrón de Kikuchi obtenido experimentalmente está basada en comparar el ancho de las bandas y en ángulo entre las mismas con valores teóricos que generalmente se encuentran en las bases de datos (Schwarzer, 2009). Una “medida” de cuan aceptable o correcta es la indexación está relacionada con el número de bandas que se seleccionan para ser indexadas y las que efectivamente son indexadas. Un índice estadístico comúnmente utilizado para evaluar la indexación es el índice de confianza (del inglés, *Confidence Index*, CI).

Dado que los patrones de difracción de las fases cúbicas pueden resultar similares, el estudio aislado de los patrones de Kikuchi puede conducir a resultados erróneos. Es por ello, que resulta imprescindible contar con información sobre la composición química de las fases y su morfología para lograr una identificación confiable. En los últimos años, se han desarrollado softwares comerciales que permiten la colección en simultáneo de la composición química y los patrones de difracción. Esto constituye una herramienta poderosa de análisis para sortear las dificultades que surgen al distinguir fases de igual estructura cristalina. Sin embargo, pueden surgir resultados erróneos en el reconocimiento automático realizado por los softwares cuando se presentan fases de distinta cristalografía, pero de composiciones similares. Dado que el análisis de la muestra requiere una inclinación pronunciada, la información colectada proviene de un volumen de interacción cuya resolución espacial en la dirección del haz es inferior a la resolución lateral, como se ilustra en la Figura 5.6. Estas características son de vital importancia a la hora de analizar partículas de tamaños similares a la resolución espacial del EBSD.

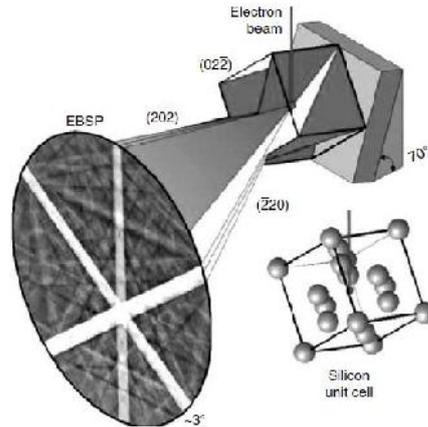


Figura 5.5. Esquema de las bandas de Kikuchi a partir de la interacción de un haz de electrones con una muestra cristalina (Maitland, 2007).

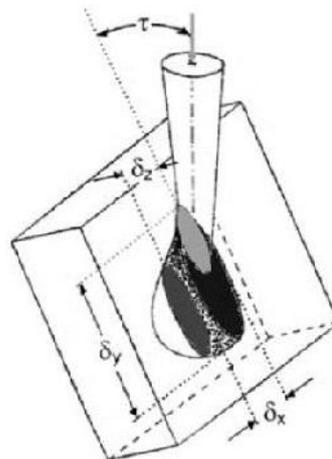


Figura 5.6. Volumen de interacción y resolución espacial con EBSD (Schwarzer, 2009).

El EBSD posee algunas ventajas en el análisis de muestras multifásicas frente a otras, como TEM o XRD. En primer lugar, es posible mapear zonas relativamente grandes con una preparación de la superficie relativamente sencilla en comparación, por ejemplo, con la microscopía de transmisión. Por otro lado, debido a que la técnica es utilizada con un SEM, la combinación con las imágenes y los mapas facilita saber exactamente de qué región proviene la información colectada, por ejemplo, de qué grano en particular. En muestras policristalinas multifásicas resulta más sencillo cuantificar fases a partir de un mapa que revela la morfología y distribución de granos de la muestra, que refinar un espectro de difracción de rayos-X.

A partir de los softwares comerciales, es posible generar algunas figuras, mapas o imágenes como lo son la imagen de calidad (del inglés, *Image Quality*, IQ), la figura de polos inversa (del inglés, *Inverse Pole Figure*, IPF), el mapa de fases, entre otros. Se describirán brevemente aquellos que serán mencionadas de forma recurrente en los capítulos posteriores.

La imagen IQ es una representación en escala de grises del área analizada y está relacionada con la calidad del patrón de difracción en cada punto. Las zonas que tienden al gris oscuro representan regiones en donde la calidad del patrón es baja. Por ejemplo, cuando el orden cristalino se encuentra alterado como ocurre en los bordes de grano o en granos deformados, la imagen de calidad se oscurece en esas zonas. La presencia de superficies de muestra con morfologías no planas también afecta la calidad de la difracción ya que altera la

inclinación ideal de difracción de la muestra (generalmente de 70°), provocando que en esos puntos la imagen de calidad sea más oscura. Es decir, que independientemente de si el patrón se encuentra indexado o no, observando la figura IQ podemos inferir sobre su calidad en un punto determinado.

La figura de polos inversa revela las direcciones de los cristales que están alineados con una dirección determinada de la muestra. Es decir, que es posible seleccionar una dirección de interés y ver los planos cuyas normales son paralelas a esa dirección. En este trabajo, las figuras IPF fueron referidos al eje normal de la superficie de la muestra. La Figura 5.7 ejemplifica la orientación de una celda hexagonal correspondiente a los puntos de una figura de polos inversa. En este trabajo las figuras IPF fueron utilizadas para obtener una visión de las orientaciones en la zona de unión.

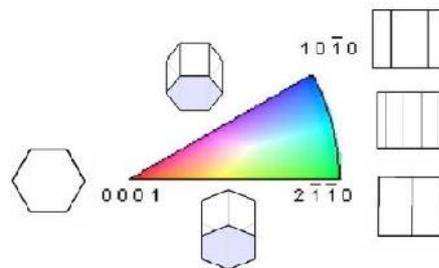


Figura 5.7. Orientación de una celda hexagonal para los puntos de la figura de polos inversa (Vera, 2017).

El mapa de fases puede obtenerse una vez que todas las fases fueron indexadas y permite visualizar la proporción de cada una de ellas, su distribución y morfología en la zona de unión.

En este trabajo se realizaron colecciones simultáneas de composición química y de la estructura cristalina de las fases en el SEM utilizando las bondades de los detectores EDS y EBSD. Posteriormente, las fases fueron identificadas mediante un análisis exhaustivo de la composición química. Para la construcción de los mapas, las fases determinadas fueron incorporadas manualmente a la base de datos disponible. Los datos fueron procesados con el software TSL OIM Analysis 8.0 que permite analizar y re-indexar los patrones luego del proceso de colección. En el proceso se analizaron al menos 3 granos individuales de cada una de las fases y los resultados se evaluaron en base al CI. Cabe destacar que las figuras IPF y los mapas presentados en el trabajo, fueron sometidos previamente a rutinas de limpieza cuidadosas en donde el porcentaje de puntos modificados fue menor al 10%.

5.5.1.3. Identificación de fases mediante microscopía electrónica de transmisión

La microscopía de transmisión permitió obtener los valores de los parámetros de red de las fases determinadas previamente con EBSD a partir del análisis de los patrones de difracción de área selecta. Para ello, se obtuvo la lamela utilizando un FIB (del inglés, *Focused Ion Beam*, FIB) acoplado a un SEM Tescan Lyra 3 XMU. Posteriormente se la analizó utilizando el TEM listado en la Tabla 5.4 operado a 200 kV y equipado con un cañón de emisión de campo con una resolución espacial de 1 nm y un detector EDAX Apollo EDS acoplado.

5.5.1.4. Difracción de rayos X de energía alta: Luz Sincrotrón

El experimento *in-situ* consistió en irradiar la zona de unión con luz sincrotrón en el *Deutsches Elektronen-Synchrotron* (DESY) mientras se le realizaba un tratamiento isotérmico a 1000°C durante 120 min. Para realizar un seguimiento de las fases a la temperatura de fabricación, se estudiaron los espectros colectados en la etapa de calentamiento, la etapa de tratamiento isotérmico y la etapa de enfriamiento. El tamaño del haz utilizado, la energía y la longitud de onda (λ) fueron $1.0 \times 0.1 \text{ mm}^2$, 100 kV y 0.124 \AA , respectivamente. El

tiempo de adquisición fue de 1 *s/frame* y el detector usado fue un Perkin Elmer XRD 1621. La distancia detector-muestra fue de 1570 mm aproximadamente.

5.6 Propiedades mecánicas

5.6.1. Ensayos de microdureza Vickers

Los ensayos de microdureza Vickers se realizaron empleando un microdurómetro de la marca Wolpert con carga variable. Dependiendo del espesor de las capas desarrolladas en la zona de unión, se seleccionaron distintas cargas desde 0.025 a 0.05 kgf. Los valores reportados corresponden a un promedio de 5 mediciones.

5.6.2. Ensayos de Nanoindentación instrumentada

Las mediciones de dureza instrumentada se llevaron a cabo con el objetivo de inferir el módulo de elasticidad de las capas individuales. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente en un equipo Triboindenter Hystrion con una punta de diamante Berkovich, una carga máxima de 9 mN y una distancia entre improntas consecutivas de 5 o 10 μm . Una función trapezoidal básica QS fue seleccionada como función de carga. El ensayo fue realizado bajo la norma ISO 14577-1.

5.6.3. Ensayos de flexión en tres puntos.

El ensayo de flexión en tres puntos fue realizado con el fin de examinar el comportamiento de las capas ante grandes deformaciones y el proceso de daño. Para ello, se utilizó una máquina EMIC con capacidad de carga máxima de 200 kN. El esquema de la probeta se muestra en la Figura 5.8, sus dimensiones en la Tabla 5.5 y la configuración del ensayo se reproduce en la Figura. 5.9. El rodillo superior utilizado posee un diámetro de 6 mm mientras que los rodillos inferiores poseen un diámetro de 3 mm.

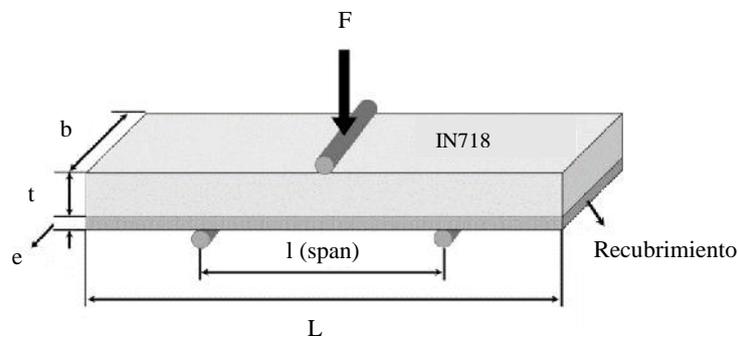


Figura 5.8. Esquema de la probeta para el ensayo de flexión en tres puntos.

Tabla 5.5. Dimensiones aproximadas de las probetas del ensayo de flexión en 3 puntos.

b [mm]	l [mm]	e [μm]	h= t+e [mm]
9	15	65	2



Figura 5.9. Configuración del ensayo de flexión en 3 puntos.

6. ESTUDIO DE LA FASE AlNi EN CUPLAS BINARIAS Ni / Al / Ni

6.1 Introducción y objetivos del capítulo

6.1.1. Desdoble de la fase AlNi

Como se mencionó en el Capítulo III, la fase AlNi existe en un amplio rango de composición química y sus propiedades varían según la misma. Su estructura cristalina corresponde a una celda primitiva del tipo CsCl (o B2) que puede describirse como dos sub-redes cúbicas simples o como una celda centrada en el cuerpo (ver sección 3.1.1.1). Cuando el intermetálico se desarrolla bajo condiciones isotérmicas en un entorno en donde existe un gradiente de composición que comprende sus lados ricos en Al y ricos en Ni, presenta algunas particularidades microestructurales. Experimentalmente, se observa que la fase se particiona o desdoble en dos capas bien definidas, una capa rica en Al y una capa rica en Ni, cuya intercara corresponde a la composición equiatómica (50-50%). Este comportamiento se observa claramente en cuplas binarias de difusión (Paul, 2004) y en uniones fabricadas por TLPB (Urrutia, 2014). Las explicaciones en torno al desdoble (*split*) se atribuyen principalmente a las características difusionales de la fase (Paul, 2004). Las investigaciones realizadas en cuplas de difusión (Paul, 2004; Kodentsov, 2017) postulan que el *split* está relacionado con la disminución de la difusión en la intercara que divide las dos capas, en donde se genera un gradiente de composición abrupto entre los lados ricos en Al y ricos en Ni. Esto se debe a que en la composición estequiométrica el intermetálico se encuentra en el estado de mayor orden. Es decir, virtualmente los átomos de Ni ocupan todas las posiciones (0,0,0) de las esquinas y los átomos de Al todas las posiciones centradas en el cuerpo (1/2,1/2,1/2) (Talas, 2018). Cuando la composición se aparta de la proporción equiatómica hacia composiciones ricas en Al, se crea una cantidad apreciable de vacancias estructurales en la sub-red de los átomos de Ni y constituyen el defecto dominante en estas composiciones. En la región que comprende composiciones ricas en Ni, el principal defecto es el anti-sitio, es decir átomos de Ni ocupan las posiciones en la sub-red del Al (Kodentsov, 2017). El tipo de defecto predominante en cada una de las regiones del intermetálico tiene una gran influencia en el transporte de masa dentro de la fase. Si bien las observaciones experimentales han sido abordadas desde aspectos difusionales, no se ha dado una explicación clara que esclarezca las observaciones microestructurales relacionadas con la partición química que experimenta la fase. Es importante destacar que dado que la partición química se observa cuando existe un gradiente químico en la concentración de Al y Ni, no es posible realizar un seguimiento a partir de muestras discretas cuya composición química es homogénea. En este sentido, las uniones fabricadas por TLPB son análogas a las cuplas de difusión. Debido a la presencia de un gradiente de composición continuo en cuplas de Ni / Al / Ni es posible estudiar las transformaciones que ocurren bajo condiciones isotérmicas en todo el diagrama binario.

Teniendo en cuenta que el desdoble no se considera en el campo monofásico reportado en el diagrama de equilibrio del sistema Al-Ni (Figura 3.1), es fundamental conocer las transformaciones que ocurren en su rango de existencia química para poder predecir su comportamiento bajo condiciones de elevada temperatura.

6.1.2. Transformación Martensítica de la fase AlNi

Además de las características de la fase en torno a la composición estequiométrica, la porción rica en Ni de la fase AlNi sufre una transformación martensítica de características termoestables en rangos de composición acotados y bajo ciclos térmicos que involucran enfriamientos rápidos (Au, 1972). Esto ocurre mediante un mecanismo no difusivo que causa la distorsión de la celda B2 en una celda de estructura tetragonal centrada en el cuerpo, L1₀. La morfología y la cristalografía de la transformación se estudió en detalle en muestras discretas de composición homogénea (Chakravorty, 1976; Moskovic, 1977). Este tipo de transformaciones se observa también en las uniones binarias obtenidas por TLPB (Urrutia, 2014; Zhang, 2019)

y en los recubrimientos aplicados a las superaleaciones (Gong, 2016), en donde a diferencia de muestras homogéneas, la martensita se desarrolla en una capa delimitada y en coexistencia con el desdoble de la fase AlNi.

6.1.3. Objetivos del capítulo

El objetivo de este capítulo es investigar la fase AlNi binaria obtenida mediante el método TLPB, enfocándose en el estudio del *split* y en la caracterización de la martensita. Los interrogantes a contestar se centran en determinar las estructuras cristalinas de la región que comprende la fase AlNi, la presencia de límites microestructurales dentro de la fase, la relación de orientación entre las capas y sus propiedades. El estudio se abordará desde dos escalas de análisis diferentes como los son la cristalográfica y la microestructural, con el fin de inferir acerca de los fenómenos experimentales observados. Para ello, se hará uso de las técnicas de microscopía óptica y electrónica de barrido y de la nanoindentación instrumentada. Para analizar los aspectos cristalinos de las fases se utilizarán las bondades del detector de EBSD que constituye una herramienta poderosa que permite un análisis integral a nivel microestructural y cristalográfico.

Cabe mencionar que este capítulo es la continuación de trabajos anteriores realizados en el grupo de investigación en que se desempeña esta tesista, y está basado en algunos resultados obtenidos en tesis previas lideradas por la directora del presente trabajo, la Dra. Sommadossi.

6.2 Metodología experimental

Se analizaron cuplas de reacción/difusión obtenidas a partir de la metodología TLPB a 1170°C y 15.25 h, utilizando *foils* de Al como metal de aporte y sustratos de Ni, ambos policristalinos de alta pureza (4N8). La Figura 6.1 (a) y (b) muestra el esquema de la configuración tipo sándwich de las uniones antes de someterlas al proceso de unión y la formación de IPS en la zona de interconexión luego del proceso de unión, respectivamente. Luego de la etapa isotérmica, la muestra fue templada en agua con el fin de retener la microestructura desarrollada a elevada temperatura.

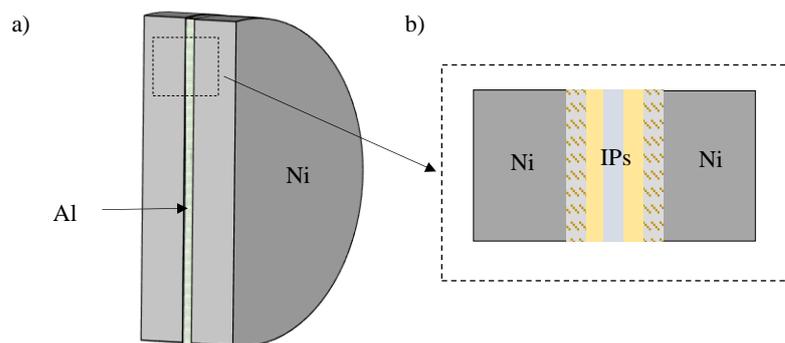


Figura 6.1. Configuración de la muestra (a) antes del proceso de unión y (b) la formación de capas luego del proceso de unión.

La preparación metalográfica se realizó según los lineamientos descritos en el Capítulo V. La observación de las uniones se realizó por LOM y SEM en secciones transversales, como se muestra en la Figura 6.1. Debido a que la zona de unión es simétrica, el análisis se llevó a cabo en una mitad. Las mediciones de composición química y el análisis cristalográfico se realizaron en el SEM utilizando los detectores EDAX-EDS y EDAX-EBSD, respectivamente. La distancia de trabajo utilizada fue de 17-19 mm y un voltaje entre 15 a 20 kV. Con el fin de observar las intercaras entre las distintas capas de la zona de interconexión y obtener

una representación más fidedigna de la morfología de las fases, se utilizaron pasos de hasta 80 nm en los escaneos. Los resultados fueron analizados con el software TSL OIM Analysis 8.0, a cuya licencia se accedió a través de la Universidad Tecnológica de Graz. Todos los mapas y figuras extraídos del análisis de EBSD fueron referidos al eje normal a la superficie de la muestra. Las mediciones de dureza instrumentada se llevaron a cabo bajo la norma ISO 14577-1. Los valores de módulo de elasticidad (E) de las distintas capas se obtuvieron utilizando el método Oliver-Pharr mediante la Ec. 6.1 (Oliver, 1992), en donde E_r , E_i y ν_i representan el módulo de elasticidad reducido del material obtenido del ensayo, el módulo de elasticidad y el módulo de Poisson del indentador de diamante, respectivamente.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (6.1)$$

6.3 Resultados

6.3.1. "Split" de la fase AlNi

La zona de unión o interconexión de la cupla Ni / Al / Ni forma un arreglo de capas múltiples cuyo espesor y naturaleza depende de la temperatura y del tiempo. La descripción de las capas, la secuencia de nucleación, la cinética de crecimiento y la microdureza fueron estudiadas anteriormente por el grupo de trabajo (Tumminello, 2012; Urrutia, 2014; Urrutia, 2015). En estos trabajos previos, cada una de las capas fue nombrada y asociada con las fases presentes en el diagrama binario Al-Ni de acuerdo con su composición química y según su patrón de difracción, cuando fue posible (Urrutia, 2015).

La micrografía de la Figura 6.2 muestra la mitad de la zona de unión en donde es posible distinguir 4 capas luego de 15.25 h de tratamiento isotérmico a 1170°C. Las mismas fueron nombradas como: L₃ (AlNi rico en Al), L_{4S} (AlNi rico en Ni), L_{4M} (martensita en la región AlNi rico en Ni) y L₅ (Ni₃Al). La Figura 6.3 muestra el perfil de composición a lo largo de las capas L₃, L_{4S} y L_{4M}, superpuesto a una micrografía óptica. De acuerdo a la variación de la composición, se observa que la partición química de la fase AlNi ocurre aproximadamente en la relación equiatómica de Al y Ni, en donde se distingue un cambio abrupto en la coloración de las capas desde azul para composiciones ricas en Al, a naranja para composiciones ricas en Ni. Los valores de composición química a lo largo de las capas L₃ (45-50 at.% Ni) y L_{4S} (50-60 at.% Ni) y las tonalidades de las micrografías son comparables con los resultados publicados por Paul (2004) en la fase AlNi obtenida a partir de cuplas de difusión (Ni_{41.7}Al_{58.3}/Ni_{72.24}Al_{27.76}) a 1000°C, en donde la composición química se obtiene por medio de la técnica de microanálisis por sonda de electrones (del inglés, *Electron Probe Microanalysis*, EPMA) (Paul, 2004). La presencia del *split* también fue observada recientemente por Zhang (2019) en cuplas de difusión líquido-sólido Ni / Al sometidas a ciclos isotérmicos a 1373 K. En concordancia con el presente trabajo, la composición reportada en la línea de desdoble mediante la técnica cuantitativa EMPA-WDS fue de 50-50 at% aproximadamente. Esto indica que la presencia del *split* ocurre bajo diversas condiciones de temperatura y procesamiento, siempre en la composición equiatómica de la fase AlNi. Cabe destacar que de la comparación con los autores referenciados, la técnica semi-cuantitativa utilizada en este trabajo resulta adecuada para evaluar las composiciones del sistema binario de manera confiable. La porosidad observada en las dos micrografías en las cercanías del Ni, se debe al efecto Kirkendall reportado en distintos sistemas como consecuencia de los procesos de interdifusión (Nakamura, 2003; Paul, 2004; Zhang, 2019).

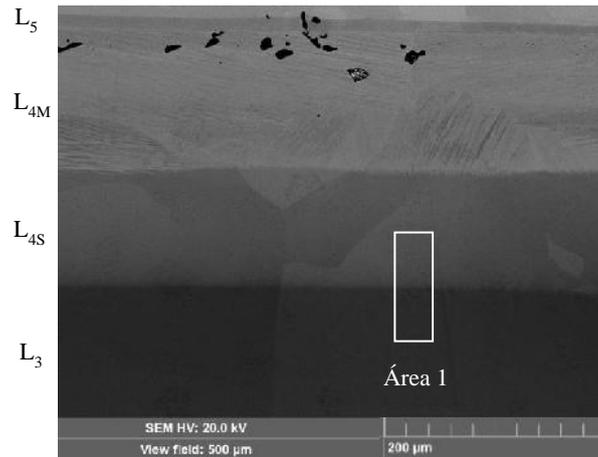


Figura 6.2. Mitad de la zona de unión de la cupla procesada a 1170°C y 15.25 h.

Es importante notar que el desdoble de la fase AlNi parece ocurrir dentro de granos individuales como se observa en la micrografía óptica presentada en la Figura 6.3. Para verificar la presencia o no de un borde microestructural en la línea del *split*, se realizó un escaneo mediante EBSD en el área 1 indicada en la Figura 6.2. La Figura 6.4 (a) muestra el mapa IQ y la Figura 6.4 (b) las distribuciones de Al, Ni y los patrones de Kikuchi colectados de cada una de las zonas indicadas con flechas.

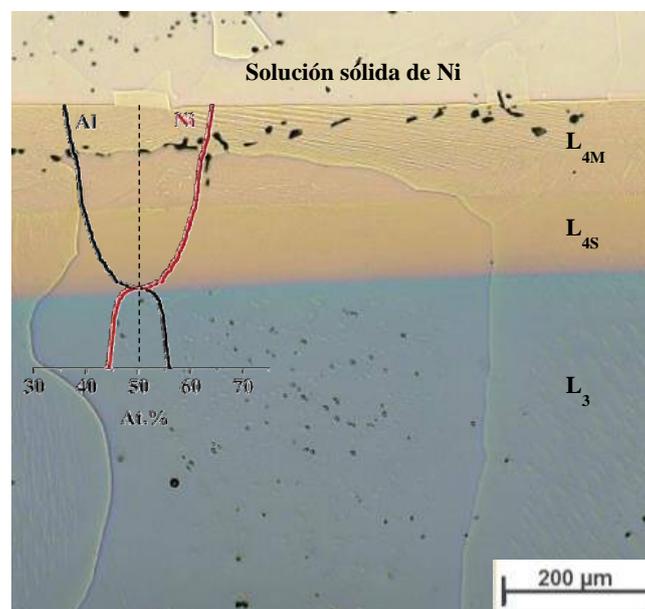


Figura 6.3. Perfil de composición a lo largo de las capas L₃, L_{4S} y L_{4M}.

La ubicación del desdoble se revela mediante el cambio abrupto en la intensidad del color de los mapas de EDS de la Figura 6.4 (b). Las tonalidades más intensas de rojo corresponden a las zonas ricas en Al (L₃), mientras que las regiones más claras corresponden a las zonas ricas en Ni (L_{4S}). El mapa IQ no revela ningún borde microestructural entre las capas L₃ and L_{4S} bajo las condiciones de ensayo. El nuevo borde o sub-grano indicado en el mapa IQ, indica probablemente la nucleación de nuevos granos o sub-granos dentro de la capa

L₃. Los patrones de Kikuchi en las capas L₃ y L₄ coinciden con la estructura cristalina de la fase AlNi, evidenciando que ambas capas se presentan como una misma fase. Además, presentan la misma orientación a ambos lados del desdoble. Adicionalmente, se analizó un patrón de Kikuchi alejado de la zona del *split* y del borde dentro de la capa L₃ y exhibió la misma orientación cristalográfica que los anteriores. Las líneas de Kikuchi demuestran que la orientación de las dos capas es la misma dentro de un grano individual, lo que es consistente con la falta de un límite microestructural. Para el procedimiento de indexación, se utilizó el archivo de información cristalográfica ICSD-58037.

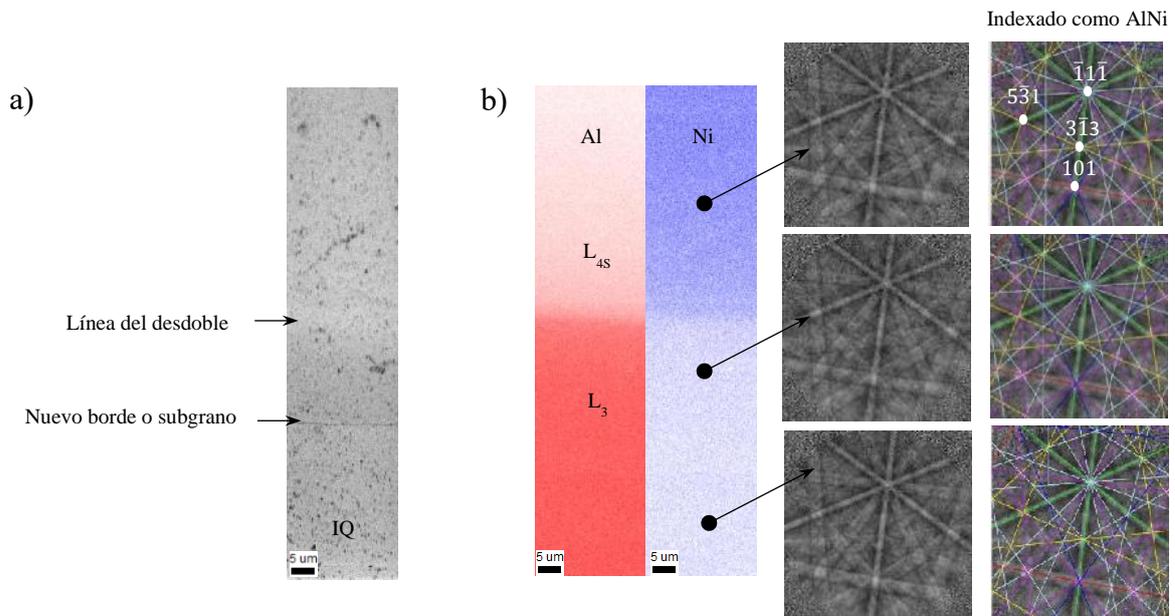


Figura 6.4. Barridos EBSD alrededor de la línea del *split*. (a) Mapa IQ del Área 1, (b) Distribución de Al y Ni en el Área 1, y patrones de Kikuchi colectados de las capas L₃ y L_{4s}.

La Figura 6.5 presenta el mapa de la figura inversa de polos superpuesta al mapa de bordes de grano correspondiente del área 1 y el perfil de desorientación punto a punto colectado en la dirección indicada por la flecha. En concordancia con lo que se observa en el mapa, no hay una desorientación marcada entre las capas L₃ y L_{4s} que indiquen la presencia de un borde de grano ($5^\circ <$). En la línea del *split*, se observa una diferencia de 0.46° entre las regiones rica en Al y rica en Ni a una distancia de aproximadamente $63 \mu\text{m}$ desde el borde inferior de mapa IPF. La desorientación detectada dentro de L₃ ($<1.1^\circ$) a una distancia aproximada de $34 \mu\text{m}$, resalta la presencia de un nuevo límite o la nucleación de un sub-grano identificado también en el mapa IQ de la Figura 6.4 (a).

La ausencia de un borde de grano entre la región rica en Al y rica en Ni difiere con lo publicado por Paul (2004) en donde se revela mediante microscopía óptica con luz polarizada que los granos entre el lado rico en Al y el lado rico en Ni son distintos, indicado con “K₂” en la Figura 6.6. Por otro lado, investigaciones basadas en cuplas Ni / Al / Ni fabricadas por el método TLPB a 720°C , reportan un borde de grano entre dos de las tres capas que componen el intermetálico AlNi utilizando la técnica de EBSD (Kwiecien, 2019). Estos últimos autores reportan que la fase AlNi está constituida por tres regiones identificadas según la composición química como AlNi rica en Al, AlNi y AlNi rica en Ni, y que existe un borde de grano entre las dos primeras. La identificación de fases realizada por los autores mediante TEM y EBSD presenta cierta discrepancia en torno a la capa identificada como AlNi rica en Ni. Los resultados mediante TEM indican que la capa rica en

Ni podría tratarse de la fase Al_3Ni_5 , lo cual es consistente con la temperatura de unión de 720°C seleccionada por los autores. En las investigaciones de Zhang (2019) no se realiza ningún análisis sobre el plano que separa la región rica en Al y rica en Ni que indique la presencia o no de un límite microestructural.

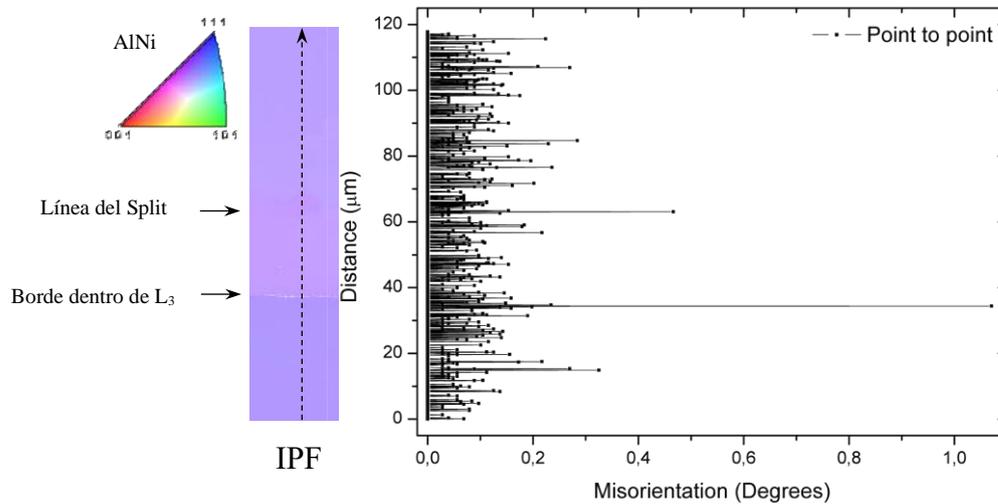


Figura 6.5. Mapa IPF y perfil de orientación punto a punto alrededor de la línea del *split*.

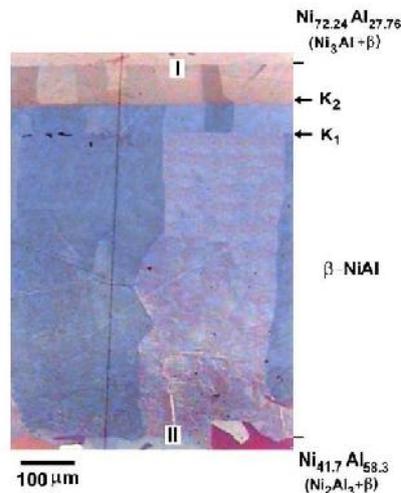


Figura 6.6. Cuplas de difusión $\text{Ni}_{72.24}\text{Al}_{27.76} / \text{Ni}_{41.7}\text{Al}_{58.3}$ luego de un tratamiento isotérmico a 1000°C y 24 h (Paul, 2004).

6.3.2. Transformación martensítica en la fase AlNi

Además del *split* estudiado en la sección anterior, la porción rica en Ni de la fase AlNi puede experimentar una transformación martensítica bajo ciertas condiciones de enfriamiento. De acuerdo a la morfología observada en la capa L_{4M} , trabajos previos la relacionaron con la presencia de martensita (Urrutia, 2014).

La Figura 6.7 muestra dos regiones analizadas y los mapas IQ correspondientes, en donde se revela el arreglo de bandas correspondiente a la capa L_{4M} . Según el perfil de composición presentado en la Figura 6.3, el rango en el cual ocurre la transformación martensítica, es aproximadamente 60-65 at.% Ni. Estos valores

son comparables con las composiciones discretas estudiadas por Au (1972) en aleaciones binarias con contenidos de Ni de 60%, 62%, 62.4%, 62.8%, 63%, 63.2% 63.4%, 64% y 65%, fundidas por arco eléctrico (*Arc melting*) y templadas desde 1200°C, en donde se observa la transformación martensítica. En las aleaciones con un contenido de Ni mayor a 63.4%, los autores verifican la transformación martensítica completa luego de un temple hasta temperatura ambiente. En las aleaciones con contenidos de Ni entre 62 y 63.2%, sólo es posible observar la transformación martensítica completa cuando se realiza un enfriamiento a temperaturas bajo cero luego del proceso de temple. Las morfologías martensíticas también se encuentran reportadas en aleaciones Al-Ni obtenidas por "*levitation melting*" con contenidos de Ni de 63.0, 63.2 y 63.4%, luego del tratamiento térmico de temple y previamente homogeneizadas (Chakravorty, 1976). Estas comparaciones indican que el rango de composición química en el que se observa la capa L_{4M} , es consistente con microestructuras martensíticas.

Los mapas de calidad presentados en la Figura 6.7 permiten analizar las intercaras que limitan la capa L_{4M} . El IQ de la izquierda revela que el límite L_5/L_{4M} corresponde a una intercara plana en donde no se observa la penetración de las bandas dentro de L_5 o del sustrato. El IQ de la derecha muestra que en el límite inferior los listones penetran en la capa adyacente (L_{4S}). Esto sugiere que la posición de la intercara L_{4M}/L_{4S} , está determinada exclusivamente por la composición química, mientras que la posición de la intercara superior podría verse limitada por la presencia del borde de grano existente que la separa de la capa L_5 . La misma configuración de capas y morfologías fue obtenida por Zhang (2019) en cuplas binarias Al/Ni fabricadas a 1100°C y 48 h por TLPB, Figura 6.8. El rango de composición química de la capa martensítica fue determinado por los autores es 65-68 at.% Ni.

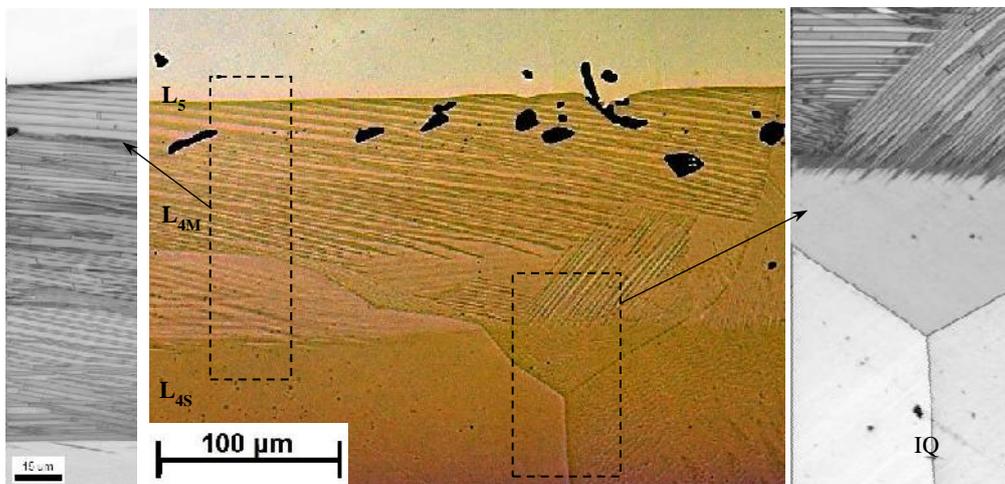


Figura 6.7. Micrografía óptica de las intercaras de la capa L_{4M} y mapa IQ de la intercara L_{4M} / L_{4S} .

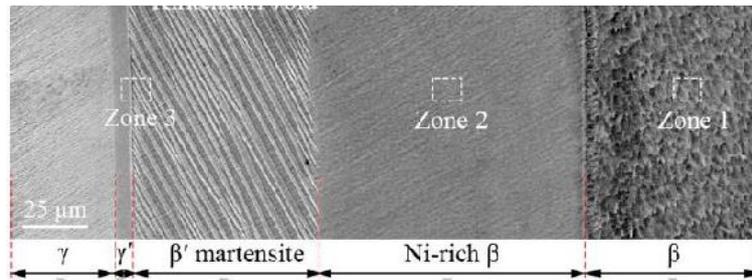


Figura 6.8. Configuración de capas en cuplas Al/Ni (Zhang, 2019).

La indexación de los patrones de Kikuchi reveló que la estructura cristalina asociada a la capa L_{4M} corresponde a una celda tetragonal asociada a la transformación de la estructura cubica B2 en una tetragonal del tipo $L1_0$ (Moskovic, 1977). De esta forma, la capa L_{4M} que previamente no había podido ser resuelta mediante difracción de rayos X (Urrutia, 2014), fue correctamente identificada mediante EBSD. Para la indexación de los patrones de Kikuchi colectados, se utilizó el archivo de información cristalográfica LICSD-608804. La distribución de Al en la capa martensítica puede observarse en la Figura 6.9 (a), en donde se superpuso un mapa IQ para resaltar su morfología interna. El área de análisis de esta figura corresponde a una porción de la zona rectangular izquierda marcada en la Figura 6.7. La figura 6.9 (b) muestra el mapa IPF y el perfil de desorientaciones punto a punto tomado en la dirección de la flecha para analizar en forma preliminar las orientaciones de las bandas martensíticas. Se observó que los listones martensíticos varían su forma y espesor dependiendo de la composición química. Para su descripción, a continuación, se utilizará la terminología en inglés implementada por Chakravorty (1976). Cerca de la intercara L_5/L_{4M} , la martensita está compuesta por dos tipos de listones que crecen paralelos y alternados, llamados “G” (variante verde) y “P” (variante rosada) como se aprecia en la Figura 6.9 (b). En las zonas donde los contenidos de Ni son menores y los de Al mayores, se observan que las bandas ya no son paralelas, sino que existen bifurcaciones y las bandas “G” y “P” aparecen mezcladas. Las discontinuidades marcadas en la Figura 6.9 (a) se registraron a lo largo de las zonas más anchas de las bandas dando lugar a una variante identificada como “R” (variante roja). En el rincón izquierdo inferior de la Figura 6.9 (b), se observan dos nuevas variantes de morfología bifurcada pero diferentes a las mencionadas anteriormente. Estas dos nuevas variantes parecieran nuclear dentro de un grano primario diferente a las variantes “G” y “P”, como se aprecia en la Figura 6.7. Las variantes fueron relacionadas con el perfil de desorientación mostrado en la misma figura, en donde se detecta una desorientación predominante de 80° a 84° entre listones adyacentes aproximadamente.

La Figura 6.10 presenta el mapa IPF y el perfil de desorientación dentro de la capa martensítica en las cercanías de L_{4S} . Al igual que lo observado en la Figura 6.9 (b), se observó una desorientación de 80° entre los listones adyacentes de martensita, independientemente de las variantes alternadas. Las morfologías en punta de los listones penetran en la capa L_{4S} .

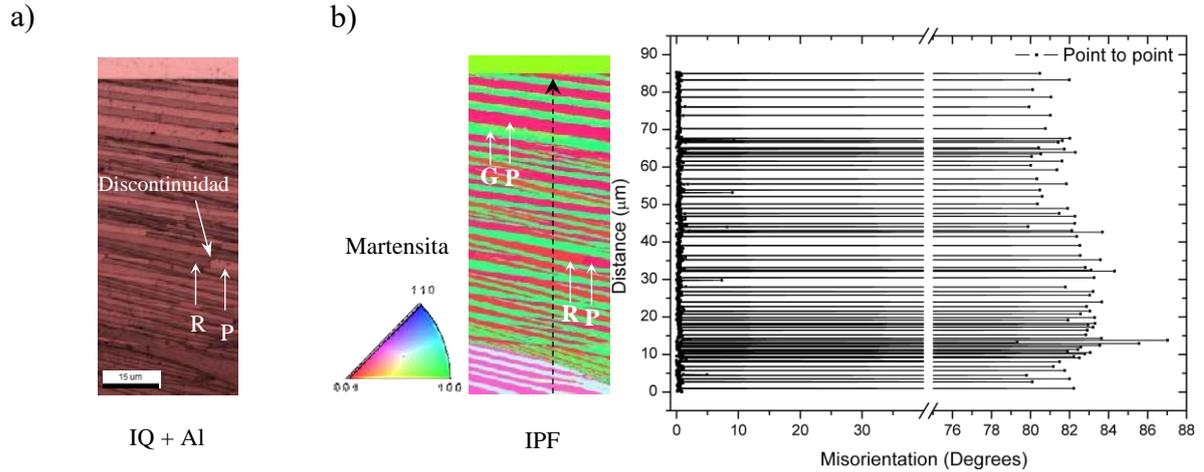


Figura 6.9. Escaneo EBSD (a) Distribución de Al superpuesta al mapa IQ (b) mapa IPF y perfil de desorientación dentro de la capa

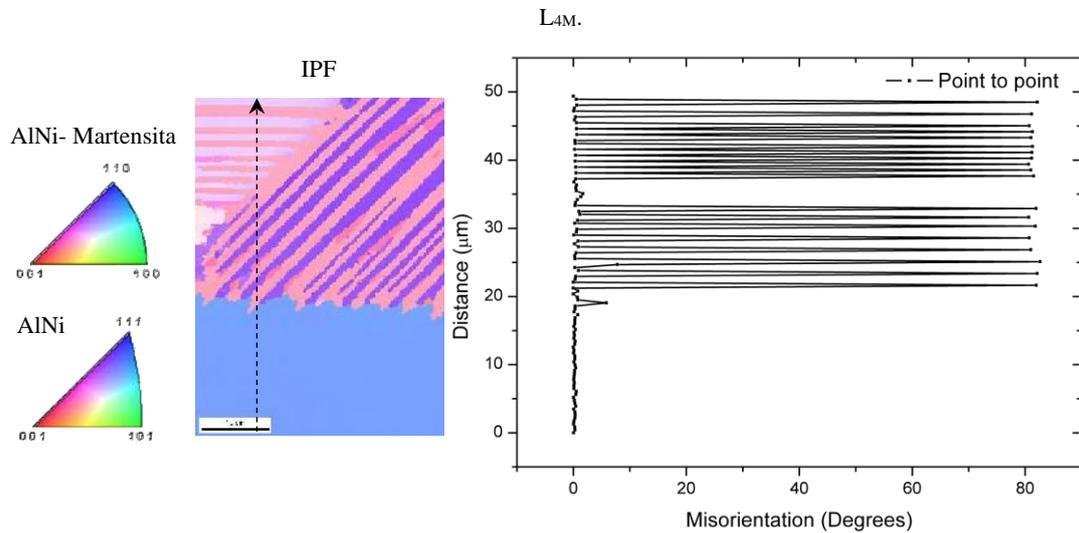


Figura 6.10. Mapa IPF y perfil de desorientación en la capa L_{4M}.

6.3.3. Propiedades mecánicas de la fase AlNi

La Figura 6.11 esquematiza las líneas de indentaciones que se realizaron a lo largo de las capas desarrolladas en la zona de interconexión. La distancia entre improntas fue de 10 μm aproximadamente.

La Figura 6.12 muestra las curvas carga-desplazamiento para indentaciones en el centro de cada una de las capas. La profundidad de penetración, luego de la recuperación elástica, concuerda con los valores de dureza observados en cada capa. La meseta en la carga que se observa claramente en la curva correspondiente a la capa L₃, se conoce como pop-in y está relacionada con la transición de comportamiento elástico a plástico durante el ensayo de nanoindentación. El mismo fenómeno se observa en monocristales AlNi bajo cargas de aproximadamente 1 mN utilizando indentadores esféricos (Li, 2001).

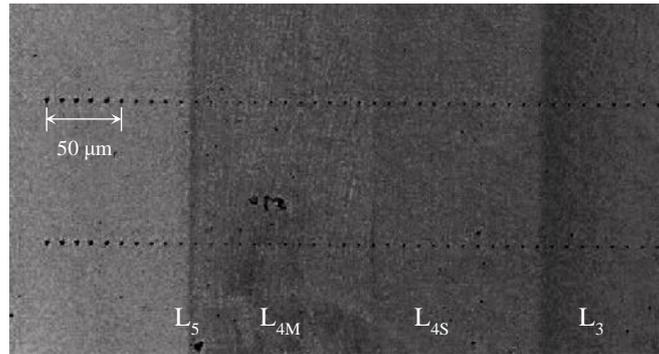


Figura 6.11. Líneas de indentaciones en la mitad de la zona de unión aproximadamente.

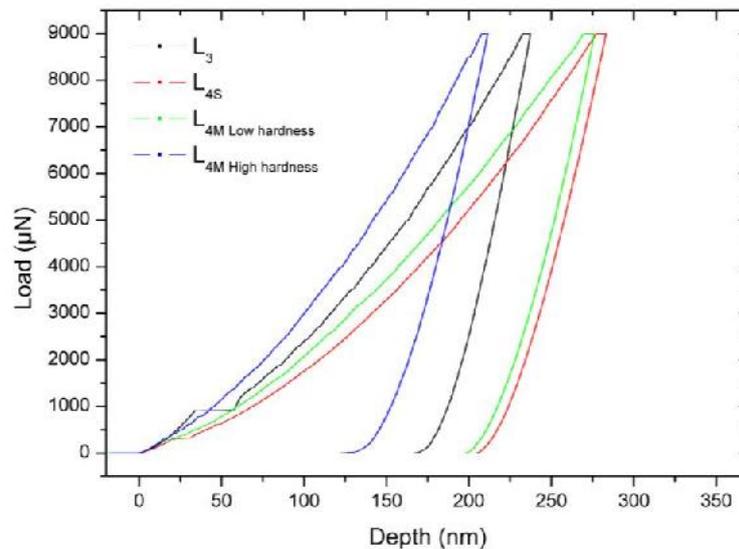


Figura 6.12. Curvas representativas de carga desplazamiento para cada una de las capas.

La Figura 6.13 presenta a la variación de dureza (H) a lo largo de la zona de unión medida a través de la nanoindentación. En incremento inicial de H con la distancia se debe a la presencia de los átomos de Al en solución sólida de Ni. El máximo valor de dureza es detectado en la capa L_{4M} en la zona adyacente a L_5 . A medida que la concentración de Ni disminuye (o la de Al aumenta), el valor de la dureza decae dentro de la capa martensítica. Las diferencias dentro de la capa L_{4M} pueden deberse no sólo a las variaciones en la composición, sino a diferentes orientaciones cristalográficas relacionadas con las variantes observadas. Asimismo, es importante tener en cuenta que la morfología presente en la capa L_{4S} , con presencia de bandas y bordes, puede influir en las mediciones, arrojando valores absolutos no confiables.

El valor de H promedio de las capas L_3 y L_{4S} indica que ambas poseen diferentes propiedades mecánicas, siendo la capa AlNi-rica en Al la que presenta mayor dureza, en concordancia con los resultados de micodureza Vickers reportados previamente por el grupo de trabajo (Urrutia, 2014). Las diferencias entre las dos capas que constituyen la fase AlNi se atribuye no sólo a la distorsión generada por los átomos en la red cristalina, sino también al tipo de defecto predominante en cada una de ellas. Investigaciones realizadas en el intermetálico FeAl revelan que luego del proceso de temple, la concentración de vacancias correspondiente a elevada temperatura es retenida a temperatura ambiente causando un incremento en la dureza como consecuencia de la interacción entre las vacancias y las dislocaciones (Chang, 1993). Este comportamiento

podría explicar la dureza mayor de L_3 comparada con L_{4S} , dado que ambas fases pertenecen a la familia de intermetálicos cuya estructura cristalina del tipo B2 exhibe el mismo comportamiento y tipo de defectos.

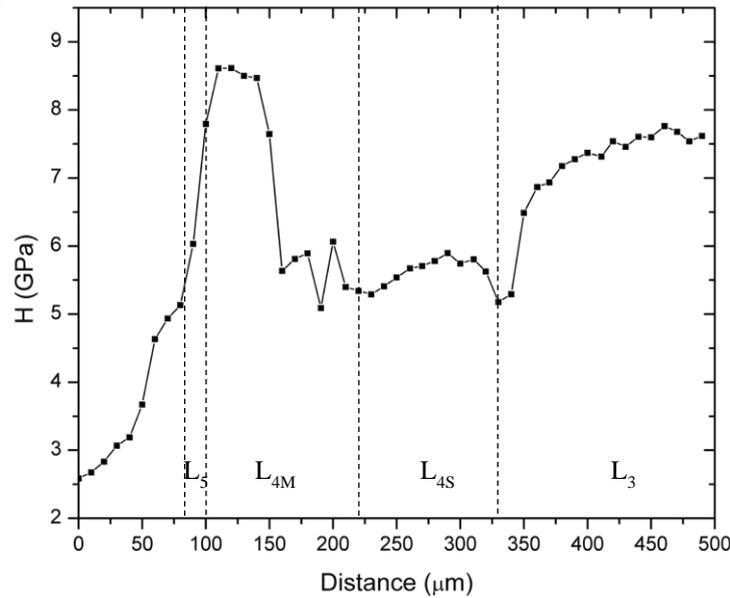


Figura 6.13. Barrido de dureza a lo largo de la zona de interconexión.

La Figura 6.14 muestra la variación del módulo reducido (E_r) obtenido del ensayo a lo largo de la zona de unión. La relación entre el módulo de Young (E) y E_r considera el módulo de Young y de Poisson del indentador, E_i y ν_i , respectivamente, y el módulo de Poisson (ν) del material inspeccionado. La dependencia entre las variables está dada por la Ec. (6.1). El análisis realizado en este apartado se basa principalmente en los valores de E_r , debido a la falta de datos publicados sobre el módulo de Poisson en función de la composición química de la fase AlNi. Sin embargo, la expresión de la Ec. (6.1) se utilizará para estimar el módulo de Young de las capas L_3 y L_{4S} .

En la región del AlNi rico en Ni que comprende las capas L_{4M} y L_{4S} , E_r muestra cambios notables. Las diferencias entre las dos capas se deben probablemente a la presencia de la transformación martensítica como lo sugieren las investigaciones realizadas por Rusović (1979) sobre el módulo de Young en las composiciones ricas en Ni de la fase AlNi. A pesar de que no se encuentra disponible información acerca de la dependencia de E_r con las variantes martensíticas, las diferencias dentro de L_{4M} podrían relacionarse con las orientaciones de los listones. Asimismo, es importante tener en cuenta que la morfología presente en la capa L_{4S} , con presencia de bandas y bordes, puede influir en las mediciones, arrojando valores absolutos no confiables.

Dado que las indentaciones a lo largo de las capas L_{4S} y L_3 fueron realizadas dentro de un mismo grano dónde no existen morfologías que puedan afectar la medición, las variaciones no se encuentran afectadas por efectos de anisotropía. Considerando un módulo de Poisson de 0.39 obtenido mediante las aproximaciones de Voigt, Reuss y Hill para la fase AlNi (Shi, 2009) y las propiedades para un indentador de diamante ($E_i=1141$ GPa, $\nu_i=0.07$), el cálculo del módulo de Young para cada indentación de la capa L_{4S} , puede ser obtenido mediante la Eq. (6.1). Una primera estimación del rango de E en L_{4S} arroja valores entre 97-128 GPa, los cuales son comparables con los valores reportados por Rusović (1979) para composiciones similares de la fase AlNi (110-125 GPa) aunque en sus investigaciones las muestras fueron fundidas y homogeneizadas y la medición no fue realizada por nanoindentación. La tendencia de E_r dentro de la capa L_{4S} , indica su aumento a medida

que a concentración de Ni disminuye (o el Al aumenta). Debido a que no hay influencia de las orientaciones cristalográficas dentro de L_{4S} , las variaciones de E_r dentro de la capa pueden relacionarse con la composición química y los defectos estructurales. En el trabajo publicado por Rusović (1979) se sugiere que una transformación pre-martensítica podría causar los cambios de E en el lado rico en Ni de la fase AlNi, sin embargo, en este trabajo no se detectó ninguna morfología que soporte la presencia de una transformación adicional. No se encontró con las herramientas utilizadas una explicación clara de las variaciones E dentro de L_{4S} .

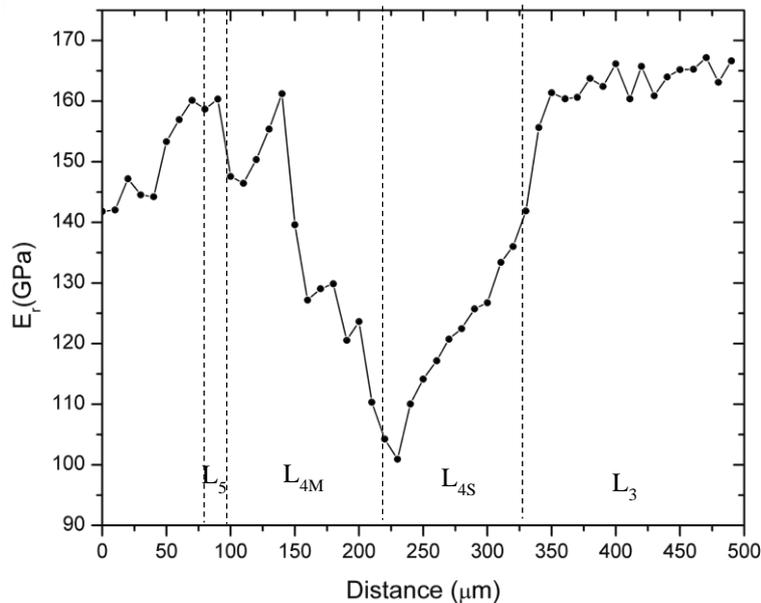


Figura 6.14. Variación del módulo de elasticidad reducido a lo largo de la zona de interconexión.

De forma análoga es posible estimar E en el lado rico en Al de la fase AlNi. Considerando el mismo coeficiente de Poisson tomado para L_{4S} , se obtiene un valor medio de E de 157 GPa para L_3 , comparable con las aproximaciones reportadas por Rusović (1979). En esta capa E_r es prácticamente independiente de la composición.

6.4 Discusión

El *split* de la fase AlNi en la composición equiatómica es un fenómeno observado por diversos autores bajo distintas condiciones de procesamiento y ciclos isotérmicos. Esto indicaría que es un comportamiento propio de la fase que se manifiesta en dos capas (AlNi rica en Al y AlNi rica en Ni) de propiedades diferentes alrededor de esa composición. Las técnicas de análisis utilizadas en este trabajo permiten afirmar que no existe un límite microestructural en la línea del *split* y que a ambos lados se tiene la misma estructura cristalina. Por otro lado, los ensayos de indentación permiten inferir que la composición química, en conjunto con los defectos estructurales, influyen en las propiedades de las regiones rica en Al y rica en Ni, que resultan notablemente diferentes. La ausencia de un borde de grano entre las dos capas sugiere que la partición química ocurre sin la necesidad de una etapa de nucleación. La formación de dos regiones que presentan composiciones químicas distintas dentro de una fase con la misma estructura cristalina es característica del modo espinodal de descomposición. Esta transformación puede ocurrir sin una barrera de nucleación dependiendo de la composición química de la aleación (Porter, 2009). Para describir este tipo de transformaciones, generalmente

se considera a una temperatura T_1 una aleación binaria monofásica (α) de composición homogénea X_0 . Si la aleación experimenta un enfriamiento rápido hasta alcanzar una temperatura T_2 que cae dentro de la espinodal química (en inglés, *chemical spinodal*), inmediatamente se producirán zonas ricas del soluto A y zonas ricas del soluto B sin la necesidad de un mecanismo de nucleación, dando lugar a una modulación característica en la composición química. La Figura 6.15 esquematiza esta situación, junto con las curvas de energía libre de Gibbs correspondientes a la temperatura T_2 . La literatura sobre la descomposición espinodal, indica que el coeficiente de interdifusión (D) controla la velocidad de la transformación y que dentro de la espinodal debe ser negativo (Cahn, 1961; Porter, 2009). Aunque los valores reportados de D en la fase AlNi no confirman esta premisa, las investigaciones sobre los aspectos difusionales del intermetálico muestran que D disminuye abruptamente en las cercanías de la composición equiatómica como se observa en la Figura 6.16 (Paul, 2005). Debido a que la cupla procesada con el método TLPB está sometida a temperatura constante y el punto de partida no es una composición química homogénea, la transformación debería analizarse mediante un ciclo isotérmico. En este caso, la campana espinodal química se alcanzaría desde alguno de sus extremos, por ejemplo X_1 o X_2 indicados en la Figura 6.15. Una condición necesaria para que la descomposición espinodal ocurra en un rango de composición es la curvatura negativa de las curvas de energía libre de Gibbs como se observa en la figura. Si bien las investigaciones realizadas sobre el diagrama binario, no sugieren transformaciones presentes en el campo monofásico del intermetálico (Ansara, 1997), las condiciones de procesamiento isotérmicas y enfriamientos abruptos apartadas de las condiciones del equilibrio dan como resultado una diferencia microestructural entre las capas del lado rico en Al y rico en Ni que deben ser investigadas. Asimismo, el desdoble de la fase concuerda con el cambio de tendencia que se da en las propiedades en torno a la composición equiatómica que provoca diferencias notables entre el lado rico en Al y el lado rico en Ni (Noebe, 1993; Miracle, 1993). Los análisis realizados en este capítulo en torno al *split* de la fase AlNi resultan insuficientes para explicar exhaustivamente el fenómeno desde un punto de vista energético y para ser conclusivos sobre la presencia de una transformación de este tipo en estado sólido, se requieren nuevos cálculos rigurosos de las energías libres asociadas al proceso.

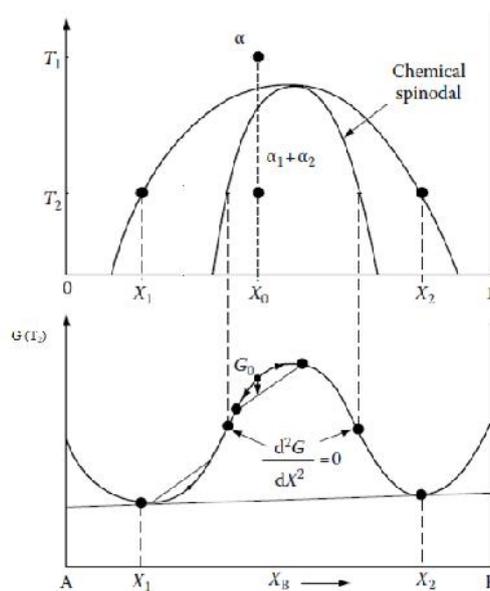


Figura 6.15. Transformación espinodal y su curva de energía libre (Porter, 2009).

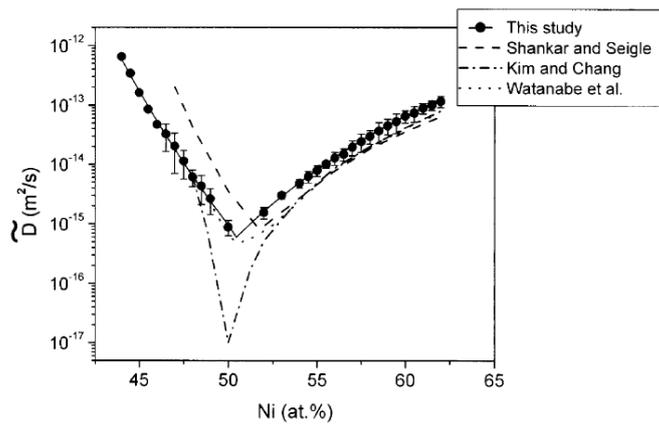


Figura 6.16. Coeficiente de interdifusión de la fase AlNi a 1000°C (Paul, 2005).

Debido a que en la cupla analizada presenta un gradiente continuo de composición, resulta de gran utilidad para delimitar los valores composición en los cuales ocurren las transformaciones bajo las condiciones estudiadas. De esta forma, es posible estudiar el fenómeno utilizando una única muestra, en lugar de numerosas muestras de composición discreta. En el caso de la transformación martensítica de la fase AlNi, tanto la microestructura como la composición permitieron acotar la ocurrencia de la transformación en un rango de 60-65% de Ni, en concordancia con la literatura referenciada previamente en donde la composición química de partida es homogénea.

6.5 Conclusiones parciales

Los resultados obtenidos en este capítulo permitieron identificar inequívocamente cada una de las capas presentes en la zona de unión y asociarlas con una fase determinada. Las tres capas cuyas composiciones se encuentran comprendidas en el campo monofásico del intermetálico AlNi, nombradas L_{4M} , L_{4S} y L_3 , son claramente distinguibles microestructuralmente y presentan propiedades mecánicas diferentes. Los análisis mediante EDS y EBSD permitieron determinar que la estructura y orientación cristalina de zonas adyacentes de L_{4S} y L_3 son idénticas, pero poseen distinta composición química. No se detectó un borde microestructural entre ambas y la desorientación medida fue menor a 0.5° , respaldando la sugerencia de que su separación es producto de una partición química. Sus propiedades mecánicas evaluadas mediante nanoindentación instrumentada en una misma orientación, muestran que sus propiedades son diferentes y que dependen de la composición y sus defectos estructurales. La capa L_{4M} de composición 60-65 at.% Ni, pudo ser identificada como martensita, cuya estructura cristalina corresponde a una celda tetragonal del tipo $L1_0$ y una morfología en bandas constituida por diferentes variantes que presentan una desorientación predominante de 80° . La concordancia entre el rango de composición química en el que se desarrolla la martensita en las cuplas TLPB y en muestras homogéneas, indican que a pesar de que se tiene una condición lejana al equilibrio por la presencia de gradientes químicos, las transformaciones observadas se condicen con observaciones cuyo punto de partida corresponde a una situación de equilibrio.

7. MICROESTRUCTURAS EN LAS CUPLAS IN718 / AI / IN718

7.1 Introducción y objetivos del capítulo

7.1.1. Uniones por TLPB en IN718

En la bibliografía reciente, la unión de sustratos IN718 mediante TLPB fue explorada utilizando metales de aporte aleados base Ni. Debido a que el punto de fusión del Ni es elevado, resulta necesaria la incorporación de los elementos tales como B, Si y P para disminuir la temperatura a la cual el aporte alcanza la temperatura de *liquidus*. El seguimiento de la microestructura de la zona de unión utilizando este tipo de aleación como aporte, revela que cuando el tiempo de solidificación isotérmico es incompleto, la microestructura que se desarrolla en la junta consta de tres regiones típicas bien definidas, como se observa en la Figura 7.1 (a). La región ASZ (del inglés, *Athermally Solidified Zone*, ASZ) corresponde a la zona que solidifica durante el enfriamiento cuando el tiempo de solidificación isotérmica es insuficiente y aún existe líquido remanente. En general se constituye de microestructuras eutécticas que combinan boruros y la solución sólida γ . La región ISZ (del inglés, *Isothermally Solidified Zone*, ISZ) representa la porción de la unión que solidificó bajo condiciones isotérmicas como consecuencia de la interdifusión causada principalmente por el gradiente de composición química. Es una zona monofásica y se compone de solución sólida γ proeutéctica. La última zona DAZ (del inglés, *Diffusion Affected Zone*, DAZ) corresponde al sustrato afectado por la difusión de los elementos provenientes del metal de aporte. La presencia de fases de morfologías en forma de aguja y de partículas en forma de bloque, indican que su formación es producto de transformaciones en estado sólido. Cuando el metal de aporte contiene boro, estas partículas son generalmente boruros (Puranvari, 2008; Cao, 2014). Cuando la solidificación de la unión se completa a la temperatura de unión, la microestructura no presenta constituyentes eutécticos ni fases secundarias en la zona de unión. Sin embargo, la zona queda delimitada por las fases secundarias formadas en el sustrato adyacente (DAZ), como se muestra en la Figura 7.1 (b). La composición de estas fases revela la presencia de elementos de aleación, como el Cr y Nb, que están presentes en la superaleación para mejorar su resistencia mecánica y a la corrosión (Puranvari, 2013), por lo que este tipo de heterogeneidades en la DAZ provoca una reducción en la performance de la superaleación. El tiempo de solidificación isotérmica varía dependiendo del espesor del metal de aporte incorporado, su composición y la temperatura de unión. Por ejemplo, para una lámina de metal de aporte BNi-2 (Ni-7Cr-4.5Si-3.2B-3Fe) de 50 μm de espesor y una temperatura de unión de 1050°C, la solidificación completa en el IN718 se alcanza luego de 40 min (Puranvari, 2014). La evaluación de las propiedades mecánicas mediante ensayos de corte indica que la dureza de la zona ISZ controla la resistencia a la cizalla de la junta. A su vez, la dureza se ve afectada por el grado de endurecimiento provocado por la difusión de los elementos de aleación desde el sustrato hacia la unión durante la etapa isotérmica.

Recientemente, un análisis exhaustivo publicado por Puranvari (2017) explica el mecanismo de fragmentación y disolución de los boruros en la DAZ que puede emplearse para obtener una junta totalmente libre de fases secundarias en donde la zona de unión resulta indistinguible, Figura 7.2. El tratamiento térmico total establecido por el autor consta de 1 h a 1050 °C para promover la solidificación, seguido de un ciclo post-soldadura a 1150 °C durante 12 h para promover la homogeneización. La obtención de una zona microestructuralmente homogénea, tiene como efecto adverso la disolución de las fases del metal base y su crecimiento de grano. Esto conlleva a la necesidad de realizar un tratamiento térmico adicional para restaurar las propiedades originales del IN718, haciendo de éste un proceso de unión poco viable.

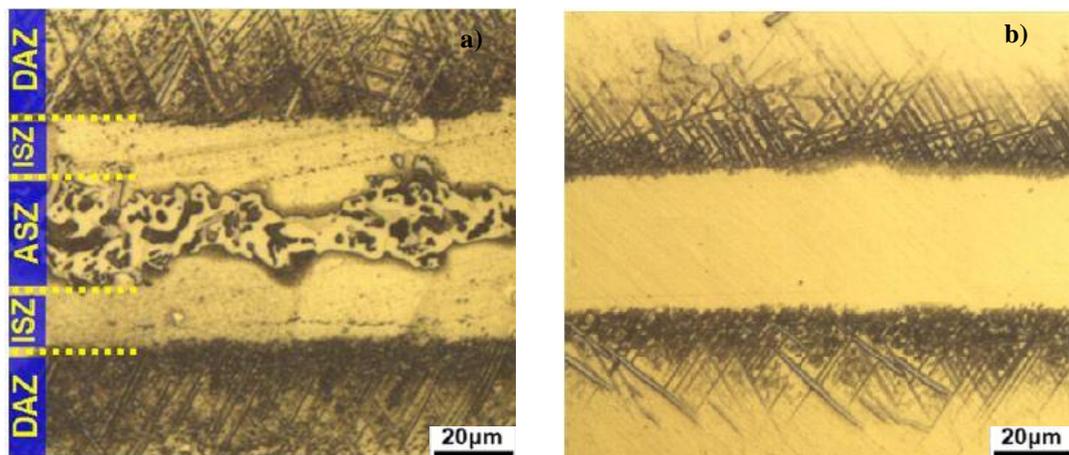


Figura 7.1. Zonas desarrolladas en la unión IN718/ Ni-Cr-Fe-Si-B/IN718 a 1050°C (a) 10 min, (b) 40 min (Pouranvari, 2013).



Figura 7.2. Unión IN718/ BNi-2/IN718 libre de boruros en la DAZ con un tratamiento térmico post-soldadura de 12 h a 1150°C y dos etapas de envejecimiento a 760°C durante 10h y 650°C durante 6h (Pouranvari, 2017).

La selección del Al como metal de aporte en la unión de IN718 por TLPB es novedosa. Su atractivo reside en que es un metal de aporte de bajo costo y de temperatura de fusión por debajo de los 1000°C. Dependiendo de la temperatura de unión, la secuencia esperada en la formación de fases se rige por el diagrama binario Al-Ni (Urrutia, 2014; Kwiecien, 2019) En contacto con Ni, el Al puede formar fases intermetálicas estructurales que refuerzan la superaleación, como la fase Ni_3Al y otras fases estables a elevada temperatura como la fase AlNi. Este comportamiento permite explorar la formación de distintas fases según la combinación de los parámetros de unión, pudiendo contribuir con el desempeño de la unión en la aplicación final prevista.

7.1.2. Objetivos

Para alcanzar sus propiedades características, las superaleaciones deben presentar una microestructura multifásica compleja. Cuando se realiza un proceso de unión o soldadura, como es el caso del TLPB, no sólo se generará una región de unión con una microestructura diferente a la del metal de base, sino que también podrán generarse cambios en la microestructura del metal de base. Las propiedades resultantes en la unión serán función de su microestructura, por lo que resulta indispensable caracterizarla minuciosamente. Los cambios que experimenta el MB a raíz de distintos ciclos térmicos han sido exhaustivamente estudiados por diversos autores (Sims, 1987; Azadian, 2004; Kuo, 2009; Huber, 2014 b; Yu, 2015). Por lo tanto, este capítulo se abocará a la descripción de las microestructuras generadas y a la identificación de fases desarrolladas en la zona de unión de las cuplas IN718/ Al / IN718 como resultado del proceso TLPB en el rango de baja (700-

800°C) y alta (900-1000°C) temperatura. El objetivo es caracterizar cada una de las fases estables formadas en la zona de unión, determinando su estructura cristalina y su composición.

7.2 Metodología experimental

7.2.1. Fabricación de las uniones y preparación metalográfica

Las cuplas IN718 / Al / IN718 se fabricaron bajo atmósfera inerte a 700, 800 y 1000°C utilizando dos equipamientos. Por un lado, la configuración de sándwich se colocó dentro de tubos de cuarzo que luego fueron posicionadas en un horno convencional para llevar a cabo el proceso de unión, y por otro lado se utilizó el horno del dilatómetro. En el primero caso, luego del tratamiento isotérmico la muestra fue templada en agua rompiendo la cápsula, con el fin de retener la microestructura desarrollada a elevada temperatura. En el caso del dilatómetro, la muestra fue enfriada rápidamente insuflando una corriente de Ar. La preparación metalográfica para el análisis mediante EBSD se realizó según los lineamientos del capítulo V. Los espesores del *foil* de Al utilizados en el dilatómetro fueron de 70-90 µm. Los parámetros de unión se resumen en la Tabla 7.1. Para más detalles ver las secciones 5.3 y 5.4.

Tabla 7.1. Parámetros de fabricación de las uniones IN718 / Al / IN718.

Equipamiento	Dilatómetro	Cápsulas de cuarzo
T _B (°C)	700-1000	1000
Calentamiento (°C/s)	20	0.3
Enfriamiento (°C/s)	10	Templado en agua

7.2.2. Microscopía óptica y electrónica de barrido

La observación de las uniones se realizó por LOM y SEM en secciones transversales y con distintas magnificaciones. Las mediciones de composición química se realizaron en el SEM utilizando el detector EDAX-EDS. Para la identificación preliminar de las fases se utilizó el detector EDAX-EBSD. El potencial de trabajo fue de 15 kV y la distancia de trabajo de 17-18 mm. El paso utilizado en los escaneos de EBSD fue de 0.30 µm. Los resultados fueron analizados con el software TSL OIM Analysis 8.0. Para más detalles ver la sección 5.5.1.

7.2.3. Microscopía electrónica de transmisión

Se utilizó microscopía electrónica de transmisión (TEM) para obtener los parámetros de red de las fases identificadas y su composición química a partir de una lamela de la cupla procesada a 1000°C y 120 min. Las características del equipo y parámetros de funcionamiento utilizados fueron descriptas en la sección 5.5.1.3. Se colectaron los patrones de difracción de distintas áreas localizadas en distintos granos y se indexaron según el tipo de celda cristalina y la relación entre sus parámetros de red y los índices de las reflexiones (Cullity, 1956). Para más detalles ver la sección 5.5.1.

7.3 Resultados y Discusión

7.3.1. Microestructura en la zona de unión a temperatura baja (700-800°C)

La Figura 7.3 muestra las microestructuras desarrolladas en las cuplas soldadas a 700°C y distintos tiempos de tratamiento isotérmico: a) 10 min, b) 60 min, c) 240 min y d) 600 min, utilizando un *foil* de

aproximadamente 70-90 μm . En todos los casos la zona de unión se revela como un arreglo simétrico de distintas capas respecto de la línea del centro que crecen a partir de la interdifusión de los elementos de aleación provenientes del MA y del MA, de forma similar a otras cuplas obtenidas por TLPB (Duan, 2004; Pouranvari, 2013; Michael, 2018). Todas las soldaduras presentaron cavidades de contracción en el centro de la unión por la falta de presión externa. La pérdida de material en la zona central y la presencia de fisuras ocurre probablemente durante la etapa de pulido como consecuencia de la fragilidad en esa región y los defectos mencionados. La distribución de los elementos químicos en la zona de unión de la Figura 7.3 (a) se presenta en la Figura 7.4 junto con una imagen SEM y la imagen IQ en donde se revelan granos que no son distinguibles en la micrografía. La presencia de elementos de aleación provenientes de la superaleación en el centro de la unión indican que la etapa de disolución del MB ya se alcanza luego de 10 min de tratamiento térmico a 700°C. La formación de partículas alargadas en dirección al centro de la unión, como se observa en la soldadura fabricada a 700 °C y 10 min, indica que el desarrollo de estas zonas ocurre en contacto con la fase líquida del Al durante la solidificación en la etapa de enfriamiento. Estas morfologías son típicas de un tratamiento térmico insuficiente que impide el consumo completo del líquido a la temperatura de unión. El líquido remanente provoca la aparición de regiones que presentan microestructuras eutécticas cuya formación se ve favorecida durante el enfriamiento. Según el diagrama de equilibrio Al-Ni (Figura 3.1), a 639.9°C existe una transformación eutéctica para contenidos de Al mayores a 75 at.%. Este tipo de microestructuras puede observarse en la micrografía de la Figura 7.5 que corresponde a la zona central marcada con un rectángulo en la Figura 7.3 (a). La región gris oscura corresponde a la matriz de Al, mientras que las fibras de gris claro embebidas corresponden al intermetálico Al_3Ni , tal como fue observado por Fan (2015) en aleaciones de Al. En acuerdo con la microestructura, el contenido de Al en esta región de la soldadura es mayor al 95%. La aparición de intercaras planas cerca del metal base (Figuras 7.3 (a), (b), (c) y (d)) indican un crecimiento a partir de la interacción sólido-sólido entre capas.

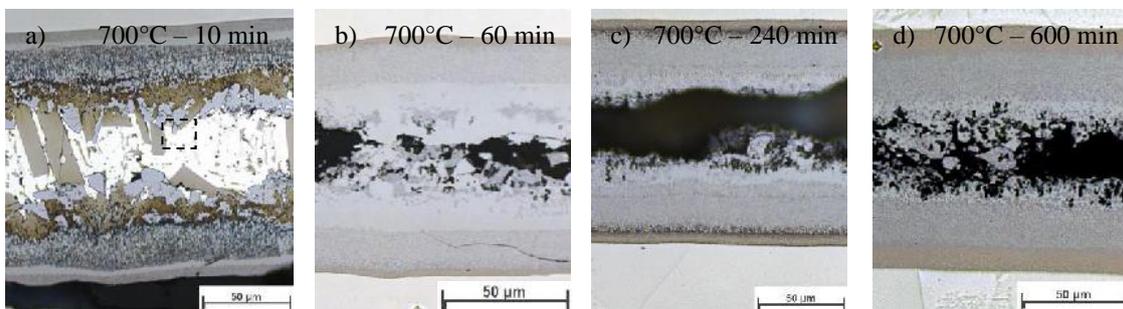
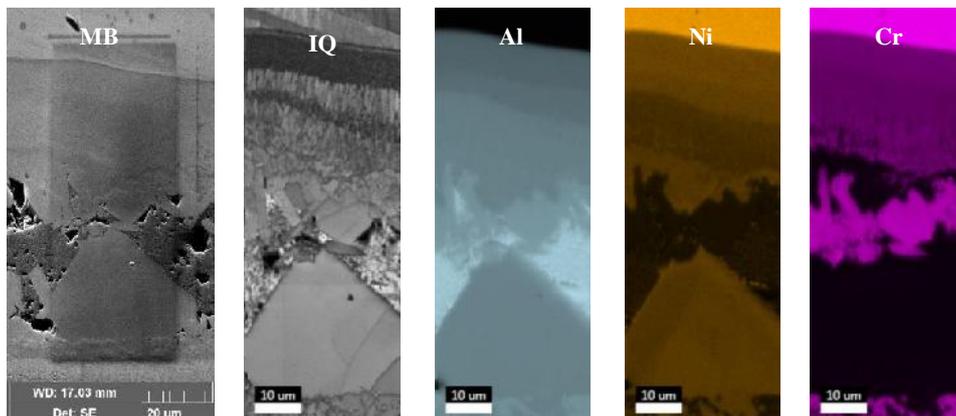


Figura 7.3. Microestructuras desarrolladas a 700°C (a) 10 min (b) 60 min (c) 240 min (d) 600 min.



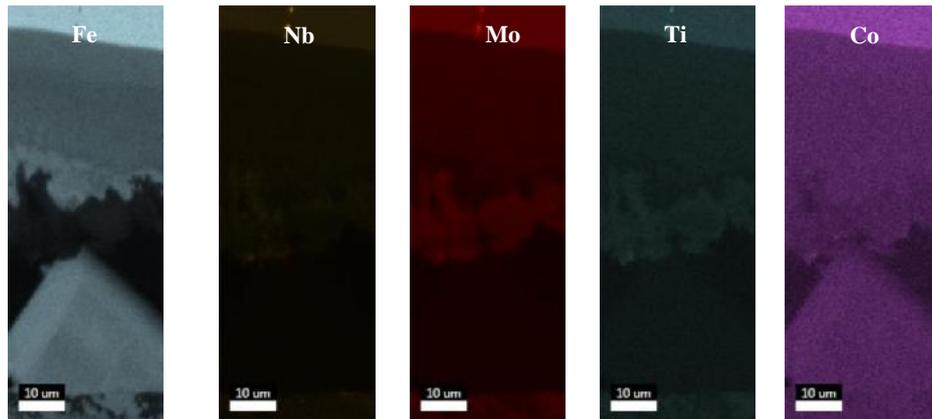


Figura 7.4. Imagen SEM, IQ y mapeo de la distribución de elementos químicos en la zona de unión a 700°C y 10 min.

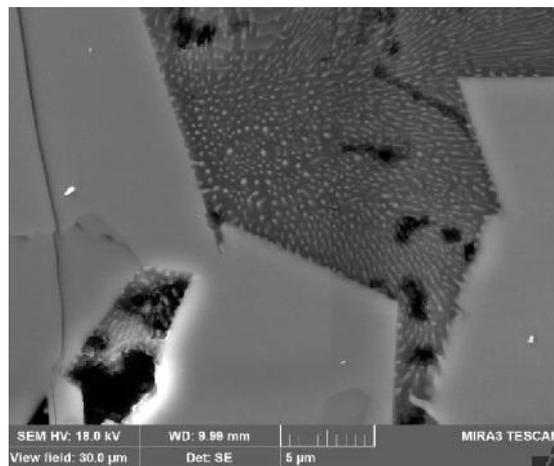


Figura 7.5. Microestructura eutéctica (Al)-Al₃Ni en la soldadura fabricada a 700°C y 10 min (Fig. 7.3(a)).

Con el aumento del tiempo de tratamiento térmico a 60 min, aún se observan en la zona central microestructuras propias de un consumo incompleto del líquido a la temperatura de unión (Figura 7.3 (b)). Luego de 240 min (Figura 7.3 (c)) la microestructura consiste mayormente en granos pequeños como se revela en el IQ de la Figura 7.6, en donde se muestra además la distribución más uniforme de los elementos de aleación en concordancia con la presencia de intercaras planas entre las capas. Según los mapeos, el Al solo se encuentra en la zona de unión y no difunde hacia el metal base para estas condiciones de procesamiento. El mapeo correspondiente a los elementos Cr, Nb y Mo permiten revelar la aparición incipiente de una nueva capa brillante adyacente al MB y que se manifiesta como una línea oscura en el IQ. Esto indica que esos elementos se concentran mayoritariamente en esa zona y en algunas zonas de la porción central.

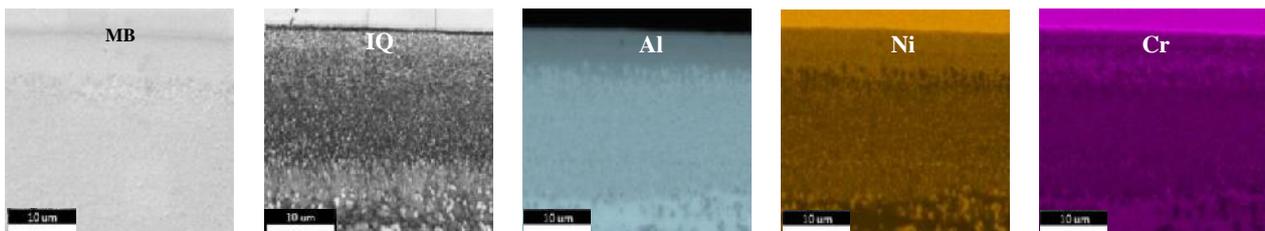




Figura 7.6. Distribución de elementos en la zona de unión a 700°C y 240 min (Fig. 7.3(c)).

La concentración de distintos elementos de aleación en la zona de unión en función del tiempo de tratamiento isotérmico a 700°C se observa en los perfiles de la Figura 7.7. Como es de esperar, con el aumento del tiempo, los gradientes tienden eliminarse. La concentración de Al en la zona de unión disminuye al aumentar el tiempo y de manera contraria la concentración de los elementos provenientes de la superaleación aumenta.

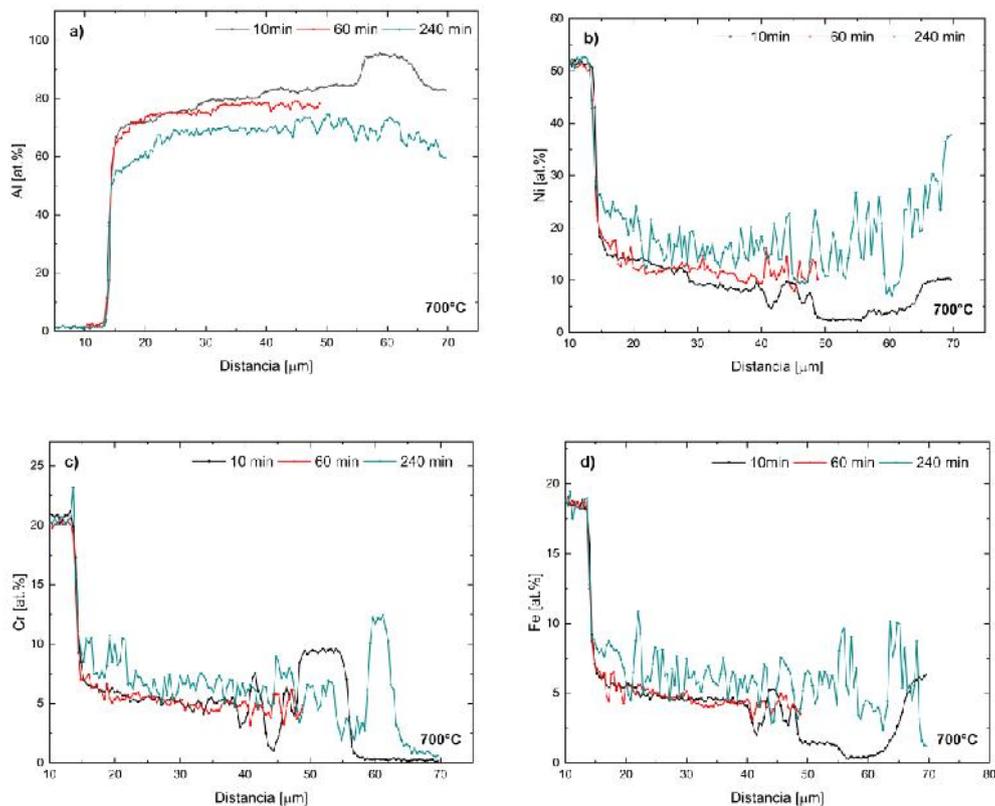


Figura 7.7. Perfiles de composición elemental en las soldaduras fabricadas a 700°C durante distintos tiempos de tratamiento isotérmico para (a) Al (b) Ni (c) Cr (d) Fe.

Con un incremento del tiempo de la etapa isotérmica, el espesor de las capas con intercara plana aumenta en la zona de unión, como se ve en la Figura 7.3 (d) luego de 600 min.

A 800°C con un tiempo de unión de 120 min y el mismo espesor de *foil*, no se observan granos alargados hacia el centro de la unión sino granos equiaxiales con precipitados en sus bordes, como se muestra en la Figura 7.8. Bajo estas condiciones de tiempo y temperatura no hay evidencia de la presencia de líquido sin reaccionar. Incrementando la temperatura a 800°C, las transformaciones se aceleran acortando los tiempos necesarios para alcanzar la reacción y el consumo completo del líquido, como es de esperar en los procesos difusivos. Estas microestructuras sugieren que la solidificación fue alcanzada a la temperatura de unión. La

capa incipiente observada a 700°C y 240 min se revela claramente a 800°C como granos alargados adyacentes al MB en la imagen SEM de la Figura 7.8. Al igual que a temperaturas menores, la línea central presentó cavidades. La distribución de aleantes presentada en la Figura 7.9, revela que los granos alargados son ricos en Cr, Fe, Mo, Nb y Ti, mientras que los granos equiaxiales concentran el Ni y el Al. Las partículas que se ubican en borde de grano en la región de los granos equiaxiales son ricas en Cr, como se revela en la Figura 7.9 a través de las zonas brillantes en el mapeo de este elemento. A pesar del aumento de la temperatura, no se observa la presencia de Al por fuera de la zona afectada por la soldadura, indicando que su difusión hacia el sustrato no se ve favorecida bajo estas condiciones de fabricación.

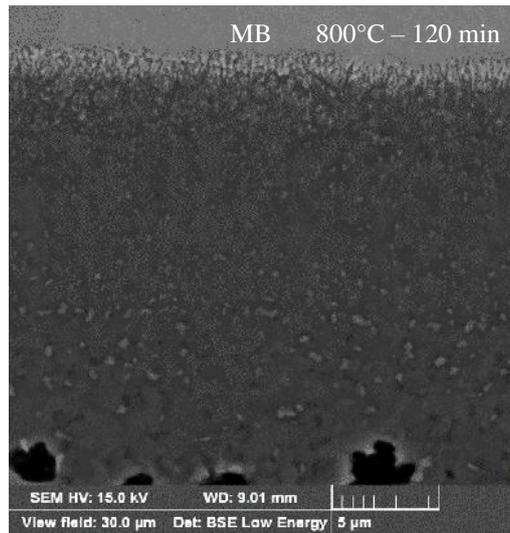


Figura 7.8. Zona de unión en la soldadura fabricada a 800°C y 120 min.

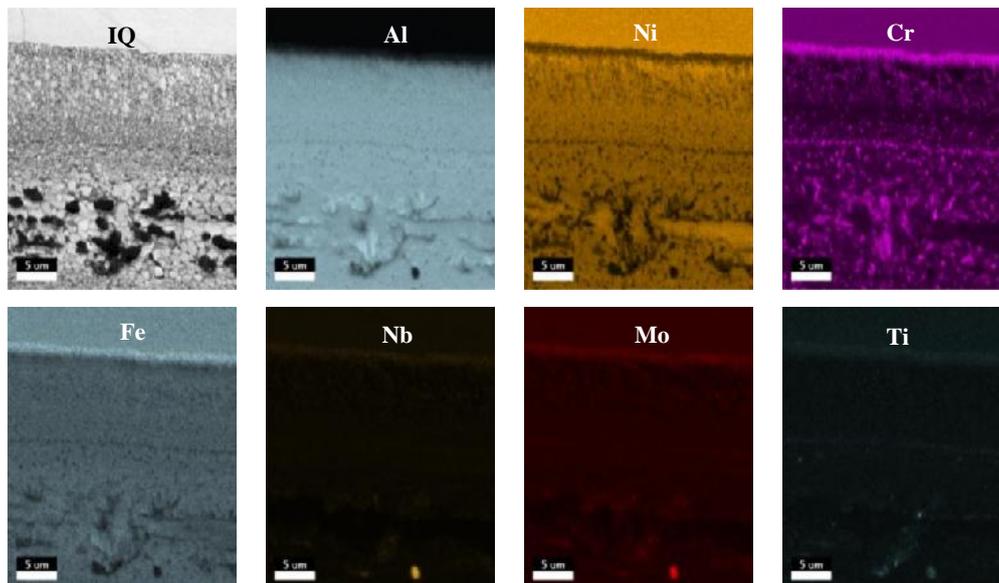


Figura 7.9. Distribución de elementos en la zona de unión de la soldadura fabricada a 800°C y 120 min.

Luego de 780 min a 800°C no se observan cambios significativos en la morfología de las capas presentes en la zona de unión, pero si un incremento en su espesor. La Figura 7.10 (a) muestra las capas formadas y la Figura 7.10 (b) una imagen tomada con SEM que amplía la capa adyacente al IN718. En esta última, se observa

una intercara plana contra el MB, mientras que hacia la zona de unión las terminaciones son irregulares del tipo bastones. El perfil de composición a lo largo de la zona de unión se exhibe en la Figura 7.11. Aún con tiempos largos de TT la zona de unión es rica en Al comparada con la composición original del sustrato y no se observa la difusión de este elemento hacia la superaleación. Esto sugiere que las condiciones de fabricación no son suficientes para alcanzar la homogeneización de la zona de unión. Los valores a lo largo del perfil de composición sugieren que los granos equiaxiales podrían corresponder a la fase AlNi rica en Al. Las oscilaciones observadas en el perfil corresponden a las partículas precipitadas ricas en Cr en la zona de granos equiaxiales (Fig. 7.11).

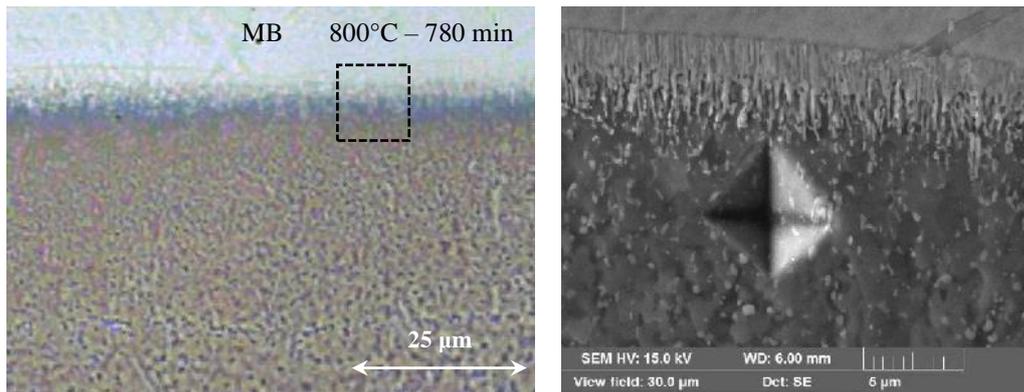


Figura 7.10. Capas formadas a 800°C y 780 min (a) mitad de la soldadura (b) ampliación de la capa adyacente al metal base.

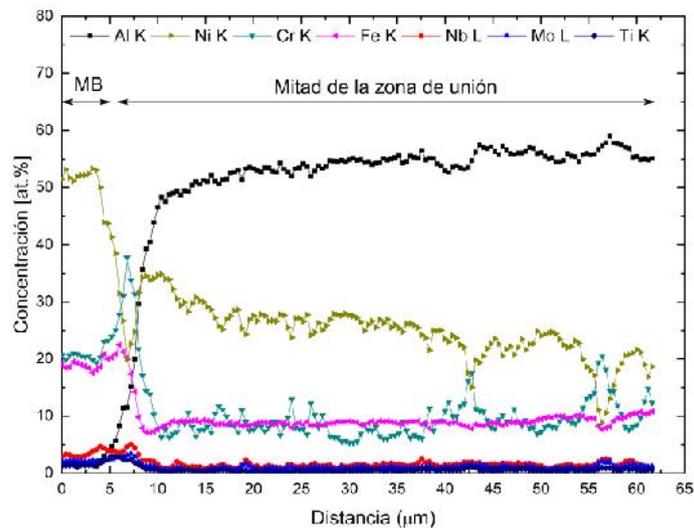


Figura 7.11. Perfil de composición de la mitad de la zona de unión en la soldadura fabricada a 800°C y 780 min.

En el intervalo de baja temperatura las uniones resultaron defectuosas presentando cavidades y falta de material luego del proceso de pulido, probablemente por la formación de microestructuras frágiles. Si bien los elementos de aleación alcanzan el centro de la unión en tiempos cortos (10 min), la aplicación de TT de hasta 780 min no permite homogeneizar la zona de interconexión que permanece rica en Al. La zona de unión resulta heterogénea, lo que se revela por la presencia de capas de distinta composición y microestructuras que no se asemejan a la microestructura del MB. Según los perfiles de composición química, con el aumento del tiempo o la temperatura se favorece progresivamente al desarrollo de la fase AlNi rica en Al.

7.3.2. Microestructuras en la zona de unión a temperatura alta (900-1000°C)

Las uniones realizadas en el intervalo de alta temperatura mostraron prácticamente la misma secuencia de capas observada a baja temperatura, pero con un desarrollo más rápido de las mismas. Las Figuras 7.12 (a) y (b) muestran las micrografías de las soldaduras obtenidas con un tiempo de TT de 240 min a 900 y 1000°C, respectivamente. A modo de comparación, las capas desarrolladas a 800°C y 780 min presentados en las Figuras 7.10 (a) y (b), poseen microestructuras semejantes pero sus espesores son más delgados que los obtenidos luego de un tiempo menor de 240 min a 900°C. El aumento de temperatura se refleja en capas de mayor espesor y partículas de mayor tamaño en la región de granos equiaxiales. A 1000°C se observa una región o fase de color anaranjada adyacente a la capa columnar de coloración blanca, no observada en las muestras gestadas a menor temperatura. La distribución de elementos de la muestra fabricada a 1000°C se presenta en la Figura 7.13 junto con una imagen SEM y el IQ de la misma zona. La nueva capa anaranjada corresponde a una zona enriquecida en Ni y empobrecida en Al que indica que la composición de los granos equiaxiales posee una partición química sin límite microestructural como puede observarse en la imagen IQ de la Figura 7.13. La aparición de esta capa rica en Ni revela el *split* de la fase AlNi observado anteriormente en las cuplas binarias Ni / Al / Ni. Los granos ricos en Ni poseen un tamaño mayor con respecto a los centrales y se encuentran prácticamente libres de partículas que actúen como anclaje en sus bordes.

Los demás aleantes, excepto el Co, muestran una partición preferencial en los granos de la capa adyacente al MB y en los precipitados de la región central que aún permanecen estables con el aumento de la temperatura luego de 240 min.

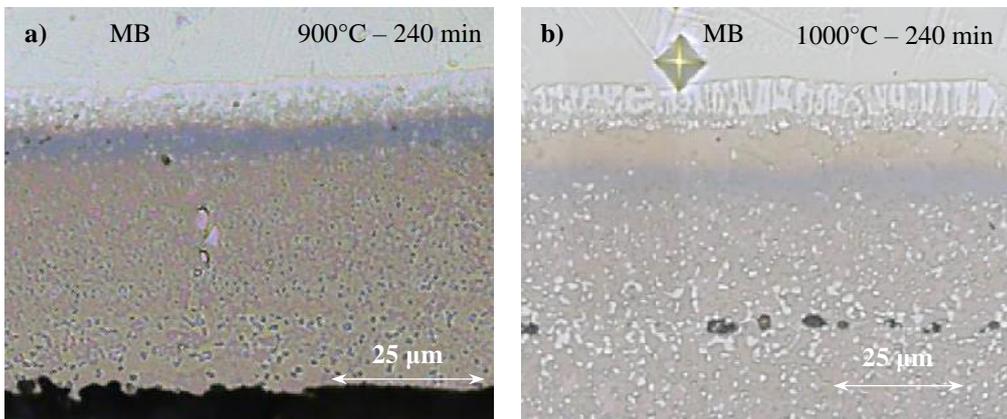
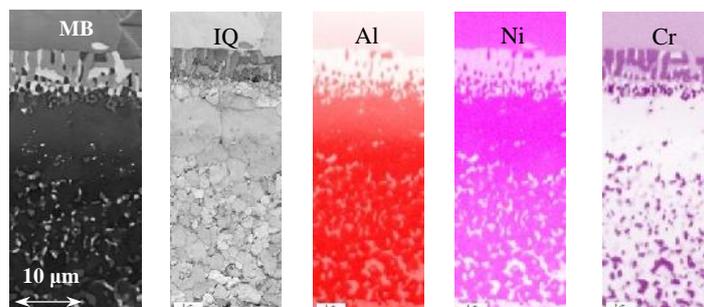


Figura 7.12. Microestructuras desarrolladas luego de 240 min a (a) 900°C (b) 1000 °C.



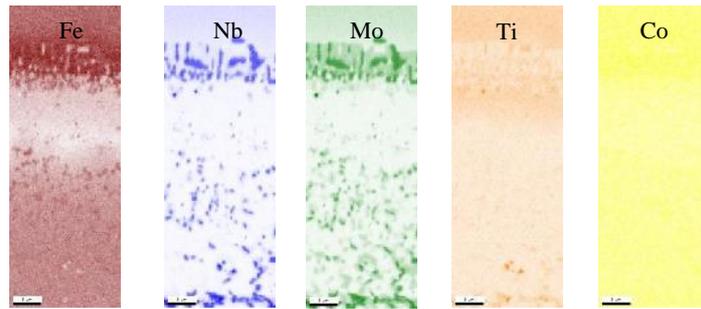


Figura 7.13. Distribución de aleantes en la soldadura fabricada a 1000°C y 240 min.

7.3.3. Identificación de las posibles fases mediante SEM EDS

Para la identificación de fases se fabricó una muestra a 1000°C y 1440 min de TT, con el fin de promover capas de espesores aún mayores que permitan el análisis mediante EBSD. Con el objetivo de alcanzar rápidamente las fases que permanecen estables a 1000°C, se utilizó un *foil* de menor espesor (< 50 μm). La Figura 7.14 muestra la micrografía óptica de la zona de interconexión. Se identificaron tres regiones bien definidas. Adyacente al metal base se observa la capa bifásica que contiene los granos del tipo columnar claros y que fue identificada como CL (del inglés, *columnar layer*, CL). Hacia el centro de la unión, una segunda región de granos crecidos fue identificada como la capa CG (del inglés, *coarse grains*, CG). En el límite de las dos capas se detectaron partículas de distintas morfologías ubicadas a lo largo de una línea que se observan en la Figura 7.14 como precipitados oscuros. El área que comprende el centro de la zona de unión se nombró EG (del inglés, *equiaxed grains*, EG) y está constituida por granos equiaxiales y fases secundarias en borde de grano. Además, se observan cavidades en la línea central por la falta de presión durante el proceso de soldadura.

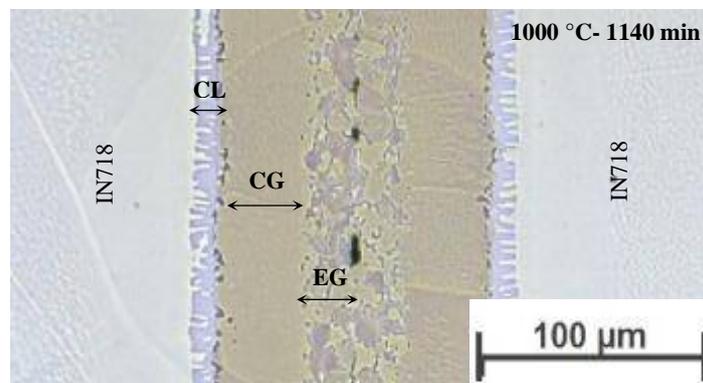


Figura 7.14. Zona de unión en la soldadura fabricada a 1000°C y 1440 min.

Dado que la soldadura se realiza bajo condiciones isotérmicas y que el tiempo de calentamiento y enfriamiento son despreciables con respecto a la duración de la etapa isotérmica, es posible suponer que la formación de fases estables en la muestra ocurre a 1000°C. La Figura 7.15 presenta la imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido y la distribución de elementos obtenida por un mapeo EDS en donde se distinguen los granos de cada una de las zonas nombradas anteriormente. Todos los elementos de aleación que provienen de la superaleación, excepto el Co, muestran una clara partición en la región analizada. Las áreas 1 y 2 indicadas en la figura, se muestran ampliadas en las imágenes 7.16 (a) y (b), respectivamente, en donde se indican con letras seis granos representativos de cada una de las 6 fases a identificar. Una inspección detallada de los granos crecidos y equiaxiales en la zona de unión, evidencia la presencia de precipitados esféricos nanométricos homogéneamente dispersos dentro de los granos y en borde de grano con morfologías de placas, Figura 7.16 (c). La composición química de los granos se presenta en la Tabla 7.2.

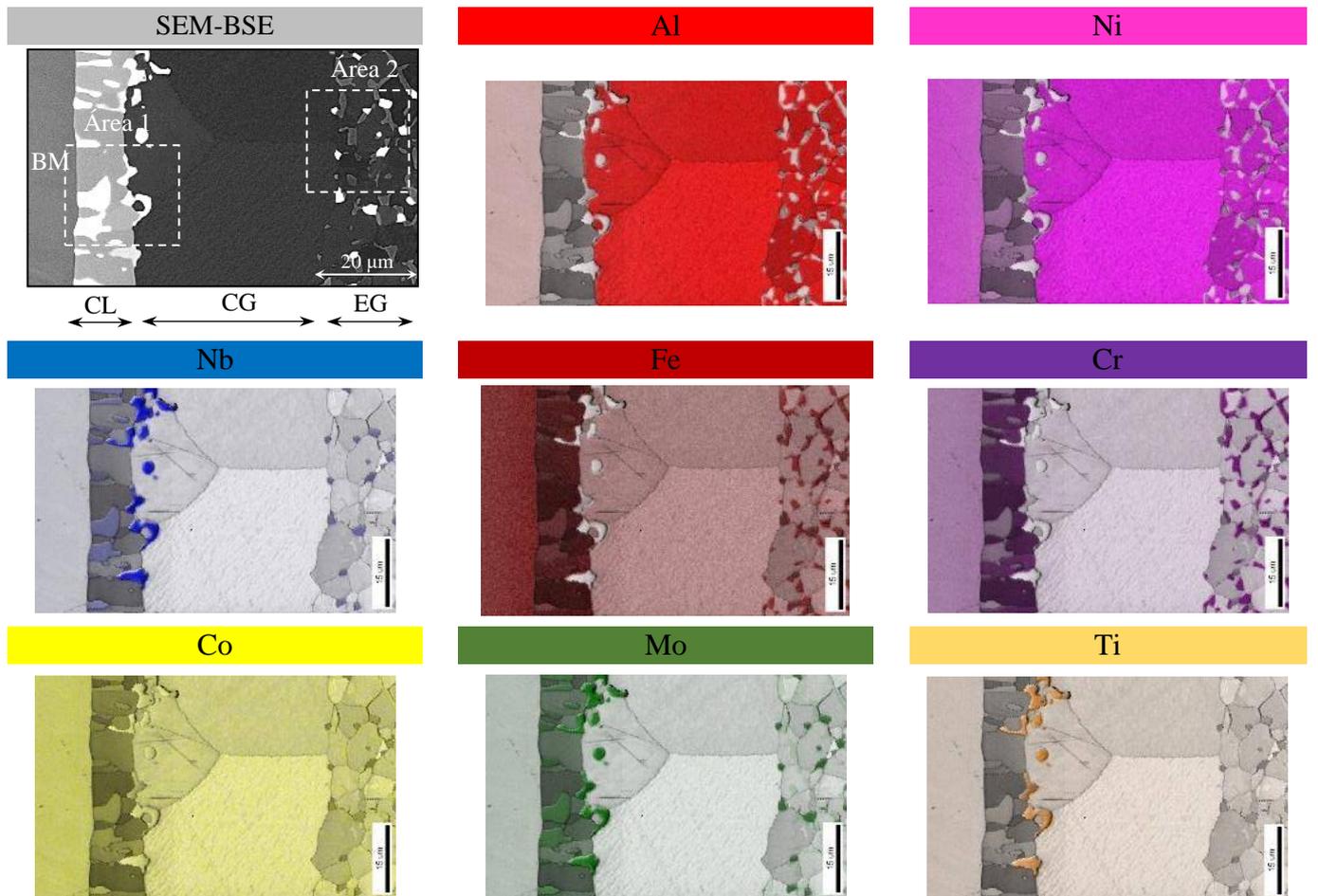
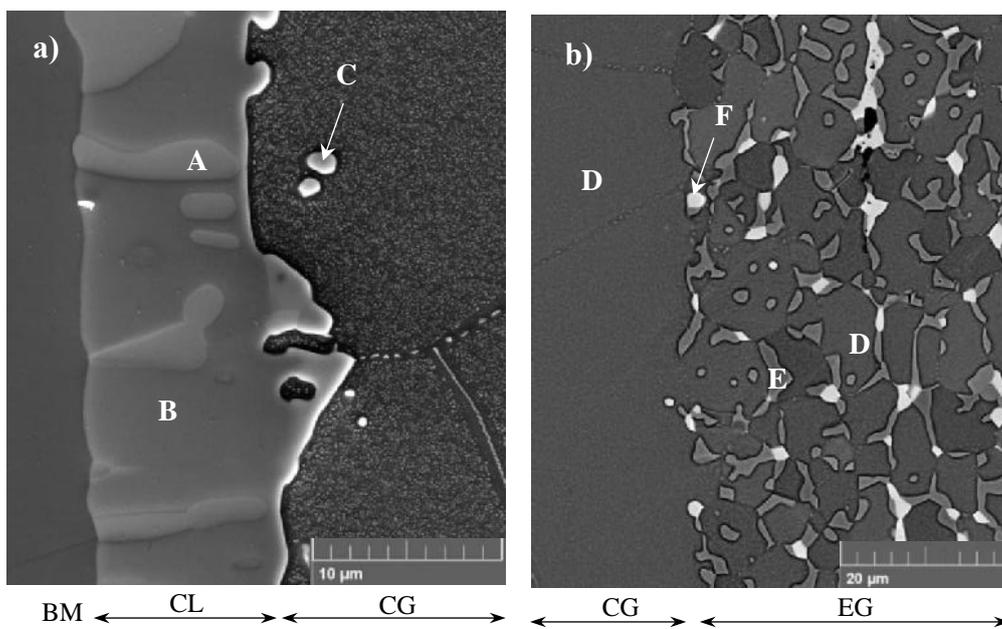


Figura 7.15. Imagen SEM y distribución de elementos en la zona de unión (mapeo EDS).



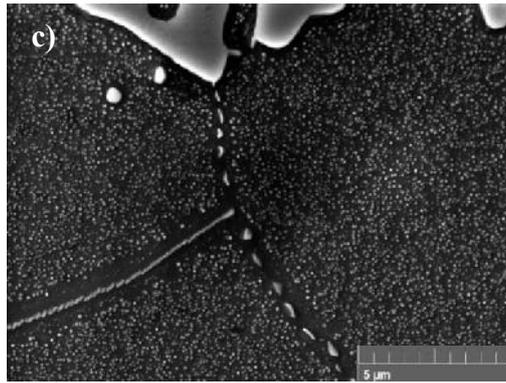


Figura 7.16. Microestructuras desarrolladas en la zona de unión a 1000°C y 1140 min: (a) capa CL, (b) capas CG y EG, (c) nanoprecipitados en los granos crecidos y equiaxiales.

Tabla 7.2. Composición química EDS de los granos analizados y fases posibles de la Fig. 7.16.

Grano	Composición (% at.)								Fases candidatas	Grupo Espacial
	AlK	NiK	CrK	FeK	NbL	MoL	TiK	CoK		
A	2	21	22	22	19	10	-	-	δ -Ni ₃ Nb ϵ -Fe ₂ Nb / NbCr ₂ (HT) Cr ₂ Nb (LT) μ -FeMo α -(Cr,Mo)	Pmmn P63/mmc Fd-3m R-3m Im-3m
B	3	18	44	24	2	6	-	-	σ α -(Cr,Mo)	P42/mnm Im-3m
C	-	4	2	2	72	3	15	1	MC M ₆ C	Pm-3m Pm-3m
D	33	48	6	9	-	-	-	-	AlNi	Pm-3m
E	3	16	47	24	2	6	-	-	σ α -(Cr,Mo)	P42/mnm Im-3m
F	3	18	25	28	16	8	-	-	δ -Ni ₃ Nb ϵ -Fe ₂ Nb / NbCr ₂ (HT) Cr ₂ Nb (LT) μ -FeMo α -(Cr,Mo)	Pmmn P63/mmc Fd-3m R-3m Im-3m

La capa CL es de naturaleza bifásica y concentra metales de transición provenientes del IN718 y no presenta cantidades significativas de Al. El grano “A” contiene cantidades prácticamente iguales de Nb, Cr, Ni y Fe que rondan un 20%, mientras que la concentración de Mo es de un 10%. El grano “B” posee la concentración más alta de Cr (44 at. %) en esta capa, incluyendo también cantidades significativas de Fe (18%) y Ni (24%), y en menor medida de Mo (6%). El grano “C” está constituido principalmente por elementos formadores de carburos como Nb y Ti. En la capa CG los granos son ricos en Ni (48%) y Al (33%) con

cantidades menores de Fe y Cr. Debido a las pequeñas dimensiones de las partículas y a la resolución espacial de la técnica, no fue posible determinar la composición química de los precipitados dispersos en los granos AlNi de la Figura 7.16 (c). En consecuencia, es importante mencionar que la composición química indicada para el grano “D” es un valor promedio que tiene en cuenta a la matriz y a los precipitados. En la zona central que comprende la capa CG, los granos “E” y “F” se ubican en el borde de los granos equiaxiales y crecen en contacto entre sí. La composición química indica que el grano “E” es rico en Cr, mientras que el grano “F” concentra cantidades significativas Nb, Mo, Cr, Ni y Fe y posee una composición similar a la que presenta “A”. Los granos crecidos de la capa CG y los equiaxiales de la capa EG presentaron la misma composición química y en las dos zonas se detectaron los nanoprecipitados.

En base a sus composiciones químicas se realizó una primera identificación de fases, agrupando los elementos de acuerdo a su solubilidad mutua y reduciendo el sistema de multicomponente a binario. Esta simplificación se realizó con el fin de tomar como punto de partida sistemas conocidos más sencillos que sirvan de base para la determinación posterior de la estructura cristalina. En el Anexo I se detalla el procedimiento realizado para la determinación de algunas de las fases candidatas de cada uno de los granos analizados. En la Tabla 7.2 se listan las composiciones puntuales de los granos y la información de las posibles fases para cada uno de ellos.

7.3.4. Determinación preliminar de la estructura cristalina de las fases mediante SEM EDS-EBSD

La estructura cristalina de cada una de las fases candidatas propuestas en la Tabla 7.2 se contrastó con las estructuras cristalinas de los granos a través de la comparación de sus patrones de Kikuchi. Cabe destacar que para realizar una comparación confiable se evaluaron tres granos diferentes de cada una de las fases presentes en la zona de unión. Las Figuras 7.17 y 7.18 muestran a modo ilustrativo los patrones de Kikuchi de granos individuales de cada fase. Las líneas de colores superpuestas en ellos representan distintas bandas (de ancho nulo) simuladas por el software para el candidato ingresado. La coincidencia entre las bandas simuladas y las experimentales puede utilizarse como medida de la probabilidad de que la estructura propuesta sea la correcta. Si bien existen distintas formas de definir la probabilidad, en este trabajo la selección de las fases potenciales se basó en el índice de confianza CI calculado automáticamente por el software. La Tabla 7.3 lista las fases finales seleccionadas en base al sistema cristalino. Los archivos de información cristalográfica CIF ingresados manualmente al software se obtuvieron de la base de datos FIZ Karlsruhe.

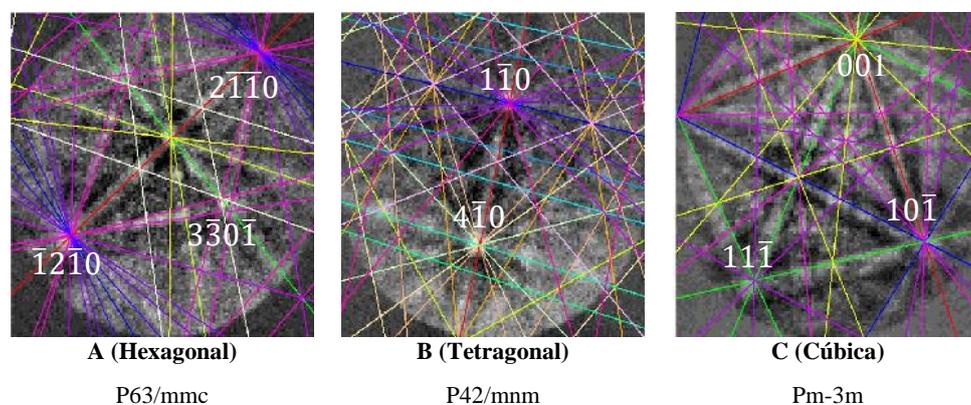


Figura 7.17. Comparación de los patrones de Kikuchi simulados y experimentales de los granos A, B y C (de la Fig 7.16 (a)).

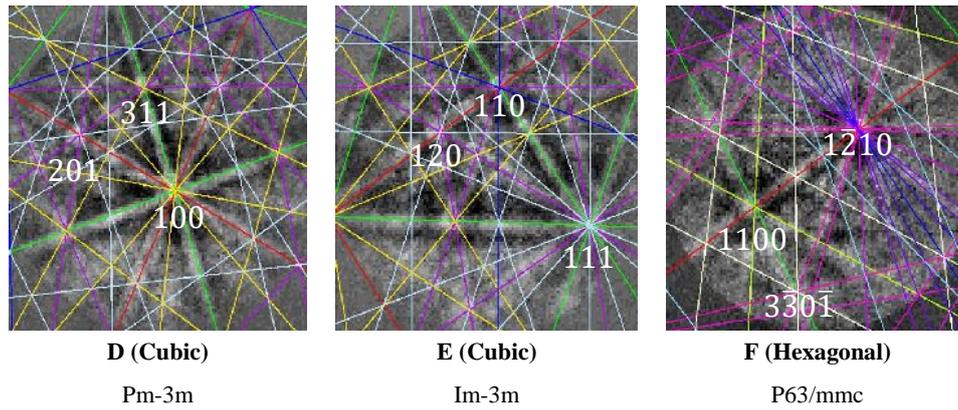


Figura 7.18. Comparación de los patrones de Kikuchi simulados y experimentales de los granos D, E y F (de la Fig. 7.16 (b)).

Tabla 7.3. Información cristalográfica de las fases finales determinadas.

Grano (Fase)	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Estructura tipo	Código base de datos
A, F (Fe ₂ Nb)	Hexagonal	P63/mmc (194)	Laves(2H)- MgZn ₂	ICSD 626379
B (σ)	Tetragonal	P42/mnm (136)	U(beta)-CrFe	ICSD 102316
C (NbC)	Cubic	Pm-3m (221)	C ₃ Ta ₄	ICSD 163741
D (AlNi)	Cubic	Pm-3m (221)	CsCl	ICSD 58037
E (α-Cr)	Cubic	Im-3m (229)	bcc-W	ICSD 626310

Luego del análisis de la estructura cristalina en granos discretos, se realizó la indexación de dos regiones análogas a las áreas 1 y 2 de la Figura 7.15 con el fin de abarcar todas las fases presentes en la zona de unión. Para ellos se realizaron barridos simultáneos de EBSD y EDS y se obtuvieron los mapas de las áreas en donde las fases son discriminadas por composición y estructura cristalina, asumiendo que los candidatos determinados en la Tabla 7.3 son correctos. Las Figuras 7.19 (a) y (b) muestran el mapa de fases y el mapa correspondiente al CI del área 1, respectivamente. Los dos mapas fueron superpuestos a la imagen de calidad para mejorar la identificación de los bordes de la región analizada. La escala de color en el mapa CI indica que la estructura cristalina tiene buena coincidencia con la determinada cuando el color tiende a rojo (correspondiente a un CI que tiende a 1). De acuerdo con la escala de color, esto sugiere que los granos correspondientes a las fases Laves y σ no presentan una indexación buena, indicando que la determinación de las fases podría no ser adecuada. La identificación de fases mediante EBSD realizada recientemente por Leng (2020), indica que en la capa CL las fases presentes que aparecen de forma intercalada son las fases δ-Ni₃Nb y σ. En su investigación, la superaleación Inconel-625 es recubierta mediante un proceso de aluminizado (*aluminized diffusion coating*) durante 2 h a 1100 °C seguido por un TT de 4 h a 840°C. En este trabajo la presencia de la fase δ-Ni₃Nb fue considerada como una de las candidatas iniciales como se muestra en la Tabla 7.2. Sin embargo, fue descartada en el proceso de indexación por su baja coincidencia con el patrón obtenido de los granos “A” y porque la composición química indica que se encuentran en una zona empobrecida en Ni, lo que resulta inconsistente con la nucleación de la fase δ-Ni₃Nb en la capa CL. Por otro lado, debido a que la temperatura de unión se encuentra en el límite de *solvus* de dicha fase (Sims, 1987), es de esperar que luego de 1440 min de TT la fase no se encuentre presente en la zona de unión. A pesar del valor bajo del CI que se obtuvo para la fase σ, la determinación de las fases AlNi y σ resultaron ser coincidentes con la identificación realizada por Goward (1971) y Bianco (1993) basada en la composición química y por Leng (2020) y Pillai (2019) en base a la estructura cristalina.

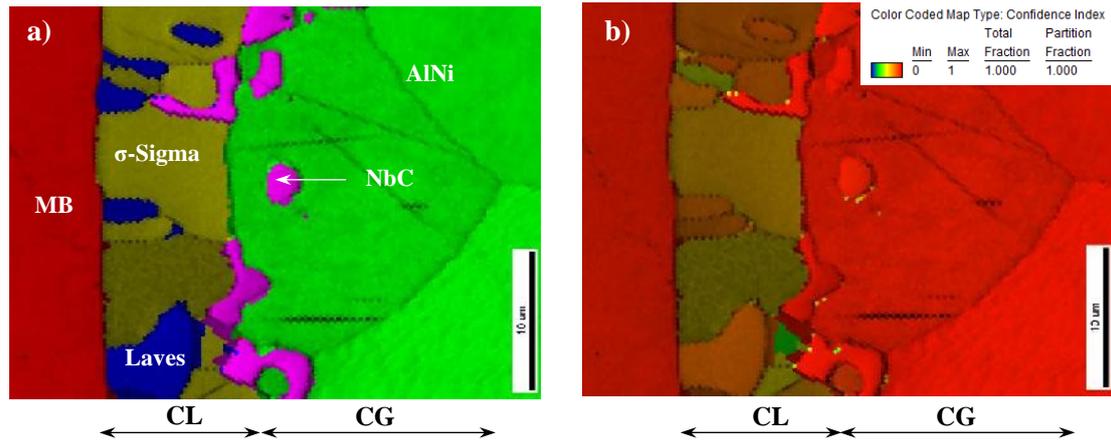


Figura 7.19. CL y CG en el área 1 (a) Mapa de fases+IQ y (b) mapa CI+IQ en la unión procesada a 1000 °C y 1440 min.

La Figura 7.20 (a) y (b) muestran el mapa de fases y el mapa CI, respectivamente, de un área morfológicamente equivalente al área 2 indicada en la Figura 7.15. Los bordes de granos en el mapa de fases fueron resaltados para visualizar de forma más clara los límites entre ellos. Las regiones verdes localizadas en la capa EG en la Figura 7.17 (b) indican que la indexación de “F” como fases Laves no presenta un índice de confianza alto indicando que la indexación no es lo suficientemente buena para esa fase.

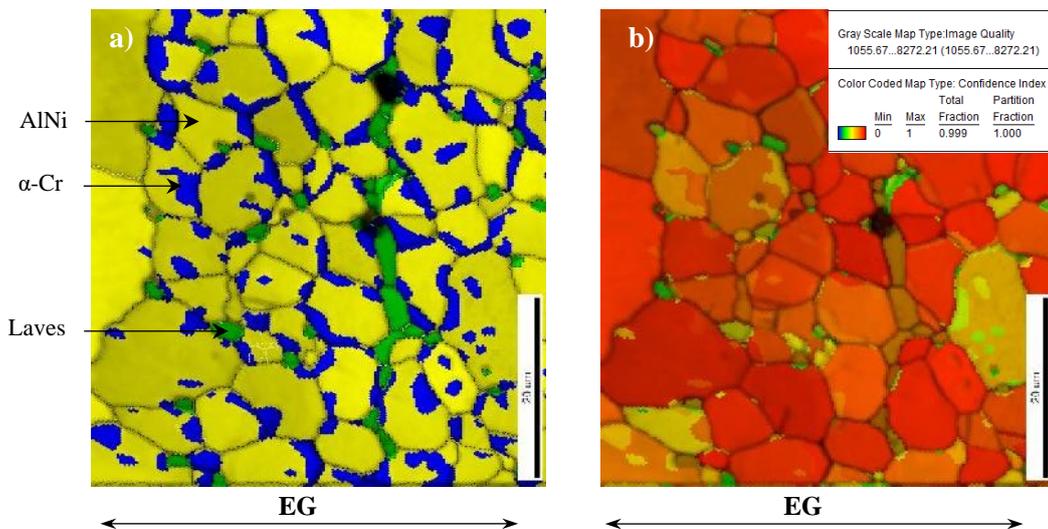


Figura 7.20. EG en el área 2 (a) Mapa de fases + IQ y (b) Mapa de CI + IQ en la unión procesada a 1000°C y 1440 min.

La identificación de las fases AlNi y α -Cr en la zona EG concuerda con la literatura (Goward, 1971) y los estudios de Pillai (2019) en donde se encuentra que la fase α -Cr se localiza en el borde de los granos de la fase AlNi. Morfologías similares a los granos “F” son asociados a la formación de carburos en las investigaciones llevadas a cabo por Naumenko (2017) y Pillai (2019). Sin embargo, a diferencia de las aleaciones estudiadas por los autores, en la aleación IN718 el contenido de C es bajo para promover una gran cantidad de carburos. En los recubrimientos fabricados por Pauletti (2018) también existen precipitados presentes en la fase AlNi pero no son identificados por los autores de acuerdo a su estructura cristalina.

El mapa IQ de la figura 7.21 muestra una región de la soldadura que incluye las áreas 1 y 2. Las zonas reveladas en las Figuras 7.19 (b) y 7.20 (b) con un CI bajo, pueden deberse a la presencia de morfologías no

planas que afectan la calidad del patrón. Estas zonas son coincidentes con las zonas gris oscuro del IQ en donde es esperable una mala calidad en el patrón de difracción. De las Figuras 7.17 y 7.18 puede comprobarse que los patrones correspondientes a los granos “A”, “B” y “F” son difusos con lo que el reconocimiento de las bandas probablemente no sea suficiente para asegurar una indexación confiable. Sin embargo, los valores de composición química son compatibles con las fases seleccionadas. Por otro lado, no se debe perder de vista que el índice de confianza es el resultado de un esquema de “votos” e incluso cuando resulta en un valor bajo, la indexación puede ser correcta. Esto puede ocurrir en la identificación de estructuras cristalinas que presentan menos simetría que las cúbicas, en donde el número de bandas seleccionadas puede afectar el CI, disminuyendo su valor, aunque la indexación sea acertada (De Vincentis, 2021). De forma inversa, un CI alto puede resultar en una indexación inadecuada (Field, 1997). Es por ello que es fundamental contar con composición química de la fase a indexar.

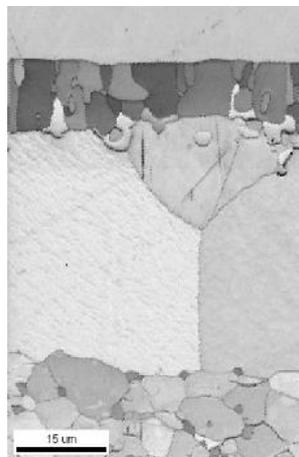


Figura 7.21. Mapa IQ de las zonas analizadas.

7.3.5. Determinación de los parámetros de red mediante TEM

Para complementar la identificación de fases se analizó mediante TEM la lamela de una soldadura procesada a 1000°C durante 120 min. La Figura 7.22 (a) muestra la imagen obtenida por microscopía óptica de la zona de unión en donde pueden distinguirse claramente las tres zonas identificadas anteriormente: CL, CG y EG, y el sitio de extracción de la lamela correspondiente a una de las mitades de la unión. El tiempo menor de tratamiento térmico se ve reflejado en espesores y dimensiones más pequeñas de las fases presentes en la zona de unión. Las principales áreas analizadas por microscopía de transmisión se encuentran esquematizadas en la Figura 7.22 (a) e indicadas en la Figura 7.22 (b). Se analizaron granos representativos correspondientes a 5 de las 6 fases identificadas previamente con EBSD y que fueron nombrados utilizando la misma nomenclatura según la fase (A, B, D, E y F) como se muestra en la Figura 7.23, en donde cada grano se presenta junto con su patrón de difracción de área selecta. A diferencia de la muestra procesada durante 1440 min, no se observaron nanoprecipitados en el interior de los granos crecidos o equiaxiales.

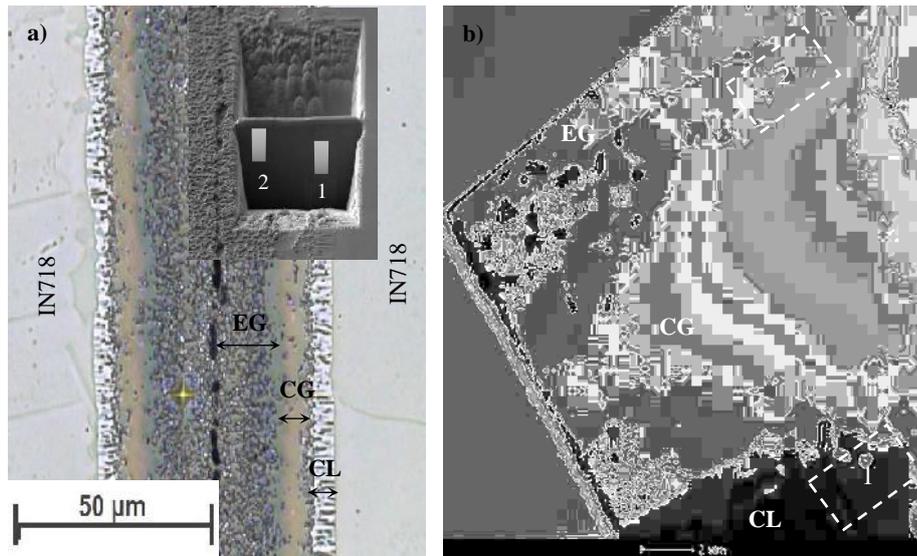


Figura 7.22. Zona de unión de una soldadura unida a 1000°C y 120 min. (a) Ubicación de la lamela analizada con TEM (b) áreas seleccionadas para el análisis.

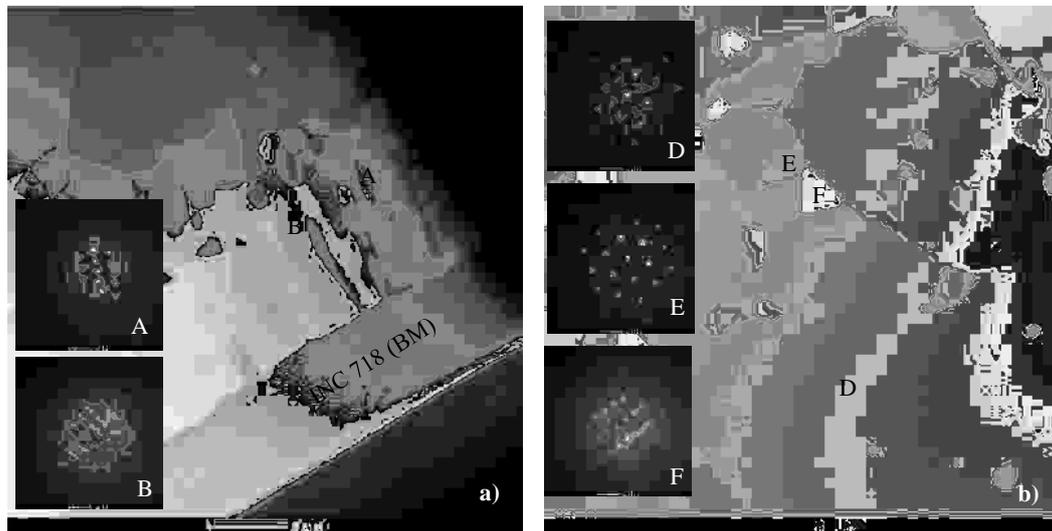


Figura 7.23. Imágenes TEM y patrones SAED de los granos analizados en (a) Área 1 – capa CL, y (b) Área 2 – capas CG y EG.

Tomando como punto de partida la identificación preliminar realizada con EBSD, se calcularon los parámetros de red de las celdas de los granos de la Figura 7.23. Los valores calculados se compararon con la información de los archivos CIF de los candidatos seleccionados. Los patrones de puntos indexados se presentan en la Figura 7.24, en donde se modificó el contraste para mejorar la medición entre los centros de las reflexiones. La Tabla 7.4 resume los parámetros cristalográficos medidos para cada uno de los granos. En todos los casos examinados el error relativo del parámetro de red es menor al 10%, sugiriendo una indexación aceptable. Sin embargo, es importante notar que las referencias utilizadas corresponden a fases binarias, mientras que los granos analizados son de naturaleza multicomponente. Por otro lado, la indexación coincide con la realizada de forma preliminar con EBSD. En particular, la indexación de los granos nombrados “A”, “B” y “F” fue satisfactoria y corrobora la identificación preliminar realizada por EBSD.

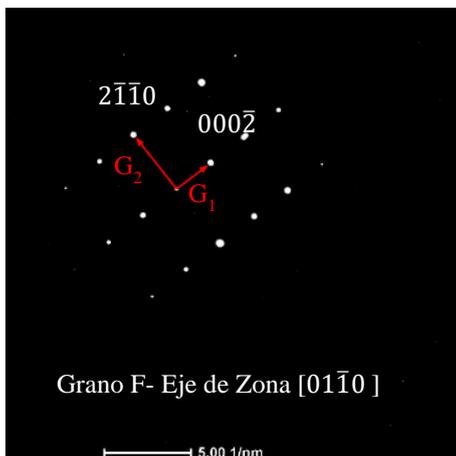
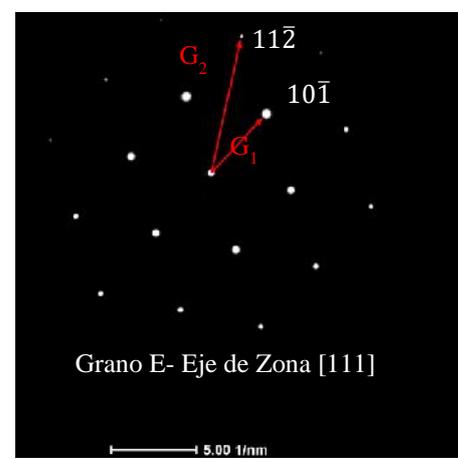
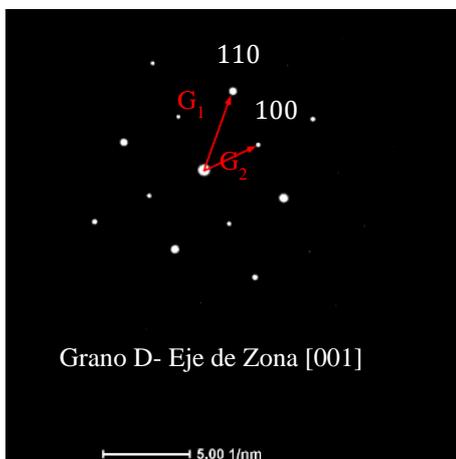
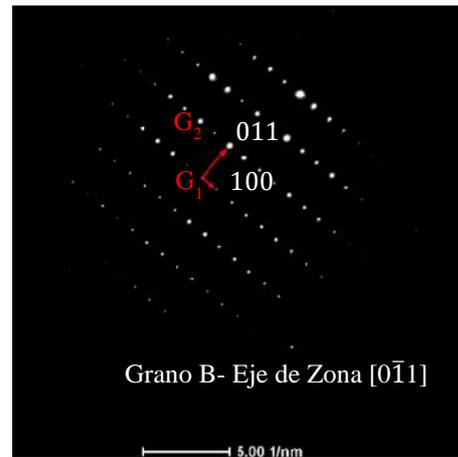
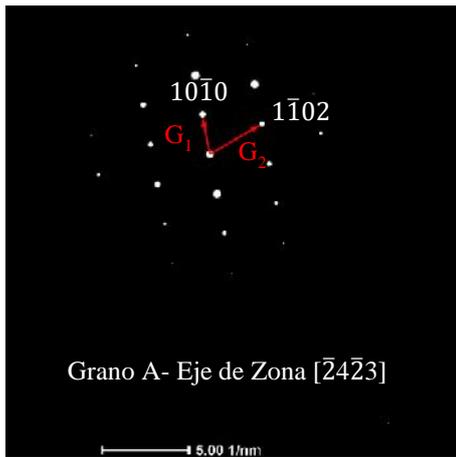


Figura 7.24. Patrones de difracción indexados de los granos A a F (Fig. 7.23).

Tabla 7.4. Parámetros de red e información cristalográfica de las fases identificadas mediante TEM.

Grano	Fases	Parámetros de red (Å)		Error Relativo (%)	Grupo espacial n°	Base de datos
		Medidos	CIF			
A	Laves	a = 4.8	a = 4.834	-0.7	194	ICSD 632773
		c = 7.6	c = 7.890	-3.8		
B	Sigma	a = 8.7	a = 8.800	-1.1	136	COD 9016031
		c = 4.4	c = 4.544	-3.2		
D	AlNi	a = 2.9	a = 2.882	0.6	221	ICSD 58037
E	α -Cr	a = 2.8	a = 2.9	-3.5	229	COD 1524007
F	Laves	a = 4.8	a = 4.834	-0.7	194	ICSD 632773
		c = 7.8	c = 7.890	-1.1		

7.3.6. Comparación de la composición química de las fases mediante EDS: SEM vs. TEM

En las Tablas 7.5 y 7.6 se lista la composición química obtenida de cada grano identificado en la muestra tratada durante 120 min (Figura 7.22) y en la soldadura tratada durante 1440 min (Figura 7.14), respectivamente.

A pesar de que la estructura cristalina determinada por las dos técnicas resultó consistente, los valores de composición química presentados en las tablas muestran diferencias notables entre granos asignados a una misma fase. Esto puede deberse al tiempo de procesamientos de cada unión, a las condiciones energéticas del haz de electrones y a la geometría de las muestras que son notablemente diferentes. En el caso de las mediciones realizadas en la lamela, en todos los espectros de EDS se detectaron picos CuK_α y CuK_β provenientes de la rejilla de Cu a la que fue soldada la lamela. Esto evidencia que los alrededores poseen una contribución notable en la recolección de las energías emitidas. Dado que el MB y el MA no poseen Cu, los picos fueron descartados y los porcentajes recalculados. Debido al potencial elevado del haz incidido en TEM siempre existe una contribución energética de los alrededores cuando se mide la composición química de un grano o precipitado inmerso en fases de distinta naturaleza o en bordes de grano. En este aspecto, la energía utilizada en el SEM es menor. Como contraparte, el potencial utilizado en el SEM entre 15-20 kV sólo puede excitar a las líneas L de los elementos pesados tales como el Mo y Nb, mientras que con la energía utilizada en un TEM es posible medir la emisión de las líneas K, lo cual es siempre recomendable. Estas diferencias entre el equipamiento utilizado contribuyen a las diferencias observadas en la composición química de los granos.

Debido a la naturaleza semi-cuantitativa del EDS en los dos tipos de mediciones, los valores obtenidos no pueden ser utilizados para dar valores cuantitativos de la composición química. No obstante, son adecuados para comparar las concentraciones de los elementos en cada fase de manera cualitativa. De las dos tablas se observa que los elementos predominantes en cada grano son prácticamente los mismos independientemente de la técnica.

Tabla 7.5. Composición química (at. %) de los granos identificados con TEM-EDS (Fig. 7.20).

Grano	Composición (at. %)						
	Al K	Ni K	Fe K	Cr K	Nb K	Mo K	Ti K
A	1.03	23.42	32.49	28.01	10.67	3.09	1.26
B	0.32	16.63	28.11	52.07	0.65	1.64	0.54
D	31.37	55.28	10.45	2.24	0.1	0.1	0.42
E	8.57	9.21	21.11	59.27	0.1	1.28	0.42
F	7.87	4.68	40.5	28.53	12.89	3.08	2.39

Tabla 7.6. Composición química (at. %) de los granos identificados con SEM-EDS (Fig. 7.13).

Grano	Composición (at. %)						
	Al K	Ni K	Fe K	Cr K	Nb L	Mo L	Ti K
A	2	21	22	22	19	10	-
B	3	18	24	44	2	6	-
D	33	48	9	6	-	-	-
E	3	16	24	47	2	6	-
F	3	18	28	25	16	8	-

7.3.7. Discusión sobre la Identificación de las fases a 1000°C

La identificación de fases realizada muestra concordancia entre las técnicas utilizadas, aunque las fases identificadas como Laves y σ , no presentan un índice de confianza elevado por medio de EBSD. Esto se debe probablemente a dos motivos. Por un lado, puede deberse a las dificultades en la preparación superficial de la muestra asociadas a las diferencias en las propiedades fisicoquímicas de las fases que coexisten en un volumen relativamente pequeño. Estas dificultades conducen a que las superficies de las partículas no sean perfectamente planas y por lo tanto sea difícil obtener patrones de Kikuchi claros. Por otro lado, las fases que presentaron un CI bajo, tanto en la capa CL como en la EG, son fases de naturaleza no cúbica con lo que el valor del índice podría estar relacionado con los aspectos estadísticos del mismo mencionados en la sección 7.3.4.

La identificación de fases realizada se discutirá comenzando con las fases presentes en la capa adyacente al MB (capa CL) y avanzando hacia el centro de la zona de interconexión (capa EG).

Dentro de la capa CL, los granos etiquetados como “A” se asocian con una fase Laves de acuerdo a la composición química y estructura cristalina obtenida. Su fórmula general reportada es del tipo $(\text{Fe, Cr, Ni})_2(\text{Mo, Ti, Nb})$ (Schirra, 1991). Esta fase de estructura hexagonal se observa en las superaleaciones que contienen Nb luego de ser sometidas a temperaturas altas y tiempos prolongados (Sims, 1987). Teniendo en cuenta las composiciones químicas listadas en las Tablas 7.5 y 7.6, es probable suponer que los átomos de Mo sustituyan a los átomos de Nb mientras que el Cr y el Ni sustituyen al Fe. Los parámetros de red calculados resultan consistentes con los valores disponibles en la bibliografía para esta fase (Davis, 1997; Wilson, 2017). Además, las fases Laves son capaces de disolver un tercer elemento preservando su estructura cristalina (Stein, 2005). Como ejemplo, la fase Fe_2Nb es capaz de disolver grandes cantidades de Al según la temperatura (Palm, 2009). Dentro de la misma capa, la cantidad más alta de Cr se concentra dentro de los granos identificados como “B”. Los parámetros de red obtenidos están en acuerdo con la identificación de un grano de la fase σ de estructura tetragonal en concordancia con la literatura (Leng, 2020).

En el límite entre la capa CL y la capa CG, las partículas etiquetadas con la letra “C” en la Figura 7.16 (a) fueron caracterizadas únicamente por EBSD, debido a que en la lamela obtenida por FIB no se lograron patrones de difracción claros de esas partículas. Su composición rica en Nb y su morfología sugieren que se trata de un carburo cúbico del tipo MC en concordancia con la identificación realizada tempranamente por

Goward (1971) en base a la composición química. En su trabajo reciente, Leng (2020) distingue también la presencia de carburos cúbicos del tipo $M_{23}C_6$ en contacto con carburos del tipo MC, sin embargo, en este trabajo los carburos $M_{23}C_6$ fueron descartados ya que no se midieron cantidades apreciables de Cr en estas partículas luego de 1440 min. Como se mencionó anteriormente, el contenido de carbono en el IN718 es muy bajo. Sin embargo, el C presente podría provenir de la descomposición de los carburos presentes en el sustrato.

Dentro de la capa CG, los granos denominados como “D” pertenecen a la fase AlNi. Tanto en las muestras sometidas a tratamientos térmicos cortos (ej. 120 min) como a las sometidas a TT prolongados, 1440 min, los granos en esta capa poseen composiciones ricas en Ni con contenidos de Fe y Cr. Esta fase mostró una muy buena correlación mediante las dos técnicas empleadas para su identificación.

En la capa EG, los granos de la fase AlNi se encuentran rodeados por placas continuas identificados como granos “E”. La composición y volumen de celda permitieron identificar estas placas como la fase cúbica α -Cr que presenta solubilidad total con elementos tales como el Mo y el Fe, y es capaz de disolver cantidades de Ni y Al de acuerdo a los diagramas binarios Cr-Al y Cr-Ni (Baker, 1992). El contenido de Cr mayoritario en las partículas “E” y los parámetros de red calculados indican una identificación consistente. Dentro de esta misma capa, las partículas identificadas como “F” fueron indexadas como una fase Laves de estructura hexagonal, al igual que las partículas “A”. Los parámetros de red son adecuados para este tipo de fase. Cabe mencionar que los granos de Laves presentes tanto en la capa CL como en la capa CG tienen la particularidad de estar en contacto con fases ricas en Cr.

Los nanoprecipitados esferoidales se observaron inmersos en la matriz AlNi rica en Ni en las capas CG y EG únicamente en la muestra procesada a 1000°C durante 1440. Su morfología podría estar relacionada con precipitado gama prima (γ' -Ni₃Al) que comúnmente se encuentra en la superaleación. Sin embargo, no es posible asegurar su presencia ya que la composición de la matriz en la que se encuentran inmersos difiere notablemente de la del MB. La presencia de granos de AlNi con precipitados también fue observada por otros autores a 1000°C (Dutta, 2013), aunque su naturaleza estructural no fue identificada.

7.4 Conclusiones parciales

Las condiciones de unión empleadas sin presión externa durante la fabricación, conducen a una escasa integridad de las uniones evidenciada por la presencia de cavidades.

La determinación de posibles candidatos en base a un análisis exhaustivos de los sistemas binarios, resultó de gran utilidad como punto de partida para la identificación final de las fases. Si bien no es posible determinar su composición exacta, la partición química de los elementos en la zona de unión y la información cristalográfica, son consistentes con la identificación final.

La afinidad entre el metal de aporte y el sustrato muestran que el diagrama binario de equilibrio Al-Ni rige las transformaciones de las fases mayoritarias en la zona de unión de forma análoga a las uniones binarias.

La interacción entre el Al y la superaleación IN718 en las cuplas IN718 / Al / IN718 soldadas mediante TLPB dan lugar a una zona de interconexión multifásica notablemente diferente a la microestructura observada del metal base a todas las temperaturas analizadas. A baja temperatura, la incorporación de Al resulta en una zona de unión rica en Al, incluso con largos tiempos de TT. A alta temperatura, la secuencia de capas observada se encuentra típicamente en los recubrimientos realizados en las superaleaciones mediante la cementación en caja en atmósferas ricas en Al estudiados por Goward (1971). La zona de unión es mayormente rica en Ni pero constituidas por zonas de granos columnares en donde los elementos como el Cr, Fe, Nb se concentran en fases TCP y zonas de granos de AlNi ricos en Ni que concentran el Al proveniente del metal de aporte. Las fases encontradas en el borde de los granos AlNi continúan estables luego de 1440 min a 1000°C formando placas

continuas y partículas ricas en Cr, Fe y Nb alrededor de estos. Los nanoprecipitados encontrados en los granos de AlNi no fueron identificados ya que no se encontraban presentes en la muestra analizada por TEM. Las partículas identificadas como carburos cúbicos MC requieren de un análisis de composición cuantitativos que revele la estequiometría de las mismas para ser conclusivos sobre el tipo de carburo cúbico presente en este sistema en particular.

8. EVOLUCIÓN MICROESTRUCTURAL Y CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE LA ZONA DE UNIÓN DE LAS CUPLAS IN718 / Al / IN718

8.1 Introducción y objetivos del capítulo

En el Capítulo VII se mostró que la soldadura por TLPB involucra la formación de un conjunto de capas que aumentan su espesor con el aumento del tiempo de tratamiento térmico, y que la fase AlNi cubre la mayor parte de la zona de unión. Además, esa fase presenta la particularidad de desdoblarse en una zona rica en Al y otra rica en Ni de forma análoga a lo que se observa en el sistema binario. Dado que las propiedades físicas y mecánicas de esta fase cambian notablemente en función de su composición, es de interés conocer la evolución y cinética de crecimiento de la fase. En este capítulo, se estudiarán los cambios microestructurales que tienen lugar en la zona de unión y la partición química que ocurre en el sistema multicomponente a 1000°C, haciendo hincapié en la cinética de crecimiento de las distintas capas y su mecanismo controlante.

8.1.1. Reacciones heterogéneas en estado sólido

A diferencia de la nucleación de fases inducidas por enfriamientos desde temperaturas por encima de una curva *liquidus*, en la metodología TLPB las fases sólidas nuclean bajo condiciones de temperatura constante. Si se considera un sistema binario con la presencia de un compuesto no estequiométrico como el de la Figura 8.1 y se ponen en contacto las aleaciones terminales α y β a la temperatura de unión (T_B) indicada en la figura, entonces comenzará la interdifusión de las especies A y B como consecuencia del gradiente en el potencial químico. La migración de la especie B hacia el sustrato α , causa la sobresaturación de esta fase que alcanza un equilibrio metaestable en la intercara. En la Figura 8.1 este estado corresponde al mínimo de energía libre en la curva de la fase α de composición $N^\alpha(\beta)$. Análogamente, la fase β alcanza un mínimo para la composición $N^\beta(\alpha)$ en la intercara de la cupla de difusión. Esta situación se esquematiza en las Figuras 8.1 mediante la curva tangente entre los dos mínimos, y en la Figura 8.2 en el tiempo inicial t_1 . En el estado sobresaturado, cualquier fluctuación de la composición en el lado de α en donde se cumpla que $N < N_n'$, favorecerá la nucleación del compuesto γ en la intercara α/β según la reacción en estado sólido $\alpha + \beta \rightarrow \gamma$ como se ilustra en el tiempo t_2 de la Figura 8.2. De forma análoga ocurrirá en el lado de β cuando la composición tome valores de $N < N_n''$. La composición en la intercara α/γ (y β/γ) evoluciona hasta la composición $N^\alpha(\gamma)$ (y $N^\beta(\gamma)$) en donde se establece el equilibrio local y la energía libre de Gibbs disminuye abruptamente como se observa en la Figura 8.1. Finalmente, el compuesto crece como se muestra en el tiempo t_4 de la Figura 8.2.

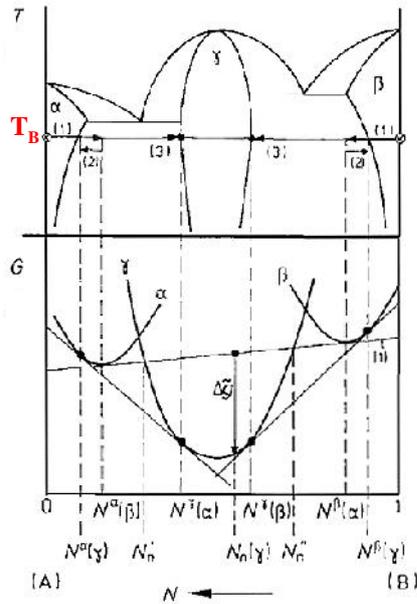


Figura 8.1. Diagrama binario con la presencia de compuestos no estequiométricos (adaptado de Schmalzried, 1995).

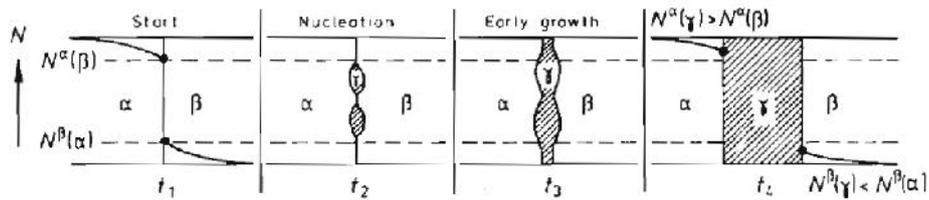


Figura 8.2. Etapas de nucleación y crecimiento en una reacción heterogénea (Schmalzried, 1995).

Durante formación de un compuesto, existen dos etapas que se alternan: (i) difusión de las especies atómicas, A o B, a lo largo del volumen del sólido en direcciones opuestas, (ii) reacción química en las intercaras de las capas en donde participan los átomos que difunden de A (o B) y los átomos del segundo componente B (o A) que se encuentran en la superficie. La etapa en donde ocurre la reacción química involucra la redistribución de la densidad electrónica de los orbitales atómicos, lo que resulta en la formación de moléculas, iones u otros grupos estables que intervienen en el crecimiento del compuesto en forma de capa (Dybkov, 2002).

8.1.2. Cinética de crecimiento de compuestos intermetálicos

La cinética de crecimiento de las capas homogéneas formadas en la zona de unión puede ser modelada con una ley de potencia, representada por la Ec. (8.1) (Dybkov, 2002):

$$\Delta x = k \cdot t^n \quad (8.1)$$

en donde x es el espesor de la capa, t es el tiempo de tratamiento isotérmico, n es el factor exponencial y k es la constante de la velocidad de crecimiento. El factor exponencial indica el mecanismo controlante de crecimiento. Los valores de n que tienden a 0.5 están asociados a mecanismos de crecimiento controlados por procesos difusivos en volumen, mientras que los valores de n que tienden a 1 indican mecanismos de crecimientos controlados por la reacción. Usualmente, la determinación de los parámetros k y n surge de un ajuste de datos experimentales, utilizando la forma logarítmica de la Ec. (8.2):

$$\log(x) = n \cdot \log(t) + \log(k) \quad (8.2)$$

Esta ley ha sido utilizada ampliamente para describir el mecanismo de crecimiento de los compuestos pertenecientes al sistema binario Al-Ni (López, 2002; Urrutia, 2014; Kwiecien, 2019) y en sistemas multicomponentes (Puente, 2020).

8.2 Metodología experimental

8.2.1. Fabricación de las uniones y preparación metalográfica

Las cuplas IN718 / Al / IN718 destinadas al estudio de la cinética de crecimiento de las capas fueron fabricadas en tubos de cuarzo bajo atmósfera inerte a 700, 800 y 1000°C. Los parámetros de unión se listan en la Tabla 8.1. En estos experimentos el espesor del metal de aporte fue relativamente grande, de 250 μm , con el fin de promover el desarrollo de capas de mayor espesor y así facilitar la medición de su espesor. La preparación metalográfica se realizó según los lineamientos del Capítulo V. Otro conjunto de muestras fue fabricado en el dilatómetro con un espesor de metal de aporte entre 70-90 μm para analizar la evolución de la microestructura en tiempos más cortos. Para más detalles ver la sección 5.3.2.

Tabla 8.1. Parámetros de fabricación de las uniones.

Equipamiento	Tubos de cuarzo
T _B (°C)	800, 900, 1000
Calentamiento (°C/s)	0.3
Enfriamiento (°C/s)	Templado en agua

8.2.2. Microscopía óptica y electrónica de barrido

La observación de las uniones se realizó por LOM y SEM en secciones transversales y con distintas magnificaciones. Las mediciones de composición química se realizaron en el SEM utilizando el detector EDAX-EDS. El voltaje de trabajo fue de 15 kV y la distancia de trabajo de 17-18 mm. El paso utilizado en los escaneos de EBSD fue de 0.30 μm . Los resultados fueron analizados con el software TSL OIM Analysis 8.0. El análisis por microscopía permitió medir los espesores de cada capa en cada uno de los tiempos analizados. El espesor reportado corresponde al promedio de 5 mediciones por capa, tomando la mitad de la unión. Para más detalles ver sección la 5.5.1.

8.3 Resultados y Discusión

8.3.1. Evolución de las capas en la zona de unión

La microestructura de las capas formadas en la zona de interconexión en función del tiempo de tratamiento térmico se evaluó con el fin de obtener una mejor visión de la cinética de la formación de las fases. las microestructuras correspondientes a los tratamientos isotérmicos de 1 a 240 min a 1000°C se muestran en las Figuras 8.3 (a)-(c).

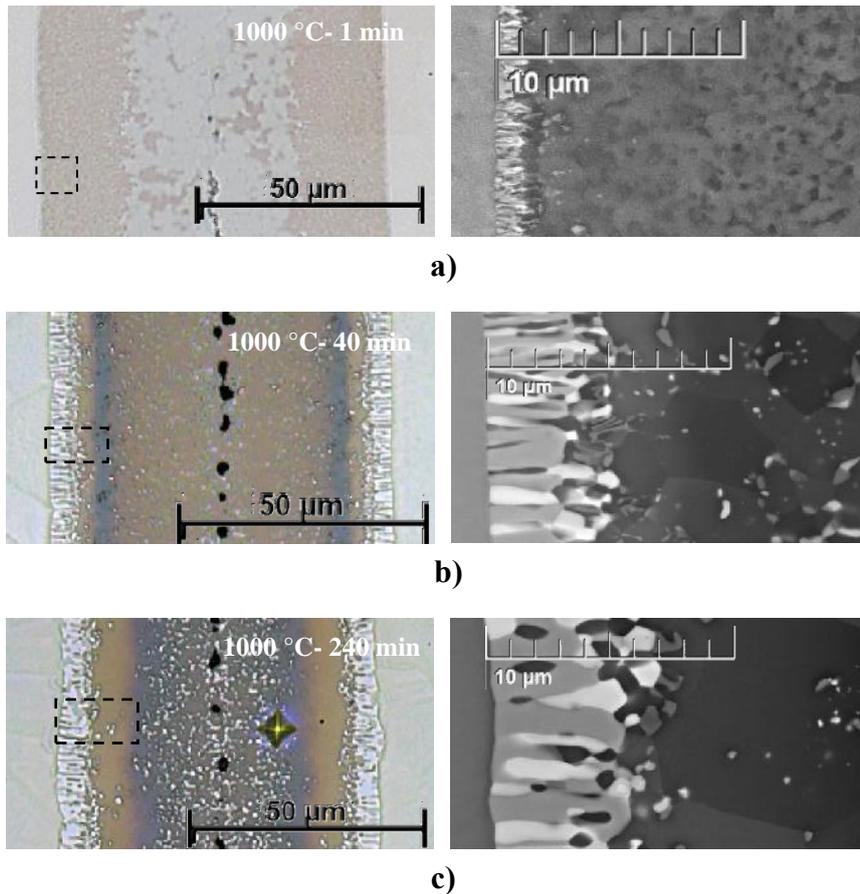


Figura 8.3. Metalografías ópticas (izq.) y SEM (der.) de las cuplas soldadas a 1000°C y (a) 1 min (b) 240 min (c) 1440 min. Los rectángulos punteados se muestran ampliificados a la derecha.

De acuerdo con el perfil de composición de la Figura 8.4, la zona de interconexión luego de 1 min de tratamiento térmico es rica en Al exhibiendo contenidos superiores al 50%. A pesar del tiempo de tratamiento isotérmico corto, a esta temperatura los elementos de aleación procedentes del MB alcanzan la línea central de la soldadura. Esto indica un fenómeno de difusión rápida de MB a la zona en donde se encontraba originalmente el Al puro. La fusión del Al en contacto con la superaleación provoca la disolución del sustrato causando la saturación del líquido principalmente rico en Ni y su posterior solidificación. Cerca de la línea central, la concentración media de Al es de 65 at.% con picos de 70 at.% en las áreas más oscuras de la Figura 8.4. Los elementos más pesados como el Mo, Ti y Nb, se concentran principalmente en el centro de la unión. El perfil EDS muestra que no queda aluminio puro en la zona de interconexión, lo que significa que la etapa de disolución se ha completado después de 1 min a 1000 °C. Dado que la velocidad de calentamiento utilizada en esta muestra fue lo suficientemente rápida como para evitar interacciones químicas a temperaturas inferiores a la T_B , puede suponerse que la disolución del MB y su solidificación ocurren durante la etapa isotérmica y/o la etapa de enfriamiento, lo que se evidencia por las microestructuras alargadas hacia el centro de la unión. En la capa CL existe una caída del contenido de Ni en comparación con el MB y concentraciones altas de Cr (30%) y Fe (20%) que favorecen la precipitación de las fases TCP como las Laves y la fase σ . Estas fases crecen inicialmente como granos columnares delgados junto al MB formando una capa 1 μm de espesor. En la capa EG indicada en la Figura 8.4, el Fe alcanza rápidamente una concentración constante de aproximadamente 10 at.% y el Cr revela algunos picos mayores a 10 %, indicando que la solubilidad máxima se superó en los granos de AlNi ricos en Al.

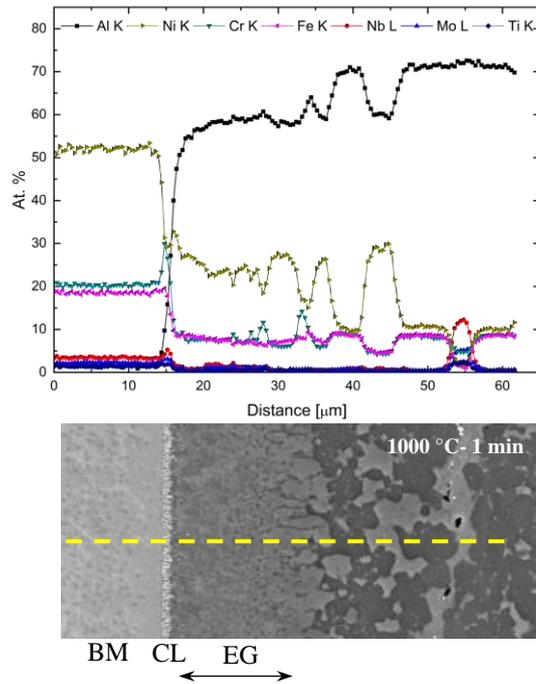


Figura 8.4. Perfil de composición e imagen BSE-SEM de la zona de unión de la cupla fabricada a 1000°C y 1 min. (Fig. 8.3 (a)).

Al aumentar el tiempo de unión hasta 40 min, las fases Laves y σ presentes en la capa CL crecen hasta alcanzar 4 μm de espesor, como se muestra en la imagen SEM-BSE de la Figura 8.3 (b). Hacia el centro, la soldadura está constituida principalmente por granos equiaxiales de AlNi con precipitados de α -Cr y Laves en el borde de grano, lo que resulta en la zona EG. La microestructura y el perfil de composición química en la zona de interconexión después de 240 minutos de tratamiento térmico se muestran en la Figura 8.3 (c) y 8.5, respectivamente, en donde las capas CL, CG y EG se encuentran bien distinguidas. El tiempo de la etapa isotérmica más prolongado conduce a un cambio marcado en la concentración de Ni, que disminuye abruptamente en la capa CL y aumenta en la zona central con respecto a la concentración obtenida luego de 1 min de tratamiento térmico. Luego de este tiempo, el Al alcanza una concentración de hasta 8 at.% en el sustrato adyacente a la zona de unión, indicando una migración a lo largo de la zona de unión hacia el metal base. Por el contrario, la difusión progresiva del Ni desde el IN718 hacia la unión provoca que su concentración en el sustrato junto a la zona de unión disminuya. El aumento considerable de Ni en la unión se manifiesta en el desarrollo de una zona de granos AlNi ricos en Ni, mientras que hacia la línea central aún permanecen los granos ricos en Al observados para tiempos menores. Esta heterogeneidad química dentro de la fase AlNi se distingue microestructuralmente en las metalografías de las Figuras 8.3 (b) y (c), donde es posible discernir dos capas que aparecen de color naranja (AlNi rica en Ni) y azul (AlNi rica en Al). La línea entre las dos capas mencionadas se encuentra indicada en la Figura 8.5 en donde las concentraciones del Al y el Ni tienden a 47 at.% aproximadamente. La composición en ese punto se identifica como la composición equiatómica y el límite entre los lados AlNi rico en Ni y AlNi rico en Al es la línea del *split*. La partición química dentro de la fase AlNi en las uniones IN718 / Al / IN718 posee las mismas características que las observada por otros autores (Puente, 2020; Pauletti, 2018), en donde la zona rica en Al presenta precipitados mientras que su contraparte se desarrolla como una capa lisa rica en Ni. De forma análoga al sistema binario (sección 6.3.1), se analizó la línea del *split* a través de mapeos EBSD. La zona estudiada se muestra en la micrografía óptica de la Figura 8.6 (a) que corresponde a la soldadura realizada a 1000°C durante 240 min. El mapa IPF y la distribución de Al superpuesta al IQ se muestran en las Figuras 8.6 (b) y (c), respectivamente. Las áreas negras

del mapa IPF corresponden a las capas CL y a las fases en borde de grano presentes en la capa EG, que se desactivaron para visualizar solo la fase AlNi. El mapa IPF y la distribución de Al muestran que no hay un límite microestructural entre las regiones ricas en Ni y ricas en Al, lo que sugiere que la partición se lleva a cabo dentro de los granos sin un mecanismo de nucleación, pero que implica una partición química, como se observó en el intermetálico binario (sección 6.3.1).

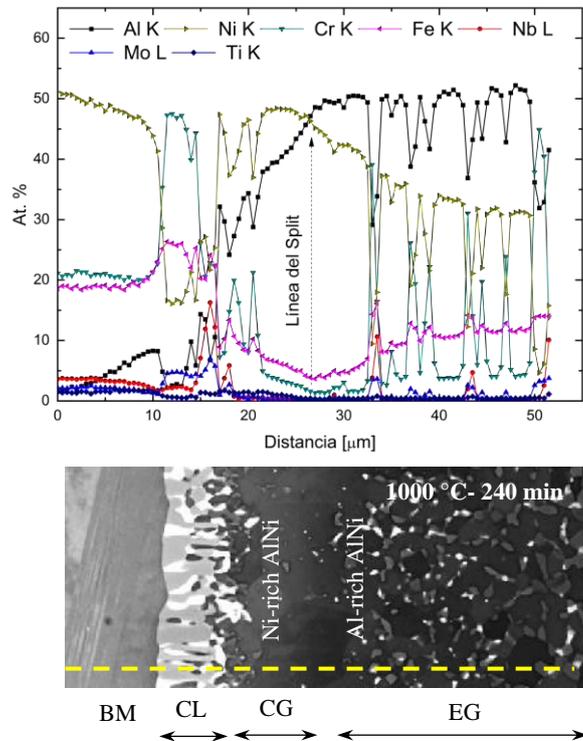


Figura 8.5. Perfil de composición a lo largo de la zona de unión de la cupla fabricada a 1000°C y 240 min (Fig. 8.3 (c)).

Las heterogeneidades puntuales en las concentraciones de Ni, Al, Cr, Fe y Nb en los granos AlNi ricos en Al de la Figura 8.5 obedecen a la presencia de precipitados de las fases Laves y α -Cr en borde de grano. Como se ve en la Figura 8.5, la concentración de Cr alcanza valores de hasta 44 at.% en las partículas de α -Cr, mientras que presenta “mesetas” de hasta 5 at.% dentro de los granos de AlNi ricos en Al. La precipitación de Cr en fases ubicadas en borde de grano está relacionada con la baja solubilidad de este elemento en el intermetálico AlNi. De acuerdo a la sección isotérmica a 1000°C del diagrama ternario Ni-Al-Cr (Raghavan, 2009) presentado en la Figura 8.7, se observa que la máxima solubilidad de Cr en la fase AlNi es menor a 10 at.% y presenta una leve variación entre los lados ricos en Al y ricos en Ni, como se aprecia a lo largo de la línea punteada sobre el diagrama. La Figura 8.8 presenta el perfil de composición medido en una muestra soldada durante 60 min. Al igual que en la Figura 8.5, la solubilidad del Cr decrece en el entorno de la línea del *split* en comparación a los lados rico en Al y rico en Ni. Estas observaciones se encuentran en concordancia con las realizadas por Puente (2020) en donde los autores muestran una disminución en el contenido de Cr en la región donde la fase AlNi cambia de rica en Al a rica en Ni. La misma tendencia se observa para el Fe, a pesar de que este elemento tiene una solubilidad mayor que el Cr en la fase AlNi debido a su capacidad de formar el intermetálico FeAl de características equivalentes al AlNi (Rudy, 1986; Chang, 1993). Esta disminución de la concentración de Cr en la línea del *split*, permite inferir que en esta composición el intermetálico se encuentra en un estado más ordenado, tal como se observa en la composición equiatómica del AlNi binario puro (Paul, 2005).

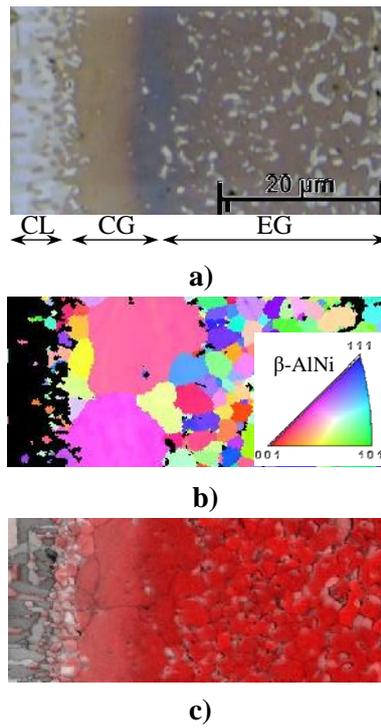


Figura 8.6. Cupla soldada a 1000°C y 240 min (a) micrografía óptica (b) mapa IPF (c) IQ superpuesto a la distribución de Al en la zona del *split*.

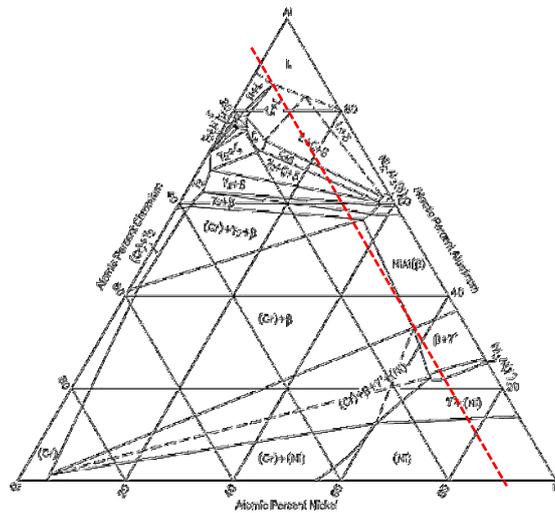


Figura 8.7. Sección isoterma a 1000°C del diagrama ternario Al-Ni-Cr (Raghavan, 2009).

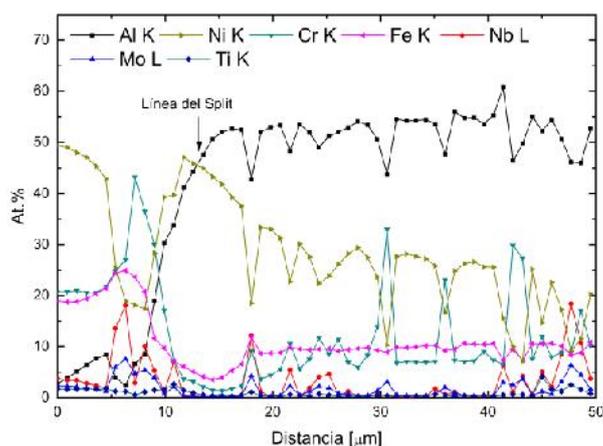


Figura 8.8. Perfiles de concentración en la cupla soldada a 1000°C y 60 min.

El aumento del tiempo de unión a 1440 min permite una difusión mayor de Ni hacia la línea central provocando que toda la zona de unión esté constituida por granos de AlNi ricos en Ni tanto en la capa CG, como la EG, como se muestra en el perfil de composición de la Figura 8.9. Luego de este período no se observó evidencia del *split* de fase de AlNi y los elementos de aleación alcanzan una concentración constante en esta fase. En la capa CL los granos de la fase σ crecen con islas de la fase Laves, como se aprecia en la imagen SEM. La permanencia de las partículas de α -Cr y Laves en el borde de los granos AlNi ricos en Ni, es consistente con la solubilidad máxima en la fase de AlNi a 1000 °C, como indica el diagrama ternario de la Figura 8.7. Aún luego de este largo tiempo de la etapa isotérmica, el Al se concentra principalmente en los granos AlNi ricos en Ni dentro de la zona de unión, siendo la máxima concentración de Al en el MB la misma que la medida luego de 60 min (8%), como se presenta en la Figura 8.10. Esto sugiere que la concentración de saturación del Al en el sustrato se alcanzó razonablemente rápido. Con tiempos de tratamiento isotérmico más prolongados, como 1440 min, el *plateau* de concentración se extiende más dentro del metal base manteniendo el mismo porcentaje máximo. Aunque en las uniones por TPLB existe un gradiente de composición, la concentración máxima de Al en sustratos de Ni en cuplas binarias Ni / Al / Ni es comparable con la concentración de equilibrio determinada por el diagrama de fases binario. Con fines comparativos, la máxima solubilidad de Al en solución sólida de Ni a 1000°C es aproximadamente 16%, lo que representa el doble de la concentración medida en este trabajo, probablemente por la naturaleza multicomponente de la matriz gamma.

A diferencia de lo reportado en las cuplas binarias Ni / Al / Ni (Tumminello, 2012) y en sistemas multicomponentes similares (Leng, 2018), no se encontró evidencia de una capa correspondiente a la fase γ' -Ni₃Al como podría esperarse como consecuencia de la difusión progresiva del Ni y la secuencia de formación de capas observada en relación al diagrama Al-Ni (Konieczny, 2012; Wang, 2007; Urrutia, 2014).

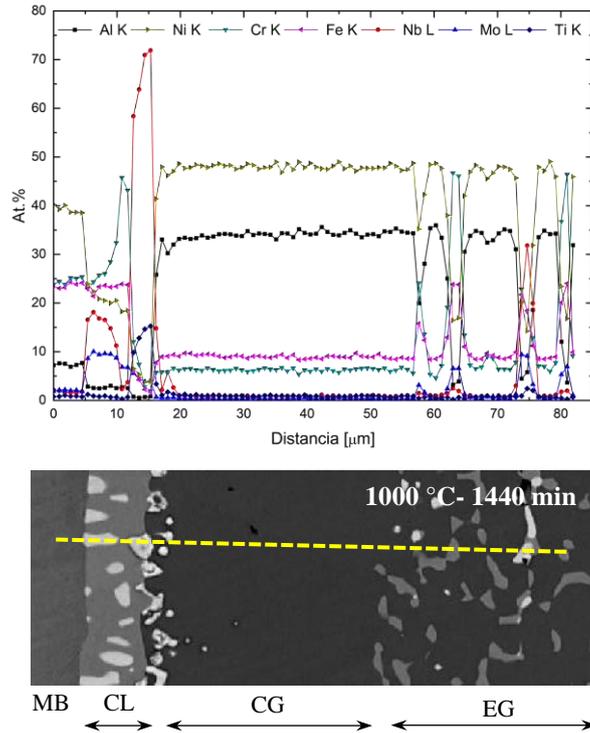


Figure 8.9. Perfil de composición e imagen BSE-SEM de la cupla fabricada a 1000°C y 1440 min.

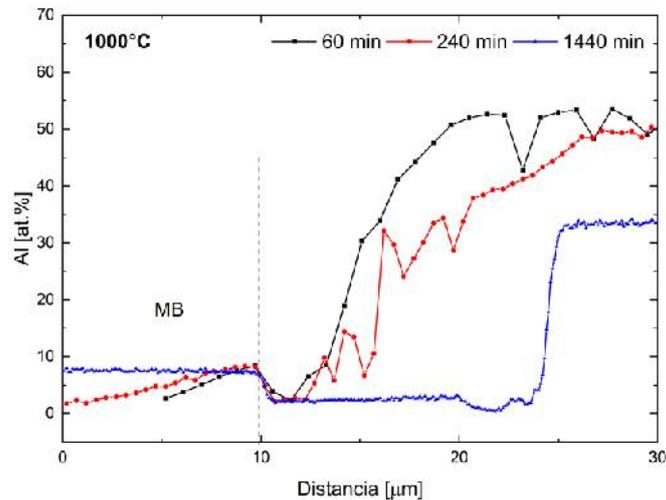


Figura 8.10. Perfil de concentración de Al en el MB y la zona de unión a 60, 240 y 1440 min.

Las Figuras 8.11 (a), (b) y (c) muestran la distribución de los precipitados en la capa EG en un área de $100 \mu\text{m}^2$ luego de 40, 240 y 1440 min de tratamiento isotérmico, respectivamente. El área y tamaño promedio de las partículas se detallan en la Tabla 8.2. Debido a la irregularidad de las partículas, los valores obtenidos se utilizarán cualitativamente a fines comparativos. El detalle del análisis de las partículas se describe en el Anexo II.

De la comparación de las Figuras 8.11 (a), (b) y (c), se observa que la cantidad de partículas es mayor para el tiempo más corto de tratamiento isotérmico (40 min) y que las mismas se ubican preferencialmente en los bordes de los granos AlNi ricos en Al. El valor promedio del área ocupada por las partículas para 40 min de tratamiento térmico es de 17%. Con el aumento de tiempo de tratamiento térmico a 240 y 1440 min, el

número las partículas disminuye progresivamente y su tamaño promedio aumenta. El área promedio ocupada similar para los tres tiempos analizados, indica la coalescencia de las partículas. De acuerdo con estos resultados preliminares, no se evidencia disolución de las partículas luego de tiempos prolongados de exposición a 1000°C.

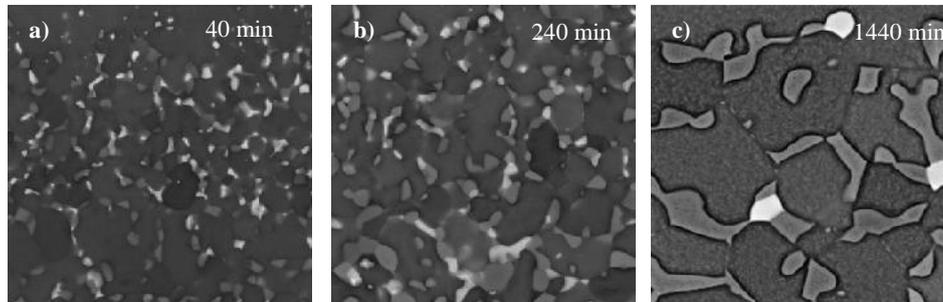
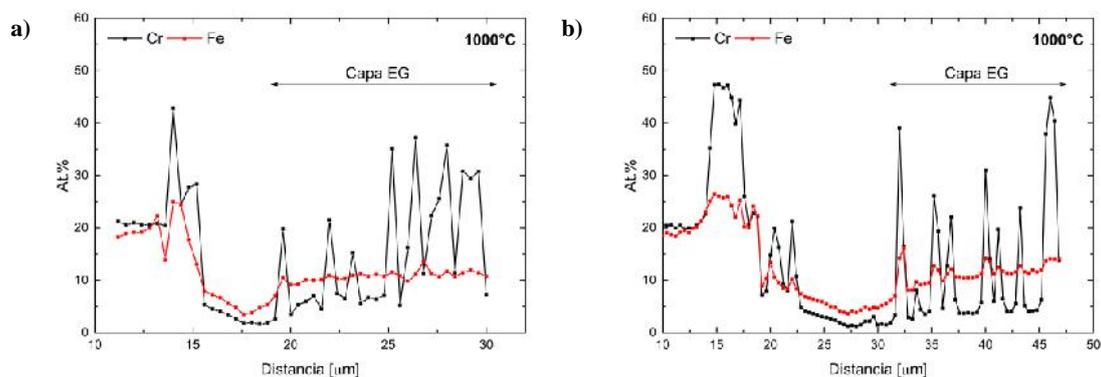


Figura 8.11. Evolución de las fases α -Cr y Laves en la capa CG (a) 40 min (b) 240 min (c) 1440 min.

Tabla 8.2. Análisis de las partículas en la capa EG luego de 40, 240 y 1140 min.

Tiempo de recocido (min)	Área ocupada promedio (%)	N° partículas promedio	Matriz de AlNi
40	17	42	Rica en Al
240	20	26	
1440	19.5	6	Rica en Ni

Las Figuras 8.12 (a), (b) y (c) muestran el perfil de Cr y Fe en las uniones fabricadas a 1000°C durante 60, 240 y 1440 min, respectivamente. Como puede observarse en los perfiles, las partículas de Laves y α -Cr dentro de la capa EG son inicialmente ricas en Cr (15-38 at.%) con una cantidad menor de Fe (10-12 at.%) que aumenta progresivamente con el tiempo de TT hasta alcanzar aproximadamente 25 at.% luego de 1440 min. No obstante, al aumentar el tiempo de TT la composición de Cr y Fe se mantiene prácticamente constante en los granos AlNi con una variación pequeña en el rango de 4-7% para el Cr, mientras que el Fe varía entre un 9-11%. Estos cambios de composición en las partículas son acompañados por el cambio de composición en la matriz de granos AlNi que inicialmente es rica en Al y progresivamente se enriquece en Ni para dar lugar a una matriz de granos AlNi ricos en Ni.



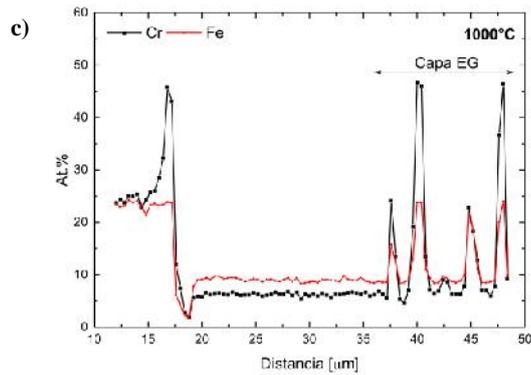


Figura 8.12. Perfiles de concentración de Cr y Fe en cuplas fabricadas a 1000°C (a) 60 min (b) 240 min (c) 1440 min.

Cómo se explicó anteriormente en esta sección, la disolución rápida del metal base por la presencia del líquido, provoca que los elementos de aleación provenientes de la superaleación migren hacia el centro de la unión rápidamente. La solubilidad limitada en la fase AlNi en sus composiciones ricas en Al provoca que estos elementos deban estabilizarse en otras fases. Según la descripción de los mecanismos de endurecimiento de la fase AlNi, elementos tales como Cr y Mo favorecen la precipitación de la fase α -Cr mientras que elementos tales como Nb, Ti, V favorecen la formación de fases Laves (Darolia, 1991). La presencia de las partículas de α -Cr dispersas en la zona central de las uniones fue descrita recientemente por Pillai (2019) como consecuencia de un exceso en la solubilidad del Cr en el intermetálico AlNi inducido por la disolución previa de carburos Cr_{23}C_6 . En este trabajo, el patrón de área seleccionada obtenido mediante TEM en la muestra tratada durante 120 min a 1000°C, mostró que tanto las partículas de α -Cr como la matriz AlNi poseen la misma orientación cristalina (Figura 8.13), pero distinta composición química. A la misma conclusión se arribó mediante el análisis realizado por EBSD en la muestra recocida durante 1440 min. A través del mapa IPF, el mapeo de Cr y la superposición de ambas imágenes, mostrados en la Figura 8.14 (a), (b) y (c), respectivamente, se logró visualizar el mismo comportamiento en la zona EG. Estas observaciones sugieren que los dos granos se forman a partir de un mismo evento de nucleación siendo probable que los granos ricos en Cr se formen como precipitados coherentes o semi-coherentes a partir de los granos de la fase AlNi. Los cambios en la composición que experimentan los granos AlNi ricos en Al a ricos en Ni con el aumento del tiempo de tratamiento isotérmico, dan como resultado neto la coalescencia de estas partículas en borde de grano que actúan como anclaje y retardan el crecimiento de los granos AlNi en la zona EG.

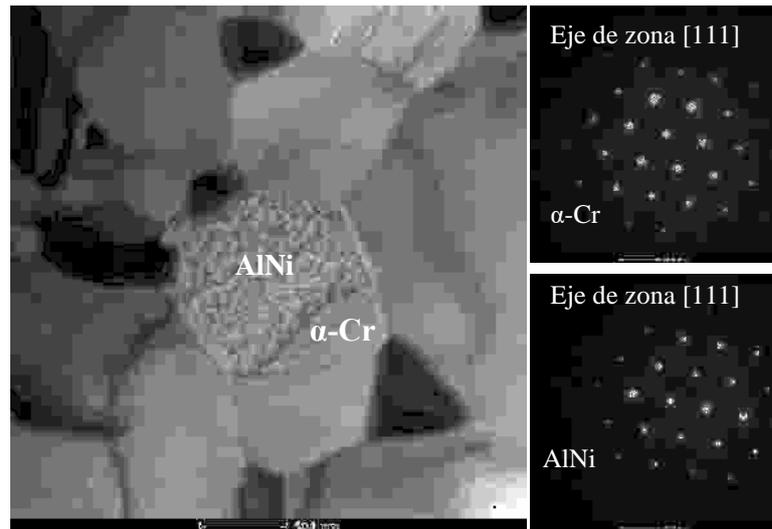


Figura 8.13. Imagen TEM campo claro y patrones de área seleccionada a ambos lados de la intercara AlNi/ α -Cr.

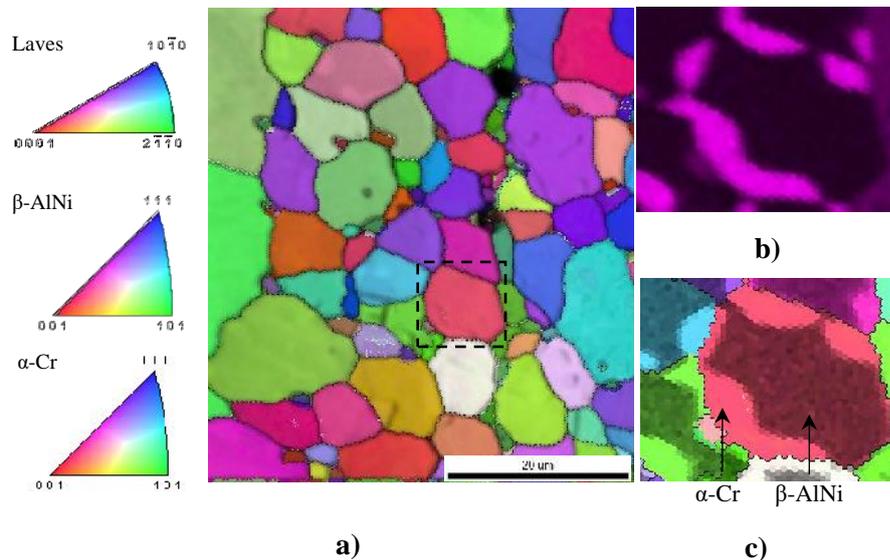


Figura 8.14. EG de la muestra fabricada a 1000°C y 1440 min (a) IPF (b) mapeo de Cr (c) superposición del mapa IPF y la distribución de Cr.

8.3.2. Cinética de crecimiento de las capas en la zona de unión

La evolución microestructural de la fase AlNi en la zona de unión muestra que el intermetálico se desarrolla en dos capas bien diferenciadas. Para estudiar la cinética de crecimiento, las dos zonas correspondientes al AlNi, rico en Al y rico en Ni, fueron analizadas como capas separadas. Los espesores de cada capa fueron determinados haciendo uso del contraste revelado en las imágenes tomadas por microscopía óptica, que se revela como consecuencia del cambio en la composición. La Figura 8.15 muestra la microestructura de la mitad de la zona de interconexión a 1000 °C después de 1710 min de tratamiento isotérmico y ejemplifica el procedimiento de medición del espesor de cada capa.

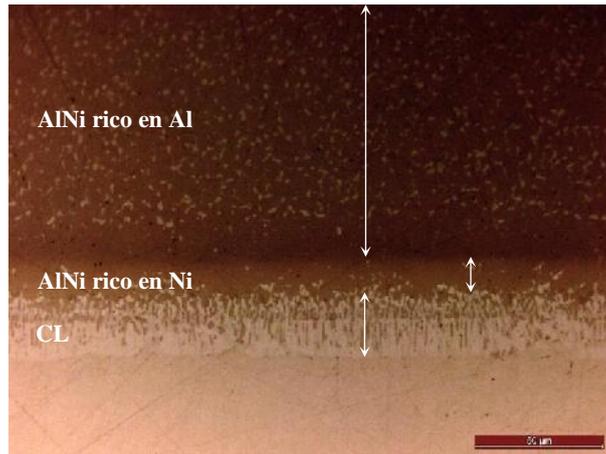


Figura 8.15. Micrografía de la zona de unión en la cupla soldada a 1000°C y 1710 min.

La Figura 8.16 presenta el espesor de las diferentes capas en función del tiempo de tratamiento isotérmico para 800, 900 y 1000°C de acuerdo a la Ec. (8.2). La Tabla 8.3 lista los valores de los parámetros de ajuste lineal de las líneas de tendencia de la Figura 8.16. En todos los casos, las primeras lecturas de los espesores se hicieron luego de un tiempo suficiente a la temperatura de unión para generar capas de aproximadamente 5 micras y así reducir el error de medición.

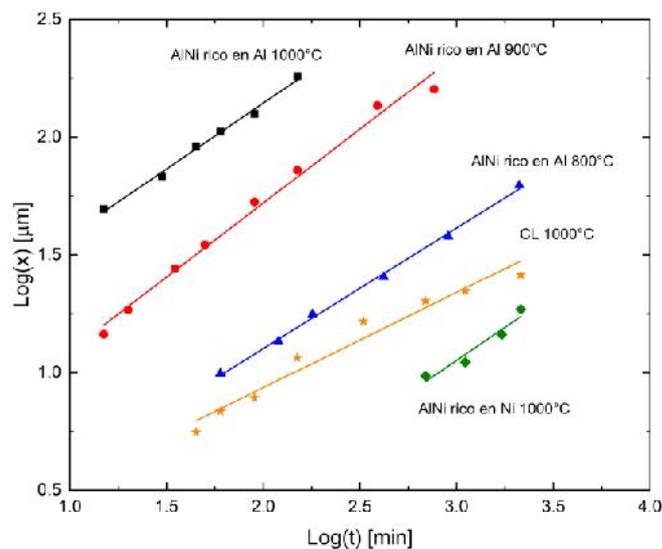


Figura 8.16. Espesor de las capas en función del tiempo de tratamiento isotérmico a 800, 900 y 1000°C.

Tabla 8.3. Parámetros del fito lineal (Ec.(8.2)) y constante de velocidad de crecimiento para las capas desarrolladas a 800, 900 y 1000°C.

Capa	$T [^{\circ}\text{C}]$	n	$\log(k)$	$k^*[\text{m}^2/\text{s}]$	R^2
CL	1000	0.404	0.127	2.991×10^{-14}	0.964
AlNi rica en Ni	1000	0.561	-0.631	9.116×10^{-16}	0.935
AlNi rica en Al	1000	0.559	1.025	1.869×10^{-12}	0.994
AlNi rica en Al	900	0.628	0.462	1.399×10^{-13}	0.989
AlNi rica en Al	800	0.511	0.078	2.386×10^{-14}	0.997

Los valores de n listados en la Tabla 8.3, próximos a 0.5, sugieren que el crecimiento de las capas de AlNi está controlado por la difusión en volumen a todas las temperaturas investigadas. Con fines comparativos, suponiendo un valor de 0.5 para n , es posible determinar la constante de crecimiento k^* para esta condición. Si bien el mecanismo dominante es el mismo, existen diferencias en las constantes de crecimiento de cada capa. Las Tablas 8.4 y 8.5 agrupan los parámetros cinéticos obtenidos a partir de los datos publicados por otros autores de las capas AlNi rica en Al y rica en Ni, respectivamente, tanto en sistemas binarios como multicomponentes.

Tabla 8.4. Parámetros cinéticos de la capa AlNi rica en Al.

<i>Sistema</i>	<i>T [°C]</i>	<i>n</i>	<i>k</i>	<i>Mecanismo</i>	<i>Referencia</i>
AlNi rica en Al (binario)	800	s/d	6.61×10^{-10} [m/s]	Reacción	Urrutia 2014
	900	s/d	2.8×10^{-09} [m/s]	Reacción	
	1000	s/d	1.3×10^{-08} [m/s]	Reacción	
	1170	0.457	1.87×10^{-11} [m/s ²]*	Difusión	
AlNi rica en Al (multicomponente IN718)	800	0.511	2.386×10^{-14} [m/s ²]*	Difusión	Este trabajo
	900	0.628	1.399×10^{-13} [m/s ²]*	Difusión	
	1000	0.559	1.869×10^{-12} [m/s ²]*	Difusión	

Velocidades de crecimiento calculadas con $n = 0.5$ (equivalente a k^ de la Tabla 8.2.)

Los valores del factor exponencial para la capa AlNi rica en Al difieren con los determinados por Urrutia (2014) en cuplas binarias obtenidas a 800, 900 y 1000°C, indicando que la presencia de aleantes modifica el mecanismo dominante de crecimiento a estas temperaturas. De forma análoga, el crecimiento de la capa AlNi rica en Ni revela un crecimiento gobernado por reacción en la intercara en el sistema binario y un crecimiento gobernado por difusión en sistemas multicomponentes en donde la presencia de elementos aleantes en la fase AlNi parece influir en el cambio de mecanismo dominante. El crecimiento parabólico de la fase AlNi rica en Ni obtenida en este trabajo es consistente con lo publicado por Puente (2020), quien estudió la cinética a 825, 900 y 1000°C en sistemas ternarios. Sin embargo, en el presente trabajo la constante de crecimiento es menor lo cual podría relacionarse con la mayor cantidad de aleantes y la naturaleza multicapa de las cuplas analizadas.

Tabla 8.5. Parámetros cinéticos de la capa AlNi rica en Ni.

<i>Sistema</i>	<i>T [°C]</i>	<i>n</i>	<i>k</i>	<i>Mecanismo</i>	<i>Referencia</i>
AlNi rica en Ni (binario)	800	s/d	1.3×10^{-10} [m/s]	Reacción	Urrutia 2104
	900	s/d	2.5×10^{-10} [m/s]	Reacción	
	1000	s/d	8.1×10^{-10} [m/s]	Reacción	
	1170	1.01	1.0×10^{-08} [m/s]	Reacción	
AlNi rica en Ni (multicomponente Al-Ni-20Cr)	825	0.350	3.32×10^{-14} [m/s ²]*	Difusión	Puente 2020
	900	0.317	9.85×10^{-14} [m/s ²]*	Difusión	
	825	0.579	2.01×10^{-15} [m/s ²]*	Difusión	
	900	0.503	2.05×10^{-14} [m/s ²]*	Difusión	
	1000	0.542	9.58×10^{-14} [m/s ²]*	Difusión	
AlNi rica en Ni (multicomponente IN718)	1000	0.561	9.116×10^{-16} [m/s ²]*	Difusión	Este trabajo

Velocidades de crecimiento calculadas con $n = 0.5$. Equivalente a k^ de la Tabla 8.2.

Los valores de k^* calculados de la Tabla 8.3, muestran que la capa AlNi rica en Al crece más rápido que la capa rica en Ni a 1000°C. A las temperaturas de 800 y 900°C, y luego de tiempos de tratamiento térmicos largos, no se logró un espesor considerable de la capa AlNi rica en Ni, ni de la capa CL que permitiera el cálculo de sus parámetros, lo que indica que su crecimiento también es más lento a estas temperaturas con respecto a la contraparte rica en Al. La Figura 8.17 (a) muestra que la capa AlNi rica en Al alcanza un espesor apreciable después de unos pocos minutos a elevada temperatura, aunque luego su espesor disminuye cuando la capa AlNi rica en Ni avanza en su crecimiento. La Figura 8.17 (b) reproduce los resultados publicados por Urrutia (2014) en donde se observa la misma tendencia a una temperatura mayor de 1170°C. La aparición de la porción rica en Ni en simultáneo con el consumo de la capa rica en Al es un fenómeno típico de la fase AlNi cuando el *split* se hace presente, tanto en el sistema binario puro como en el aleado. Estas similitudes permiten abordar el estudio del fenómeno a partir de las características difusivas de la fase estudiadas en el Capítulo VI.

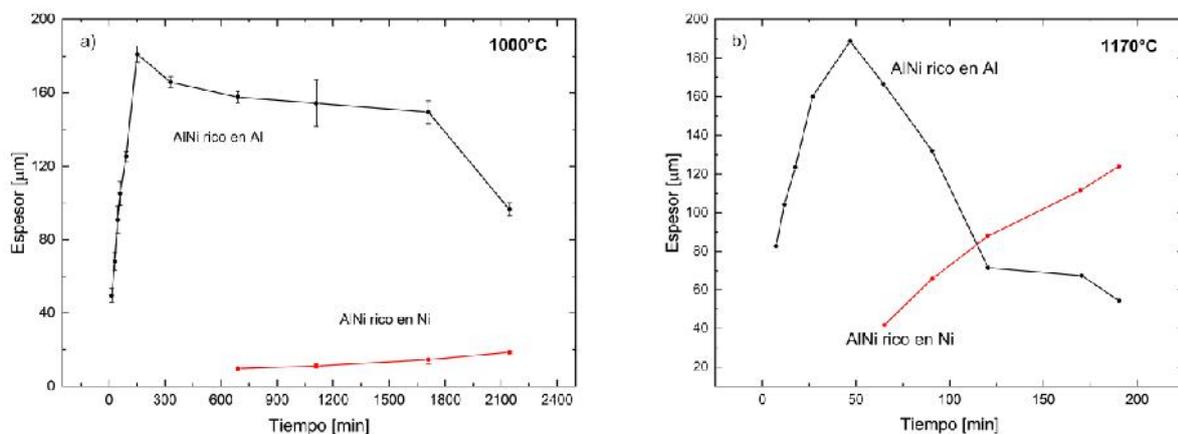


Figura 8.17. Evolución del espesor de las capas AlNi rica en Al y AlNi rica en Ni (a) 1000°C (b) 1170°C (adaptado de Urrutia, (2014)).

Debido a que el Al difunde más rápido en el lado rico en Al de la fase AlNi (Paul, 2005), se espera que la capa rica en este elemento crezca hasta que consuma totalmente el Al disponible para reaccionar provisto por las fases formadas previamente que no son estables ante tratamientos térmicos prolongados. Con el aumento de tiempo de la etapa isotérmica, el espesor de la capa crece y su composición química tiende a homogeneizarse con contenidos crecientes de Ni, mientras el contenido de Al disminuye hasta un valor mínimo. En el gráfico 8.17 (a) el tiempo en el que se llega al mínimo contenido de Al en la porción AlNi rica en Al, es aproximadamente 190 min. En el caso de la fase AlNi binaria (no aleada), ese contenido mínimo está limitado al 50 at.%. En el sistema bajo estudio la presencia de aleantes reduce este valor a alrededor de 47 at.% sobre la línea del *split* que separa la fase en sus dos porciones. Esta situación es visible en el gráfico 8.18 en donde se presentan los perfiles superpuestos de composición del Al y el Ni de las dos muestras, una sometida a 60 min y la otra a 240 min de tratamiento isotérmico. A partir de esta composición, la porción rica en Al actúa como fuente de Al para otras capas que crecen. Microestructuralmente, la presencia de la capa rica en Ni, que posee una cinética de crecimiento más lenta conlleva al consumo de la fuente de Al hasta su desaparición. A mayor tiempo de tratamiento térmico, la línea del *split* se desplaza espacialmente, pero las concentraciones de Al y Ni son prácticamente las mismas, tal como se observa para el sistema binario puro. En cada caso se muestra la ubicación de la línea del *split* que separa las capas ricas en Al y ricas en Ni.

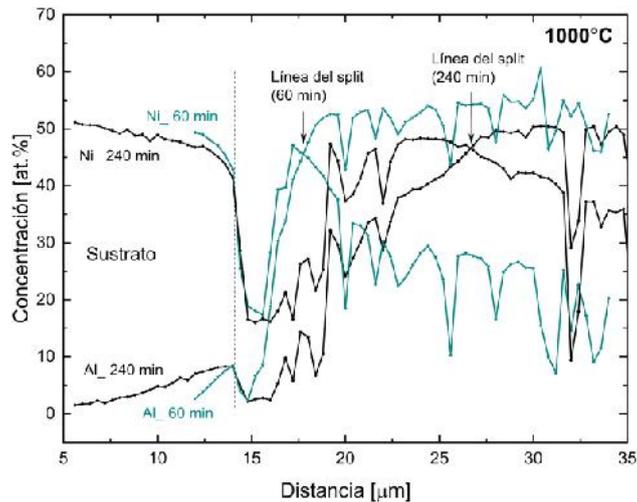


Figura 8.18. Perfil de concentración de Al y Ni en la unión multicomponente IN718 / Al / IN 718 para 60 y 240 min de tratamiento térmico. Las flechas marcan la posición de la línea de *split* en cada caso.

La difusión de los elementos a través de la línea del *split*, en donde el coeficiente de interdifusión es más bajo (Paul, 2005), podría explicar la menor velocidad de crecimiento de la capa rica en Ni, que requiere necesariamente que los átomos atraviesen la línea del *split* para aumentar su espesor al aumentar el tiempo de tratamiento térmico. Además, los átomos de Ni que migran hacia el AlNi rico en Ni deben transportarse desde el IN718 a través de la capa CL que crece gradualmente. Esto implica una trayectoria de difusión larga, como se muestra esquemáticamente en la Figura 8.19. Estas restricciones en la difusión justifican la tasa de crecimiento lenta de la capa AlNi rica en Ni, caracterizada por un valor más pequeño de k^* . Cabe mencionar que aunque el espesor de AlNi rico en Al está sobreestimado debido a la heterogeneidad de la capa, su crecimiento es notablemente más rápido que el lado rico en Ni. Por el contrario, la capa AlNi rica en Ni es lisa y libre de precipitados lo que permite una medición más precisa de su espesor. Por lo tanto, la constante de crecimiento calculada para este último caso puede considerarse representativa.

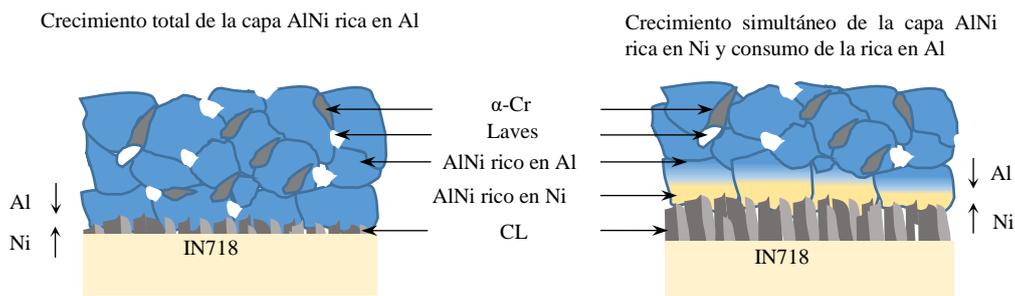


Figura 8.19. Esquema de la evolución de las capas desarrolladas.

Como se espera para un proceso activado térmicamente, la velocidad de crecimiento de la porción AlNi rica en Al a 1000°C es mayor que la calculada a 800 y 900°C, como se muestra en la Figura 8.20. La tasa de crecimiento obedece a la función Arrhenius según la Ec. (8.3):

$$k^* = k_0 e^{\frac{-Q}{RT}} \quad (8.3)$$

en donde k^* es la constante de crecimiento, k_0 el factor pre-exponencial, R la constante de gas molar, Q la energía de activación y T la temperatura en K. Los valores obtenidos de Q y k_0 son 246 kJ/mol y $1,85 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente. Dado que el mecanismo controlante es por difusión en volumen, la energía de activación está más estrechamente relacionada con la migración de átomos que con la reacción de los mismos en las intercaras de las capas. La energía de activación Q para la capa AlNi rica en Al es comparable con los valores reportados por Puente (2020) en sistemas ternarios Al-Ni-Cr y resulta un 47% más alta que la reportada para el sistema binario puro (Urrutia, 2014). Esta diferencia con respecto al sistema binario está relacionada con la energía adicional necesaria para hacer crecer la fase AlNi en un entorno multicomponente. A pesar de que la formación de la fase AlNi aleada se desarrolla de forma análoga a la binaria, la presencia de elementos aleantes podrían afectar las difusividades intrínsecas. Concentraciones de aproximadamente 10% de Fe y 7% de Cr se midieron en la capa AlNi rica en Al (Figuras 8.5 y 8.8). Por otra parte, en las cuplas IN718 / Al / IN718 fabricadas por TLPB, existen otras fases precipitadas que demandan contenidos de Ni o Al para su formación, como las fases Laves, y por lo tanto representan procesos competitivos que disminuyen el transporte masivo a través del volumen.

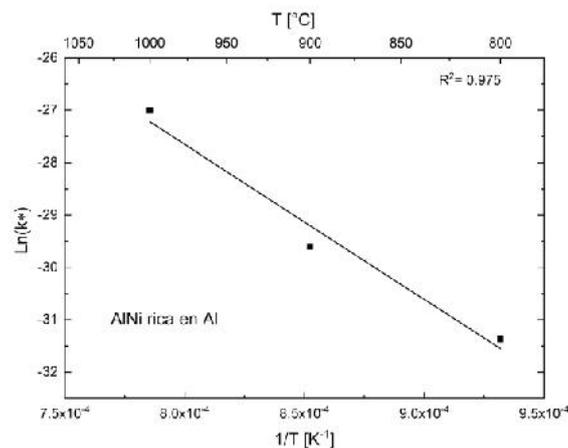


Figura 8.20. Dependencia de la constante de crecimiento con la temperatura según la función de Arrhenius.

8.3.3. Mecanismos de formación de las capas: inward diffusion y outward diffusion

La cinética de incorporación del Al proveniente del MA observada durante el proceso de TLPB, muestra que la formación de capas sigue la secuencia observada en las cuplas binarias Ni / Al / Ni y las fases del diagrama binario presentan las mismas características indicando que la incorporación de elementos aleantes, al menos dentro de los límites investigados, no perturba la estabilidad de las fases. Según los mecanismos descritos por Goward (1971), la presencia de las capas Ni_3Al_2 y la formación posterior de la capa AlNi rica en Al, demuestra que su formación se debe principalmente por la difusión del Al hacia dentro del sustrato o MB (*inward diffusion*), sugiriendo que la difusión del Al es más rápida en las fases ricas en Al que componen el sistema, en concordancia con lo publicado para sistemas multicomponentes similares (Goward, 1971). La reacción del Al con el Ni para formar el intermetálico AlNi provoca la inestabilidad de la austenita de la superaleación, lo que favorece la precipitación de los elementos de aleación que exceden la solubilidad dentro de la matriz del MB formando las fases σ y Laves en la capa CL que delimita la zona de unión. El crecimiento de esta capa se encuentra estrechamente asociado con el flujo de Ni desde el MB, *outward diffusion* (Goward, 1971), y como es de esperar su cinética es sensible a la temperatura. A 700°C se detecta luego de 240 min, mientras que a 800°C y 1000°C se observa claramente luego de 120 min y 1 min de tratamiento térmico, respectivamente. El crecimiento de las fases en la capa CL se manifiesta como granos columnares alternados

bien definidos a 1000°C. A temperaturas menores su morfología cambia y se revela como una zona de granos pequeños con una intercara irregular como se ilustra en la Figura 8.21 en la soldadura fabricada a 800°C. Cuando la concentración de Al alcanza un valor mínimo, el crecimiento de la capa AlNi rica en Al ya no es estable. En este punto comienza a predominar la migración de Ni desde el sustrato que actúa como fuente y promueve el crecimiento de la región AlNi rica en Ni que consume el lado rico en Al y forma una capa diferente, inicialmente libre de fases secundarias precipitadas. Las dos regiones ricas en Al y ricas en Ni quedan claramente diferenciadas por la línea del *split*. De forma simultánea, la migración más rápida y progresiva del Ni tiene como efecto un aumento de espesor acelerado de la capa CL. Esto explica el crecimiento lento de la capa CL a las temperaturas de 800 y 900°C en donde no se logró distinguir la presencia de una capa AlNi rica en Ni favorecida por la difusión más rápida del Ni.

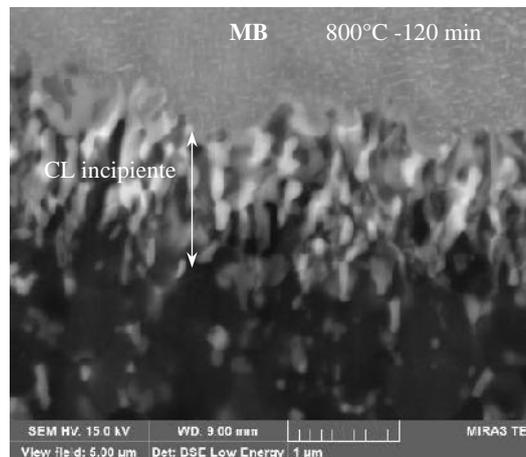


Figura 8.21. Capa CL en la soldadura fabricada a 800°C y 120 min.

La gran estabilidad del intermetálico AlNi a lo largo del tiempo de exposición a elevada temperatura y las fases precipitadas en borde grano, impiden que se alcance la homogenización microestructural en la zona de unión, a pesar de que experimenta cambios drásticos en su composición química. La evolución constante del sistema evidencia que las zonas en donde existen gradientes de composición abruptos modifican las características de la zona de unión.

8.4 Conclusiones parciales

El estudio de la evolución de la zona de unión IN718 / Al / IN718 muestra una gran similitud con la evolución de las cuplas binarias Ni / Al / Ni estudiadas con anterioridad por el grupo. La fase AlNi presenta la misma partición química o *split*, reafirmando que las dos capas crecen controladas por un mecanismo predominante de difusión, pero a velocidades diferentes siendo el lado rico en Al el que muestra una velocidad de crecimiento mayor. Este comportamiento evidencia cinéticas distintas dentro del campo monofásico AlNi. Si bien la cinética puede ser abordada desde aspectos difusivos, este análisis no explica completamente la división microestructural observada. Para lograr un entendimiento más global de las características de la fase AlNi, es necesario abordar conceptos de equilibrio que incluyan cálculos de energía libre. Al igual que en el sistema binario, la observación de que el *split* ocurre para concentraciones atómicas iguales de Al y Ni, sugiere que se produce una descomposición química que procede sin la necesidad del mecanismo de nucleación, propia de la fase.

La evolución de la microestructura de la unión en función del tiempo de tratamiento isotérmico muestra que la etapa de disolución ocurre rápidamente dando lugar a la formación de distintas capas. La capa CL se forma en tiempos muy cortos en el límite con el MB y crece con el aumento del mismo. No obstante, no se logra completar la etapa de homogeneización del método TLPB, dentro de los tiempos investigados y de los espesores de MA empleados. Si bien con el aumento del tiempo de la etapa isotérmica la concentración de Ni en la zona de unión tiende a alcanzar el valor del metal base, la heterogeneidad microestructural marcada por la presencia de la capa CL y las fases α -Cr y Laves en la capa EG, impiden completar la homogeneización de la zona de unión en tiempos y temperaturas tecnológicamente razonables. No obstante, las microestructuras heterogéneas resultantes podrían tener utilidad en aplicaciones que requieran la formación de capas o recubrimientos protectores.

9. SEGUIMIENTO ESTRUCTURAL *IN-SITU* DE LA CAPA AlNi A 1000°C

9.1 *Introducción y objetivos del capítulo*

En los capítulos previos se realizó una caracterización exhaustiva de fases, utilizando distintas técnicas que permitieron identificar a cada una de ellas según su sistema cristalino, volumen y composición química. También se estudió la evolución microestructural y la cinética de crecimiento de cada capa a distintas temperaturas mediante experimentos interrumpidos. En este capítulo, se estudiará la evolución de la zona de interconexión a través de un experimento de difracción *in-situ* utilizando una fuente de luz sincrotrón de alta energía. El objetivo es hacer un seguimiento de la secuencia de formación de las fases a la temperatura de la etapa isotérmica, haciendo énfasis en los cambios que experimenta la fase AlNi en torno al *split* observado.

9.2 *Metodología experimental*

Para el análisis *in-situ* de la zona de unión se utilizó como muestra inicial una cupla soldada previamente a 700°C durante 240 min de tratamiento térmico, fabricada en el dilatómetro y siguiendo la metodología descrita en el Capítulo V. El objetivo de utilizar una cupla fabricada previamente en el rango de baja temperatura fue el de evitar la presencia de Al puro sin reaccionar durante el experimento dentro del sincrotrón, el cual podría escurrirse de la unión al fluir. Por otro lado, se utilizó un *foil* de Al de 120 µm para promover una zona de interconexión más extensa y obtener mejor estadística en la colección de datos mediante difracción de rayos X. A continuación, se detalla la metodología relacionada con el TT y el ensayo de difracción.

9.2.1. *Tratamiento térmico y difracción de rayos X de alta energía mediante luz sincrotrón*

El experimento *in-situ* consistió en irradiar la muestra con luz sincrotrón en el *Deutsches Elektronen-Synchrotron* (DESY) mientras se le realizaba un tratamiento isotérmico a 1000°C durante 120 min. El arreglo del experimento y la incidencia del haz sobre la muestra se presentan en la Figura 9.1. La unión fue ubicada horizontalmente en un dilatómetro BÄHR bajo vacío para evitar las reacciones de oxidación. Esta configuración maximiza la interacción de haz con las capas presentes en la zona de interconexión, dando como resultado una mejor estadística de la señal recolectada por el detector. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento fueron determinadas mediante un ajuste lineal y resultaron ser de 32.5°C/s y 43°C/s (de 1000°C a 347°C), respectivamente. La curva real del TT se muestra en la Figura 9.2. Las condiciones del ensayo se encuentran descritas en la sección 5.5.1.4 y el set-up utilizado se encuentra disponible en la estación (o línea de luz) P07-PETRA III DESY (Berriobero-Vila, 2018).

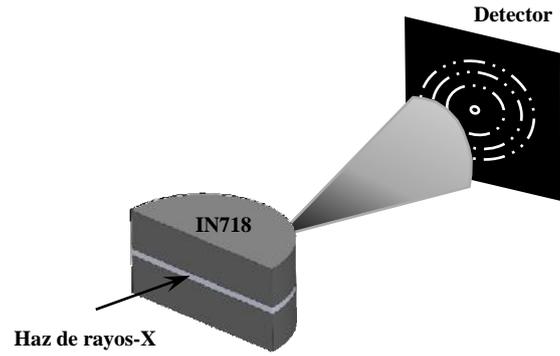


Figura 9.1. Configuración del experimento de difracción de rayos X en P07-PETRA III DESY.

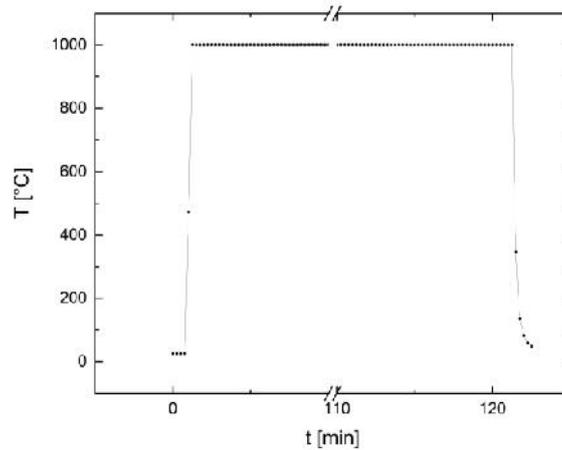


Figura 9.2. Trayectoria térmica real del tratamiento térmico a 1000°C en el dilatómetro.

9.2.2. Determinación del parámetro de red en función del tiempo

El procesamiento de los difractogramas y las simulaciones se realizaron utilizando el software de acceso libre *FullProf*. Para determinar la ausencia o presencia de fases, se compararon las posiciones de los picos del difractograma experimental, con las posiciones reportadas en los archivos de información cristalográfica (del inglés, *Crystallographic information file*, CIF). Para la obtención de los archivos CIF, se hizo uso de las bases de datos *FIZ Karlsruhe* (<https://icsd.fiz-karlsruhe.de>) y *Crystallography Open Data Base* (COD) (<http://www.crystallography.net>). El cálculo de los parámetros de red (a , b y c) se realizó utilizando la ley de Bragg, Ec. (9.1) y la relación entre la distancia interplanar (d), los parámetros de red y los índices correspondientes (hkl), ver Ec. (9.2) y (9.3) (Pecharsky, 2005). Una vez identificados los picos de interés, su posición angular fue calculada automáticamente por el programa para evitar la introducción de errores en la determinación de cada uno de ellos. Para analizar el solapamiento de los picos entre fases se hizo uso de simulaciones.

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (9.1)$$

$$\text{Celda cúbica: } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (9.2)$$

$$\text{Hexagonal: } \frac{1}{d^2} = \frac{4h^2 + hk + k^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (9.3)$$

9.2.3. Microscopía óptica y electrónica de barrido SEM-EDS

La observación de las uniones se realizó por LOM y SEM en secciones transversales con distintas magnificaciones. Las mediciones de composición química se realizaron en el SEM utilizando el detector EDAX-EDS. El voltaje de trabajo fue de 15 kV y la distancia de trabajo de 17-18 mm. Para más detalles ver la sección 5.5.1.

9.3 Resultados y Discusión

9.3.1. Evolución de las fases en la etapa de calentamiento

La Figura 9.3 muestra el difractograma colectado a temperatura ambiente al inicio del tratamiento térmico. En la misma figura, se muestran las posiciones de los picos de las fases Al, AlNi rica en Al y Ni obtenidos de los archivos CIF indicados. Comparando las posiciones de las referencias, se observa que la mayoría de las reflexiones de la fase Al_3Ni_2 coinciden con algunos de los picos del difractograma indicando que la fase se encuentra presente en la zona de unión en la muestra de partida gestada a baja temperatura. El cálculo de los parámetros de red a partir de las Ec. (9.1) y (9.3) para la fase Al_3Ni_2 dieron como resultado $a = 4.0415 \text{ \AA}$ y $c = 4.8887 \text{ \AA}$. Estos valores se alejan un 0.13% y un -0.14% de los valores de referencia de a y c , respectivamente, extraídos del archivo CIF ICSD 191103. Los bajos errores relativos indican que se ha realizado una indexación aceptable de los picos (error menor al 10%). En el caso de los picos correspondientes a la matriz fcc del Ni y Al, éstos no se distinguen claramente por lo que es probable que su presencia en la zona analizada se encuentre en una fracción volumétrica despreciable. Los resultados de este primer análisis demuestran que el haz fue correctamente posicionado sobre la zona de interconexión y que en la muestra de partida el Al proveniente del metal de aporte no se encuentra en estado puro en la zona de unión luego de 240 min de tratamiento térmico a 700°C . Se distingue una señal débil de los picos que corresponderían a la fase AlNi rica en Al, probablemente por la presencia de una fracción volumétrica pequeña en la zona de unión. Un análisis análogo se realizó para descartar la presencia de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y otras fases de la matriz. Los resultados se encuentran en el Anexo III. Debido a la imposibilidad de medir la composición química sobre la misma muestra utilizada en el experimento de difracción de rayos-X, se midió la composición en una muestra similar. Su perfil de composición junto con su imagen SEM se muestran en la Figura 9.4. En concordancia con las reflexiones del espectro de la Figura 9.3, no se detectan valores de Al mayores a un 75%, por lo que se descartó la presencia de Al puro. Los porcentajes atómicos promedio de Al (70%), Ni (20%), Cr (6%) y Fe (6%), indican que es factible encontrar la fase Al_3Ni_2 hacia el centro de la unión probablemente con contenidos de Cr y el Fe en solución sólida. Las fluctuaciones en la composición química que se observan claramente en el perfil del Ni corresponden a la presencia en la microestructura de pequeñas zonas de color claro que se encuentran dispersas en la zona de unión y pueden observarse en la micrografía que acompaña el perfil de composición. Debido a la limitada resolución espacial de la técnica de medición, no fue posible medir la composición de la fase dispersa. La primera capa más clara adyacente al sustrato, que tiene un espesor aproximado de $5 \mu\text{m}$, podría coincidir con el crecimiento incipiente de la fase AlNi, ya que se observa que el porcentaje del Ni aumenta y el de Al disminuye hasta concentraciones próximas a las correspondientes al campo AlNi rico en Al (60 at.% >).

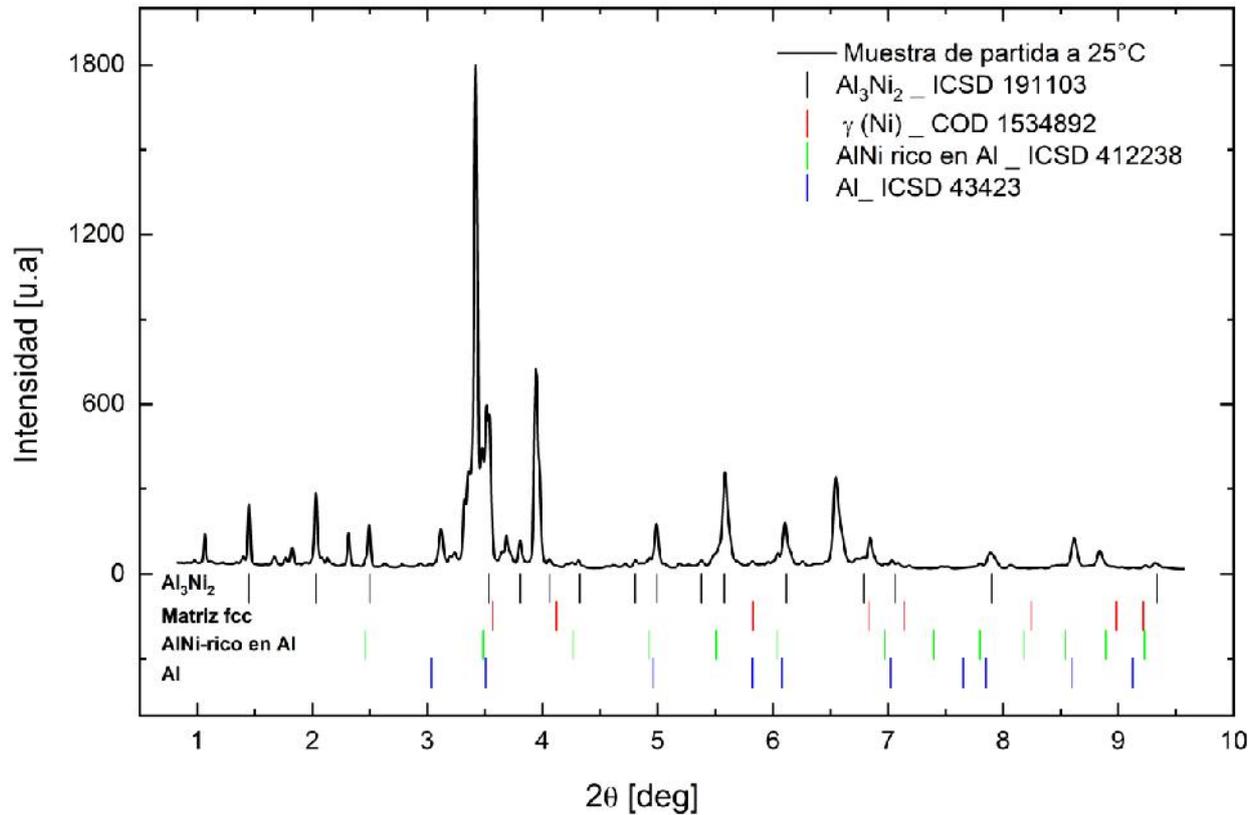


Figura 9.3. Difractograma experimental a temperatura ambiente de la muestra de partida procesada a 700°C y 240 min y las posiciones de las reflexiones de las fases Al_3Ni_2 , $\gamma(\text{Ni})$, AlNi-rico en Al y Al.

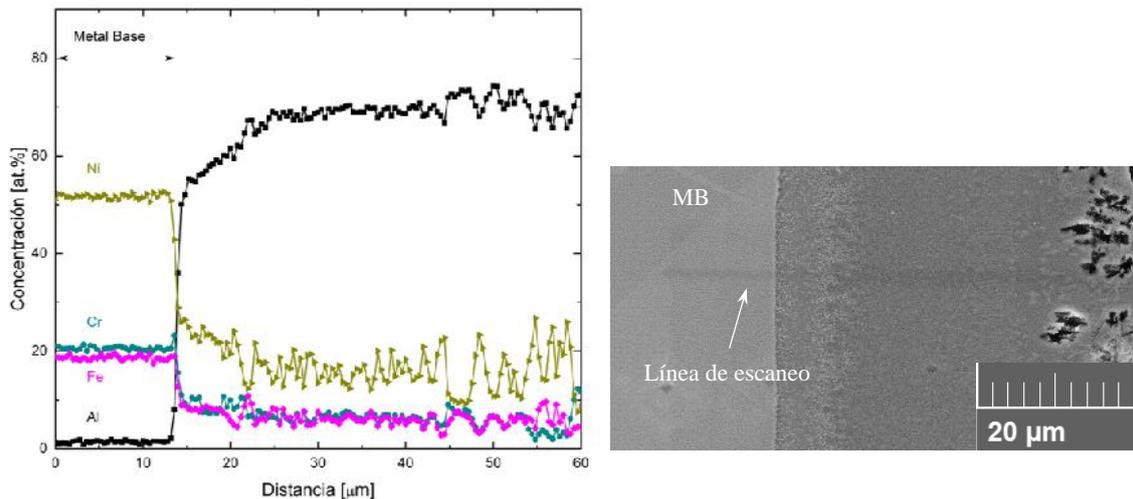


Figura 9.4. Perfil de composición EDS sobre la zona de unión de la muestra procesada a 700°C y 240 min.

La Figura 9.5 muestra los difractogramas colectados durante la etapa de calentamiento, en donde puede observarse que a medida que se eleva la temperatura todas las reflexiones experimentan un corrimiento hacia ángulos menores como consecuencia de la dilatación volumétrica. Si bien la velocidad de calentamiento fue relativamente rápida, en la Figura 9.5 se observa que los picos correspondientes a la fase Al_3Ni_2 se hacen más pequeños relativamente, indicando su desaparición progresiva de la fase durante el calentamiento. A pesar de

que la fase Al_3Ni_2 es estable a 1000°C en su estado binario, la difusión del Ni y de otros elementos de aleación desde el MB hacia la zona de unión modifican su composición y favorecen la aparición de otras fases de mayor contenido de Ni, como la AlNi , que resultan más estables en el tiempo. Esta secuencia también fue observada en cuplas binarias (Urrutia, 2014) y en sistemas multicomponentes similares (Pauletti, 2018) en consistencia con las fases presentes en el sistema binario Al-Ni.

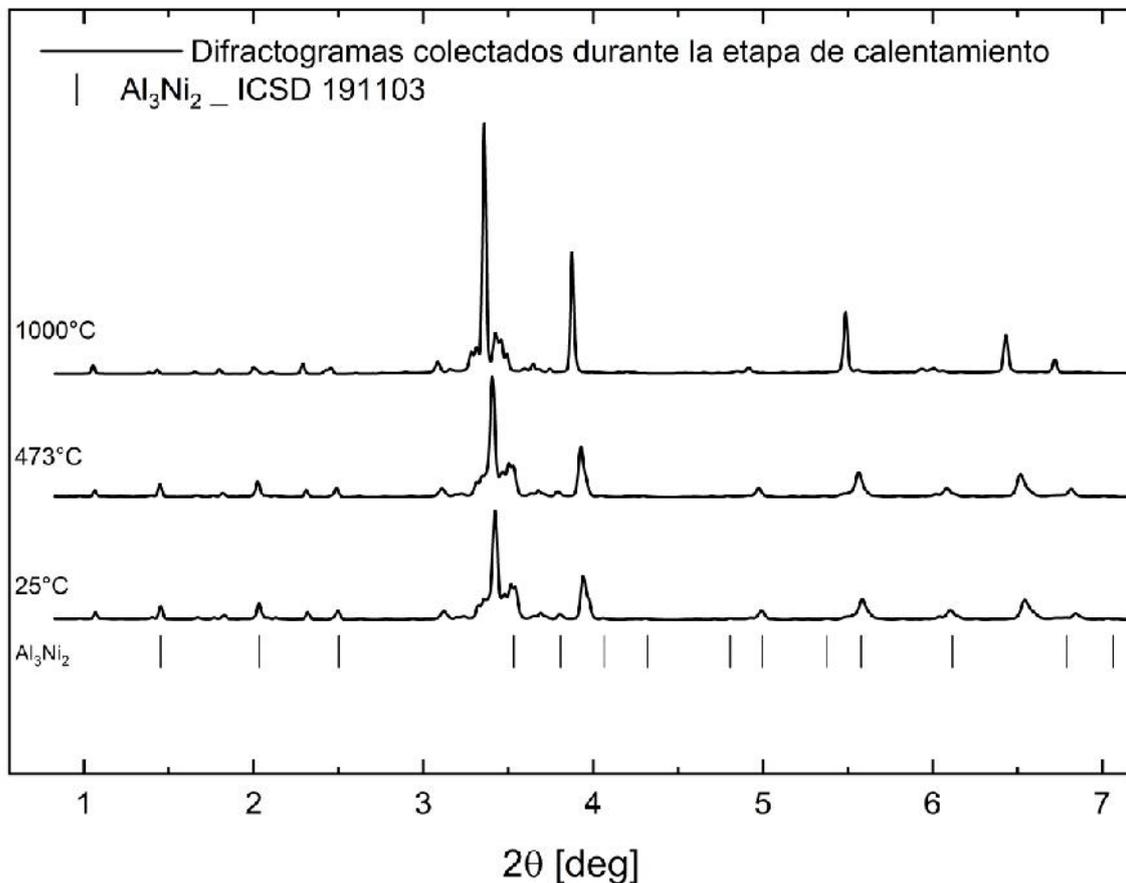


Figura 9.5. Diffractogramas colectados durante la etapa de calentamiento y las posiciones de las reflexiones de la fase Al_3Ni_2 .

9.3.2. Evolución de la fase AlNi a 1000°C

La Figura 9.6 presenta los difractogramas colectados en distintos tiempos de la etapa isotérmica del TT. De cada uno de los difractogramas, se identificaron las posiciones angulares de los picos correspondientes a la fase AlNi que se distinguen claramente al comenzar la etapa isotérmica. Sus reflexiones se encuentran sobre la línea verde en el gráfico, en dónde se seleccionó un rango angular acotado de 2θ desde 2 a 6° para obtener una mejor visualización de los picos más intensos. En particular, el pico de mayor intensidad del espectro ubicado en una posición angular aproximada de 3.47° , pertenece a la fase AlNi . Una inspección detallada de la Figura 9.6 permite observar que hasta los 40 min de tratamiento térmico las posiciones de los picos de la fase AlNi se corren hacia valores menores de 2θ con respecto a las líneas verdes. A partir de ese tiempo, los mismos picos se desplazan nuevamente pero en dirección opuesta hacia valores mayores de 2θ aproximándose a la línea verde de referencia. Por otro lado, un segundo conjunto de picos marcado por líneas rojas permanece en la misma posición durante todo el tratamiento térmico a 1000°C . Estas observaciones, evidencian que los cambios observados en el primer conjunto de picos son el resultado de cambios en la fase AlNi y no consecuencia de errores experimentales. Observaciones con respecto a corrimiento de los picos de la fase AlNi fueron sugeridas en experimentos de difracción discretos realizados por Pauletti (2018). En sus estudios los

autores establecen que existe un corrimiento de los picos hacia posiciones angulares mayores con respecto a una posición de referencia para la composición estequiométrica, y lo atribuyen a la presencia de la fase AlNi cuando su composición cambia a rica en Ni.

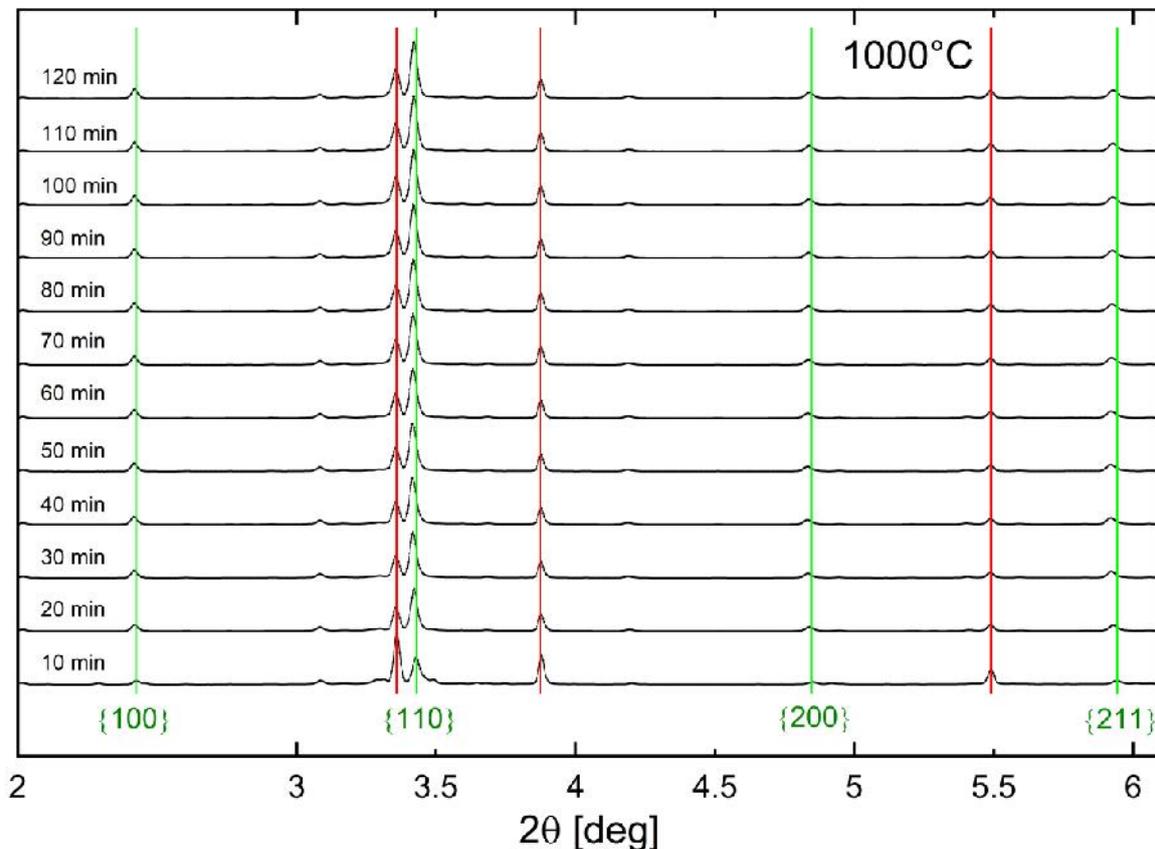


Figura 9.6. Espectros de difracción obtenidos en la etapa isotérmica. Reflexiones de la fase AlNi (líneas verdes) y de las fases TCP (líneas rojas).

Debido a la naturaleza multifásica y compleja de la zona de unión, las reflexiones sobre las líneas rojas no pudieron ser asignadas inequívocamente a una fase en particular, pero se asociaron con las fases TCP identificadas en el Capítulo VII. Debido a que estos picos se detectaron desde el inicio del experimento (ver Figura 9.5), pertenecen a una fase nucleada en el proceso de fabricación que permanece estable hasta alcanzar la temperatura de tratamiento térmico. Como se mostró en la imagen SEM de la Figura 9.4, las oscilaciones en el perfil de composición están asociadas a la presencia de pequeñas partículas que no pudieron ser identificadas. Debido a que el Cr y el Fe tienen baja solubilidad en la fase Al_3Ni_2 , incluso a 1000°C (Raghavan 2009), es esperable que fases ricas en estos elementos precipiten a 700°C.

Teniendo en cuenta las posiciones de las reflexiones asociadas a la fase AlNi inicialmente rica en Al, se calculó el parámetro de red a distintos tiempos, en intervalos de 10 min, utilizando las Ec. (9.1) y (9.2). La Figura 9.7 muestra su evolución en el tiempo en consistencia con el corrimiento de los picos observados.

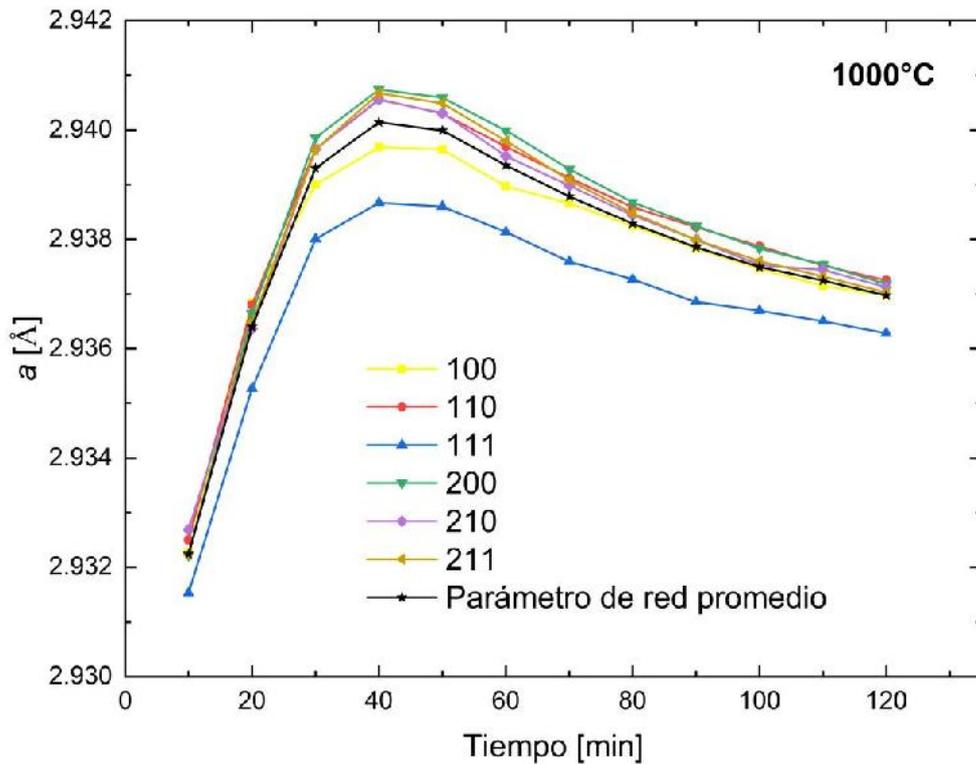


Figura 9.7. Evolución del parámetro de red de la fase AlNi en función del tiempo a 1000°C.

La Figura 9.8 muestra la micrografía óptica de la zona de interconexión después del tratamiento térmico de 120 min a 1000°C. Las tres capas distintivas CL, CG y EG se encuentran marcadas al pie de la imagen.

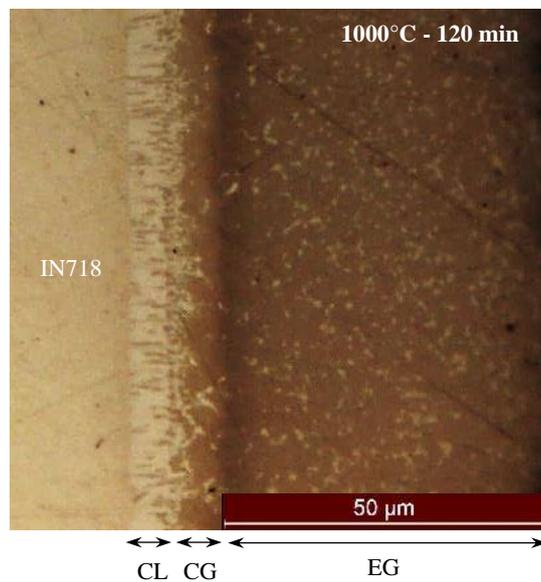


Figura 9.8. Micrografía óptica de la zona de unión luego del tratamiento térmico de 120 min a 1000°C.

La microestructura muestra la presencia del *split* de la fase AlNi, tal como fuera descrito en los capítulos VII (sección 7.3.2) y VII (sección 8.3.1). El aumento inicial del parámetro de red se encuentra relacionado con el crecimiento de la fase AlNi en un entorno rico en Al proveniente de fases preexistentes

como por ejemplo la fase Al_3Ni_2 . Con el aumento del tiempo de tratamiento isotérmico el parámetro de red de la fase AlNi crece hasta alcanzar un valor máximo a los 40 min y luego disminuye en consistencia con su cambio en la composición. La variación del parámetro de red de la fase AlNi en función del tiempo de tratamiento térmico (Figura 9.7) fue comparado con los datos publicados del sistema binario puro, ya que no se encontraron datos para sistemas multicomponentes. Numerosos estudios experimentales y teóricos en aleaciones binarias Al-Ni en un rango de composición 40-55 at% Al, muestran que el parámetro de red de esta fase a temperatura ambiente exhibe un máximo cuando se alcanza la composición estequiométrica y disminuye en composiciones ricas en Al y ricas en Ni, con una tendencia similar a la encontrada en este trabajo (Hughes, 1971; Noebe, 1993; Kodentsov, 2017). Los parámetros de red publicados por Kodentsov (2017) a temperatura ambiente y por Hughes (1971) a distintas temperaturas en muestras binarias se reproducen en las Figuras 9.9 (a) y (b), respectivamente. En ambos gráficos se observa que el parámetro de red presenta un máximo en la composición equiatómica o cerca de ella, y ese volumen de celda está asociado al estado más ordenado del intermetálico en donde se asume que no existen vacancias (Paul, 2005).

En su trabajo, Hughes (1971) utilizó muestras discretas de polvo en un difractómetro convencional. Sin embargo, en las Figuras 9.7 y 9.9 puede observarse que la tendencia del parámetro de red a 1000°C es la misma. Esto sugiere que el valor máximo calculado en la Figura 9.7 corresponde a la composición para la cual el intermetálico aleado se encuentra en su estado de mayor orden estructural. Como se ha dicho anteriormente, la fase AlNi bajo estudio presenta un gradiente de concentración de solutos del MB que comprende lados ricos en Al y Ni. Además, el valor máximo del parámetro de red se presenta sobre la línea o plano del *split*, en donde también contiene otros elementos de aleación tales como el Cr y Fe. Estos últimos muestran una disminución marcada de su concentración, como se vio en el capítulo anterior, lo cual podría ser explicado por la ausencia de defectos en la red, tales como vacancias. El valor promedio máximo de parámetro de red calculado en este estudio es 2.9407 \AA para la capa AlNi resulta mayor que el que el obtenido por el Hughes entre 2.920 y 2.930 \AA en muestras binarias a 1000°C . Esta diferencia puede atribuirse a la naturaleza multicomponente de la fase examinada en esta investigación. Con un tiempo más prolongado de TT, la contracción del volumen de la celda se relaciona con la existencia de composiciones más ricas en Ni. Es decir, que luego de 40 min la porción rica en Al de la fase AlNi alcanza su concentración mínima de Al y comienza a consumirse para dar lugar a la porción rica en Ni, que crece por la difusión predominante de los átomos de Ni y experimenta una disminución lenta del parámetro de red.

El seguimiento de la zona de unión a la temperatura de tratamiento térmico revela que la partición química asociada a la línea del *split* ocurre en la etapa isotérmica y se mantiene estable a temperatura ambiente.

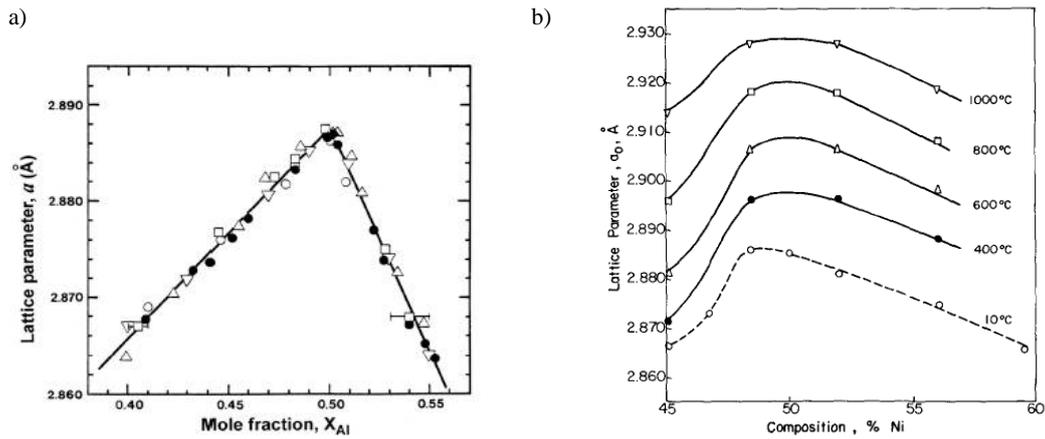


Figura 9.9. Parámetro de red de la fase AlNi en función de la composición (a) a temperatura ambiente (Kodentsov, 2017) (b) a distintas temperaturas (Hughes, 1971).

9.3.3. Evolución de las fases durante el enfriamiento desde alta temperatura

La Figura 9.10 muestra los difractogramas colectados durante la etapa de enfriamiento desde 1000°C a 81°C. En esta etapa no se observa ningún cambio significativo en cuanto a la aparición o desaparición de reflexiones, sino que los cambios en las posiciones e intensidades de todos los picos son consecuencia de los cambios en la temperatura. En contraste con la etapa de calentamiento, durante el enfriamiento se observa un corrimiento de todo el espectro hacia ángulos mayores debido a la disminución de la temperatura. Esto revela que las fases formadas previamente permanecen estables estructuralmente a temperaturas menores y que bajo las condiciones de enfriamiento en esta muestra puede descartarse la presencia de la transformación martensítica en el lado rico en Ni de la fase AlNi como la reportada en las muestras binarias Ni / Al / Ni (Urrutia, 2014). La Figura 9.11 muestra el cambio en el parámetro de red en función de la temperatura durante la etapa de enfriamiento. Como es de esperar, el volumen de la celda disminuye con la disminución de la temperatura, tendiendo a un valor más próximo al obtenido en la fase binaria pura a temperatura ambiente.

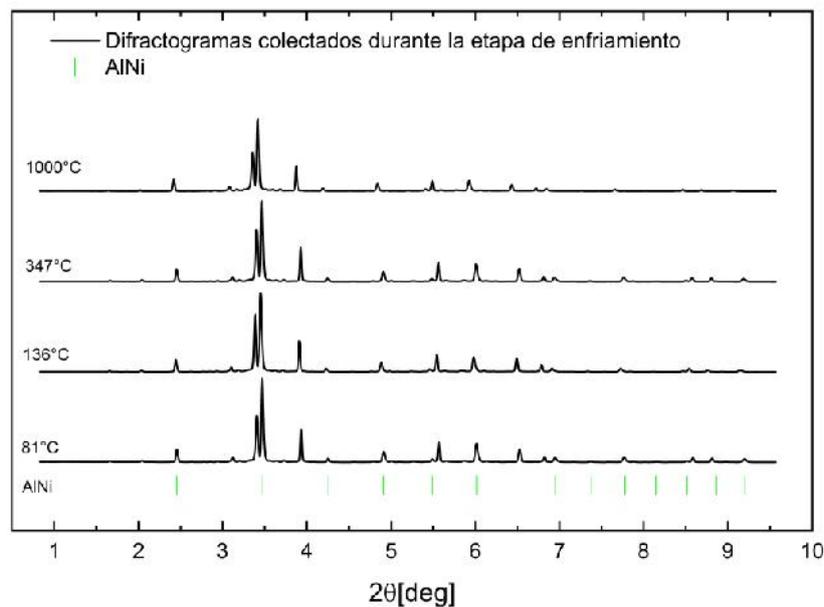


Figura 9.10. Difractogramas colectados durante la etapa de enfriamiento desde 1000°C hasta 81°C y las reflexiones de la fase AlNi determinadas.

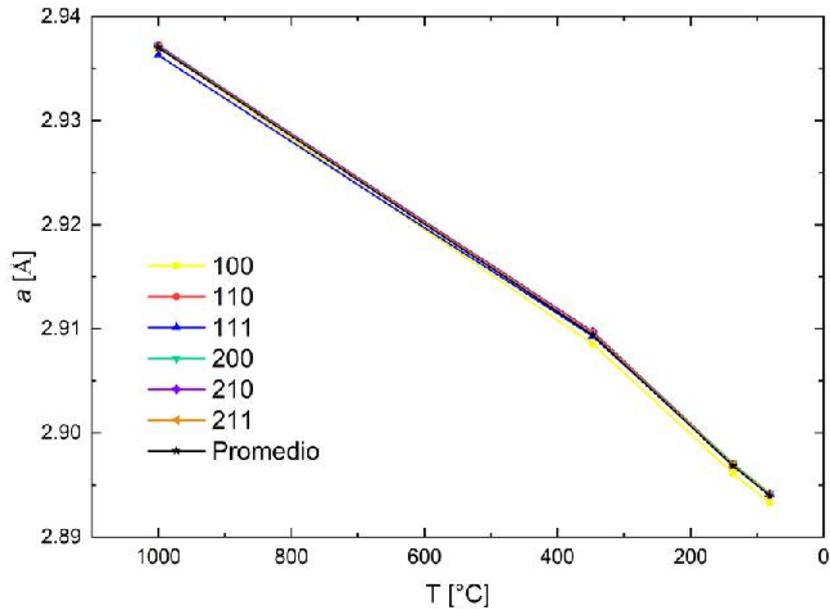


Figura 9.11. Cambios en el parámetro de red de la fase AlNi durante la etapa de enfriamiento.

La secuencia observada de las fases pertenecientes al sistema Al-Ni coincide con la secuencia observada en las cuplas Ni / Al / Ni fabricadas por distintas metodologías de unión (López, 2002; Kim, 2005; Brunelli, 2015; Urrutia 2014) mostrando que la tecnología TLPB ocasiona transformaciones similares en ambos casos.

9.3.4.Limitaciones: Refinamiento Rietveld

Si bien en este capítulo se estudió la tendencia de los cambios estructurales de la fase AlNi, es posible realizar un análisis cuantitativo más preciso realizando un refinamiento Rietveld de los patrones de difracción.

Uno de los principales factores que dificultó la identificación de todos los picos del difractograma es la presencia de posibles orientaciones preferenciales de las fases. Debido a la cantidad insuficientes de granos analizados por EBSD, no fue posible tener una estadística adecuada que permitiera realizar un análisis de textura para afirmar o no que las fases presenten una orientación preferencial. En el caso de las fases Sigma y Laves, la bibliografía indica que existen orientaciones preferenciales (Wilson, 2016). Aunque se realizaron simulaciones considerando orientaciones típicas de crecimiento extraídas de la bibliografía, no se obtuvo una reflexión predominante como se observa en el diagrama experimental de la Figura 9.10 para la posición angular de 3.35° . Adicionalmente, la presencia de algunas fases en mayores proporciones podría afectar o encubrir algunas de sus reflexiones características. Por otro lado, poder obtener valores de carácter cuantitativo confiables se debe tener en cuenta la estructura de defectos de las fases, ya que estos pueden alterar significativamente el orden estructural como ocurre en el caso de la fase AlNi (Hughes, 1971). Debido a que en la identificación de fases se detectaron dos fases cúbicas, AlNi y α -Cr, con parámetros de red similares, 2.9 y 2.8 Å, se realizaron simulaciones con el objetivo de descartar el solapamiento de las reflexiones. Los resultados de las simulaciones se presentan en el Anexo III, en donde puede observarse que no existe solapamiento de reflexiones utilizando los parámetros de red más cercanos entre las fases y haciendo un análisis conservativo. Es importante destacar que la metodología del cálculo del parámetro de red a partir de picos individuales no resulta ser la más conveniente. No obstante, debido a la naturaleza multifásica de la zona analizada, no se logró un buen refinamiento de Rietveld para obtener valores de parámetros de red refinados.

La metodología de cálculo se utilizó principalmente para evaluar la tendencia del parámetro de red de la fase AlNi en el tiempo presentada en la Figura 9.7.

9.4 Conclusiones parciales

Los resultados presentados y discutidos en este capítulo permitieron avanzar en la descripción de la secuencia de aparición de las fases desarrolladas y su seguimiento en la zona de unión durante el TT.

El análisis sobre la muestra de partida permitió identificar a la fase Al_3Ni_2 en la zona de unión y posiblemente una pequeña fracción de la fase AlNi como resultado de su unión a 700°C y 240 min. Durante la etapa de calentamiento del TT hasta 1000°C , el intermetálico Al_3Ni_2 se consume, indicando que a 1000°C ya no permanece estable con la composición química reportada. De acuerdo a los espectros de difracción, el consumo de la fase Al_3Ni_2 es acompañado por un crecimiento de la fase AlNi. El seguimiento de las posiciones angulares de las reflexiones de la fase AlNi a 1000°C , indica que se experimenta una expansión de la celda hasta un valor máximo, para observarse luego una contracción de la misma. Microestructuralmente, la expansión se asocia a una composición química de la fase AlNi rica en Al, mientras que la contracción posterior a una composición química rica en Ni de la misma fase. Luego de la etapa de enfriamiento, la fase AlNi permanece en la unión y no se observan nuevas reflexiones que indiquen transformaciones en estado sólido adicionales.

10. ESTUDIO DE LA DUREZA Y LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA UNIÓN

10.1 Introducción y objetivos del capítulo

La eficiencia de los procesos de unión suele evaluarse de forma comparativa, contrastando la resistencia mecánica del MB con la lograda en la zona de unión. Idealmente, la resistencia mecánica de la zona de unión debe ser mayor o igual a la del MB para asegurar una unión de máxima calidad. Como se ha mostrado en capítulos anteriores, las técnicas de TLPB empleadas sin aplicación de presión mecánica durante el proceso, han permitido evidenciar la evolución de la microestructura de la unión y la presencia de una gran cantidad de defectos, tales como cavidades en el centro de unión. Por lo tanto, no es posible evaluar la eficiencia del método de unión en esta instancia. No obstante, resulta de interés avanzar en la caracterización mecánica de las fases formadas y los efectos del ciclo térmico aplicado sobre las propiedades del MB considerando la potencial aplicación de esta tecnología para generar recubrimientos sobre aleaciones base Ni. Por ello, resulta de interés evaluar la capacidad de las capas adyacentes al MB, como CL y AlNi, para acompañar una deformación del sustrato manteniendo su integridad. Por lo expuesto, se caracterizará el comportamiento de capas superficiales de AlNi sometidas a grandes deformaciones mediante ensayos de flexión a temperatura ambiente. Se evaluará metalográficamente el daño sufrido en función de la deformación impuesta. Además, se caracterizarán las propiedades mecánicas de las distintas capas de la zona de unión por medio de ensayos de microdureza y nanoindentación instrumentada. Adicionalmente, se analizarán los cambios en la dureza del metal base en función del tiempo y la temperatura del ciclo térmico aplicado.

10.2 Metodología experimental

La determinación de microdureza Vickers se realizó en el MB y en las capas desarrolladas en la unión a 800, 900 y 1000°C para distintos tiempos de tratamiento térmico. Para poder realizar un seguimiento de la dureza de las capas desde los estadios tempranos de crecimiento cuando las capas son muy finas, se emplearon cargas de ensayo bajas de HV 0.05 para evaluar la capa AlNi rica en Al, y de HV 0.025 para evaluar la capa AlNi rica en Ni. Los valores reportados del MB son el promedio de cinco mediciones que se realizaron en una zona suficientemente alejada de la unión.

Los ensayos de nanoindentación instrumentada, se realizaron según los lineamientos descritos en la sección 5.6.2. Los datos de módulo de elasticidad (E) se obtuvieron únicamente para las capas AlNi rica en Ni y rica en Al utilizando la aproximación de Oliver Pharr descrita en la sección 6.2. Debido a la presencia de un gradiente de composición en la zona de unión y al espesor reducido de las capas, no es posible obtener una desviación estándar confiable para la medición de E.

Las probetas sometidas al ensayo de flexión en tres puntos se describen en la Tabla 10.1. Las probetas fueron mecanizadas a partir de un bloque de IN718. Dos probetas fueron solubilizadas a 1000°C durante 60 min, enfriadas en aire (AC), y luego envejecidas a 788 °C durante 6 hs. Un segundo juego de probetas fue sometido al mismo ciclo térmico, pero con un *foil* de Al de 12 μm en contacto con una de las caras de la muestra para promover la formación del recubrimiento durante el tratamiento térmico (sección 5.3.1). El ciclo térmico impuesto a las probetas se realizó con el fin de analizar el comportamiento del material en el estado especificado para su uso industrial (Hacksteiner, 2013). Los ensayos de flexión en tres puntos se realizaron según los lineamientos descritos en la sección 5.6.3.

10.3 Resultados y Discusión

10.3.1. Evolución de la microdureza en el metal base

El metal base de partida para realizar las cuplas se utilizó en la condición precipitada luego de una etapa de solubilización a 1010°C durante 1 h y una única etapa de envejecimiento a 788°C durante 6 h. La temperatura de solubilización permite disolver el Nb en la matriz y retener una pequeña fracción de fase δ en borde de grano. De esta forma, la etapa posterior de envejecido permite la precipitación fina y uniforme de la fase γ'' . La microestructura resultante reportada por Huber (2014) para este tratamiento térmico se muestra en la micrografía SEM de alta resolución de la Figura 10.1. Como muestra el diagrama de precipitación-temperatura-tiempo del IN718 de la Figura 10.2, es de esperar que con el aumento de temperatura de los tratamientos isotérmicos los fenómenos de precipitación se aceleren lo que favorece, por ejemplo, una precipitación mayor de la fase δ en borde de grano como se muestra en la micrografía óptica de la Figura 10.3 (a). Asimismo, el crecimiento de los precipitados que se encuentran inicialmente en el material recibido también se ve afectado por el aumento de la temperatura de unión como se aprecia en la micrografía de la Figura 10.3 (b), en donde existe un engrosamiento del precipitado γ'' con respecto a su tamaño inicial (Figura 10.1). Estos cambios microestructurales que ocurren con el aumento de la temperatura de envejecimiento provocan cambios en la dureza. Estas variaciones pueden apreciarse en la Figura 10.4 en donde se presenta la microdureza Vickers medida del IN718 en la condición de recepción y luego de ser sometido a distintas temperaturas y tiempos de tratamiento térmico. En el mismo gráfico se incorporan, con fines comparativos, los valores de dureza Vickers obtenidos por Anderson (2016) con una carga de 300 gr (HV0.3). Si bien existen diferencias entre los valores obtenidos por Anderson (2016) y los obtenidos en este trabajo, se observa una misma tendencia que manifiesta una disminución abrupta de la microdureza con el aumento de la temperatura de tratamiento isotérmico respecto de la condición envejecida y una variación pequeña de la dureza con el aumento del tiempo de tratamiento térmico para un valor de temperatura constante.



Figura 10.1. Microestructura de partida del IN718 constituida por una matriz γ con precipitados γ'' dispersos y una pequeña fracción de la fase δ ubicada en borde de grano luego de un TT de 1 h a 1010°C y 6 h a 788°C (Hacksteiner, 2014).

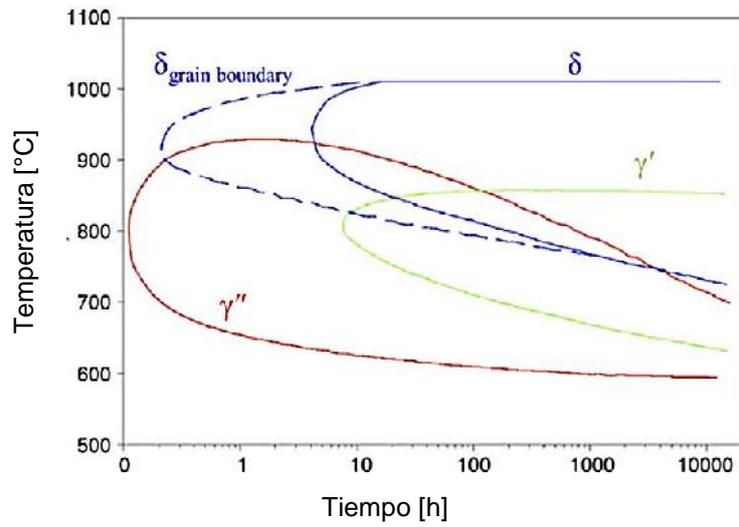


Figura 10.2. Diagrama de precipitación-temperatura-tiempo de las principales fases en el IN718 (adaptado de Hacksteiner, 2013).

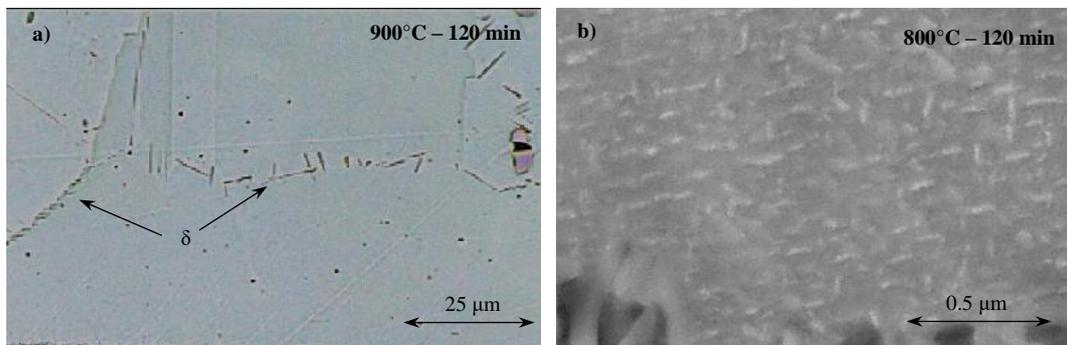


Figura 10.3. Fases precipitadas en el sustrato luego de 120 min (a) fase δ en borde de grano de la matriz γ a 900°C (LOM) (b) fase γ' dentro de los granos de la matriz γ a 800°C (SEM).

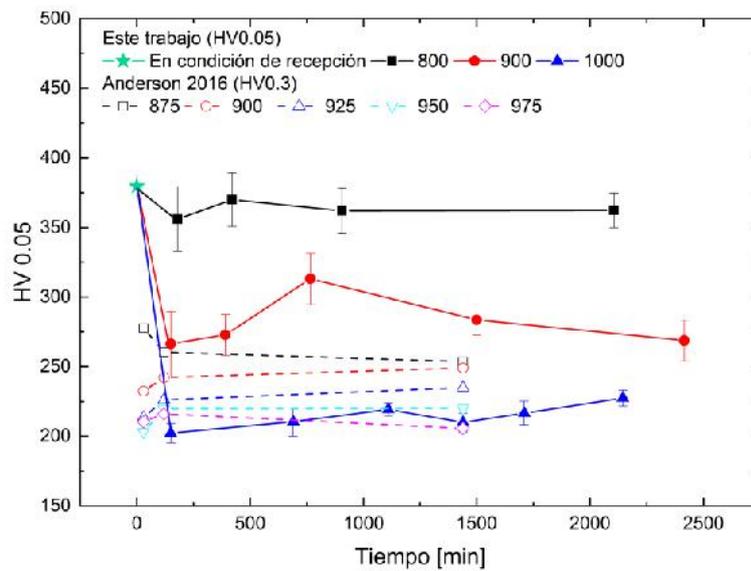


Figura 10.4. Durezas Vickers del MB en función del tiempo y la temperatura de tratamiento térmico de envejecimiento.

10.3.2. Evolución de la microdureza en las capas AlNi rica en Al y AlNi rica en Ni

La Figura 10.5 muestra la dureza de las capas AlNi rica en Al para distintas temperaturas de unión.

Debido a la cinética de crecimiento más lenta de la capa AlNi rica en Ni, en los tiempos estudiados su dureza solo pudo ser medida en las soldaduras fabricadas a 1000 °C, como se indica particularmente en la curva de triángulos semi-llenos. Debido a la falta de datos de dureza en uniones de naturaleza multicomponente, los valores medidos en este trabajo fueron comparados con los obtenidos en cuplas binarias. Las líneas de trazos punteados en el gráfico indican los valores promedio de referencia de microdureza medidos por Urrutia (2014) para la capa AlNi rica en Al desarrollada en cuplas binarias Ni/Al/Ni gestadas a distintas temperaturas. La dureza de referencia de la capa AlNi rica en Ni solo fue medida por Urrutia (2014) para uniones realizadas a 1170°C, como se encuentra indicado en la figura. A todas las temperaturas de tratamiento térmico, la dureza obtenida de la capa AlNi rica en Al se encuentra próxima al valor de referencia indicado. Las diferencias observadas, pueden atribuirse a dos factores principales. En primer lugar, las capas de AlNi rico en Al obtenidas en las uniones IN718 / Al / IN718 no son homogéneas, sino que presentan fases precipitadas en borde de grano, lo que puede afectar la medición de dureza. Adicionalmente, los elementos en solución sólida presentes en la fase AlNi la endurecen, por lo que es de esperar que la dureza medida sea mayor que la reportada para la fase Al-Ni no aleada. Un comportamiento análogo se observa para la capa AlNi rica en Ni obtenida a 1000°C, cuya dureza es comparable con la reportada en cuplas binarias a una temperatura mayor de 1170°C. Cabe aclarar que los valores de dureza de la capa AlNi rica en Ni de la Figura 10.5 corresponden a una zona libre de precipitados finamente dispersos. Los nanoprecipitados en los granos de AlNi sólo fueron observados en la muestra procesada a 1000°C y 1440 min, en donde toda la fase AlNi resultó rica en Ni y la dureza medida fue de 482.1 HV0.05.

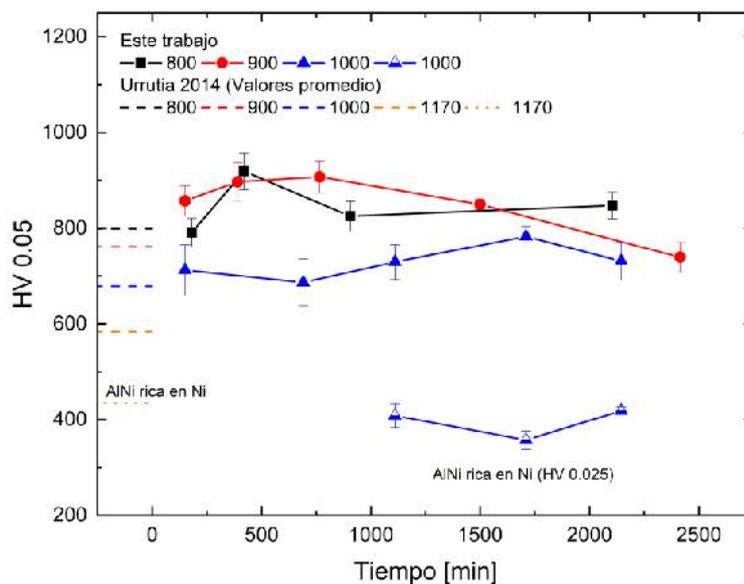


Figura 10.5. Comparación de microdureza Vickers medida en las capas AlNi rica en Al y AlNi rica en Ni en cuplas binarias (Urrutia, 2014) y cuplas multicomponentes.

10.3.3. Nanoindentación instrumentada en las capas AlNi rica en Al y rica en Ni

La Figura 10.6 muestra las curvas de carga-desplazamiento obtenidas del ensayo de nanoindentación instrumentado en las muestras fabricadas a 1000°C durante 60 min y 1440 min. La capa AlNi rica en Ni de la muestra recocida durante 60 min muestra un mayor desplazamiento permanente que su contraparte rica en Al, indicando una dureza menor, tal como se observara en las cuplas binarias estudiadas en el capítulo VI. En la

muestra recocida durante 1440 min, donde sólo se presenta la fase AlNi rica en Ni, el desplazamiento permanente disminuye en comparación con capa AlNi rica en Ni de la muestra recocida durante 60 min. Esto se debe probablemente al endurecimiento causado por la presencia de los nanoprecipitados finamente dispersos en los granos de AlNi en toda la zona de unión.

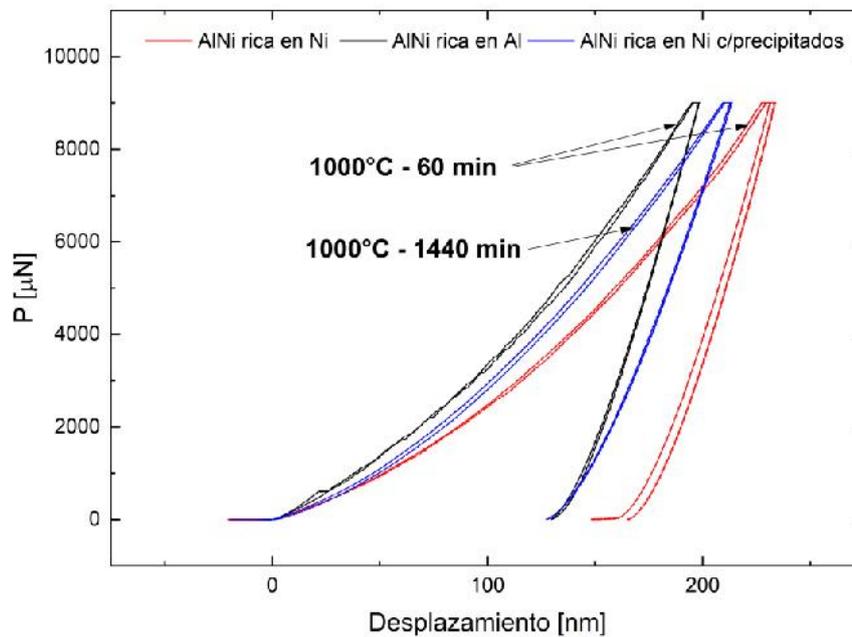


Figura 10.6. Curva carga-desplazamiento en las capas AlNi rica en Al y AlNi rica en Ni en la soldadura fabricada a 1000°C durante 60 y 1440 min de tratamiento térmico.

En la Figura 10.7 (a) y (b) se presenta la dureza y los valores de módulo reducido, respectivamente, obtenidos en la zona de unión de la muestra fabricada a 1000°C y 60 min de tratamiento térmico. Los picos máximos de dureza se alcanzan en la capa CL y en las partículas precipitadas en borde de grano que corresponden a las fases TCP y a la fase α -Cr. Los valores de dureza mínimos dentro de la zona de unión, ubicados a 30 y 100 μm , aproximadamente, corresponden a la región AlNi rica en Ni como se encuentra indicado en la Figura 10.7 (a). Los perfiles de dureza dentro de la fase AlNi reflejan claramente la presencia del *split* observándose valores mínimos en la región rica en Ni y un aumento significativo en la capa rica en Al. Debido a la heterogeneidad microestructural de la zona de interconexión y a la presencia de partículas en la fase AlNi, la estimación de propiedades mecánicas propias de la fase AlNi resulta dificultosa. Los valores de dureza medidos en este trabajo son comparables a los obtenidos por nanoindentación en recubrimientos fabricados sobre una superaleación base Ni de denominación PWA 1484 (Webler, 2012; Oskay, 2017). En esos trabajos, la fase AlNi rica en Al alcanza durezas de 8 GPa (Oskay, 2017) y 10-11 GPa (Weber, 2012), mientras que para composiciones ricas en Ni, miden valores de hasta 7 GPa (Webler, 2012).

Los valores de módulo reducido medidos en este trabajo para la fase AlNi rica en Al (167 GPa) resultan menores que los reportados por Weber (2012) y Oskay (2017), cuyos valores rondan los 225 GPa. Esta diferencia en el módulo de elasticidad reducido entre ambos experimentos puede atribuirse a que la composición química de la fase AlNi no es la misma en ambos casos. La presencia de Co en la fase AlNi proveniente de la superaleación PWA 184 estudiada por los autores, causa un incremento del módulo de Young como consecuencia de la atracción mayor entre el Al y el Co (Oskay, 2017). Dependiendo de los aleantes presentes en la fase, las fuerzas de enlace pueden modificarse dando origen a variaciones en el módulo de

Young. El valor del módulo reducido medido en este trabajo es comparable con los obtenidos en las muestras binarias en la capa AlNi rica en Al (163 GPa). Sin embargo, dado que en el último caso las indentaciones fueron realizadas en un solo grano, no es posible realizar una comparación rigurosa. La tendencia general observada en este trabajo coincide con la de los autores mencionados, en donde el módulo reducido de la región rica en Al es mayor que el de la región rica en Ni.

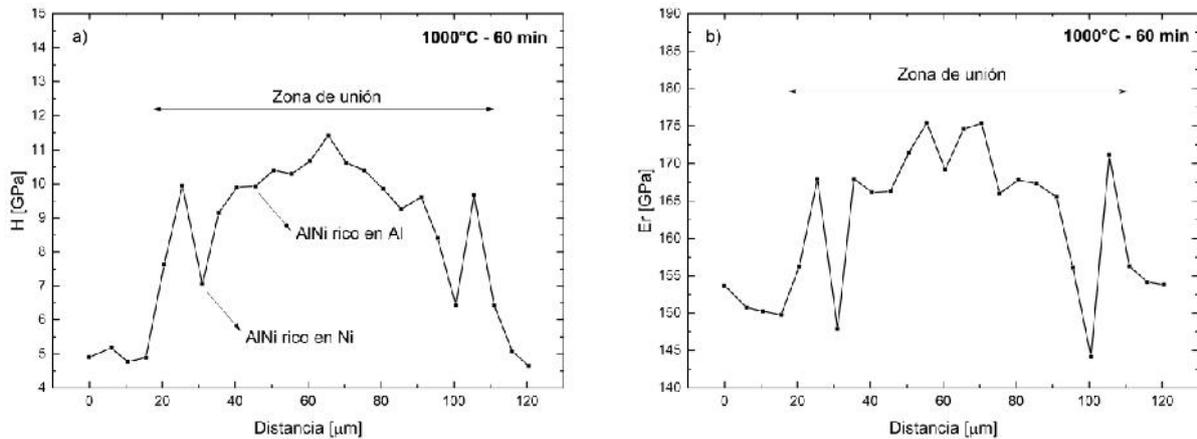


Figura 10.7. Perfil de nanoindentación en la unión fabricada a 1000°C y 60 min (a) dureza y (b) módulo reducido.

En la Figura 10.8 (a) y (b) se presenta los perfiles de nanodureza y de módulo reducido medidos a lo largo de la zona de unión de la muestra fabricada a 1000°C durante 1440 min de mantenimiento isotérmico. Como se ha descrito en secciones anteriores, el uso de esta combinación de temperatura y tiempo de TLPB, genera una capa mayoritaria de fase AlNi rica en Ni, que presenta precipitados finamente dispersos. Como resultado la dureza en esa capa es relativamente uniforme. En la Figura 10.8 (a) se indica un punto representativo de la zona de AlNi rico en Ni en la capa CG. Al igual que lo observado en la Figura 10.7 (a), los picos de dureza observables en los límites de la zona de unión y a lo ancho de la unión indicados con círculos rojos en la Figura 10.8 (a), corresponden a las fases Laves y σ precipitadas en la capa CL y a las fases Laves y α -Cr dentro de la capa EG, que permanecen en la soldadura incluso luego de un tiempo prolongado a elevada temperatura. Esto puede corroborarse observando las Figuras 10.9 (a) y (b), en donde el tamaño menor de las improntas en la capa CL y en los precipitados de la capa EG resaltados con círculos rojos, verifican la observación. Comparada con la dureza de la capa AlNi rica en Ni de la muestra fabricada a 60 min, se encuentra que la dureza se duplica como consecuencia de la precipitación finamente dispersa, y alcanza valores de aproximadamente 12 GPa. Por el contrario, el módulo reducido es comparable con el obtenido en la capa AlNi rica en Ni de la Figura 10.7 (b).

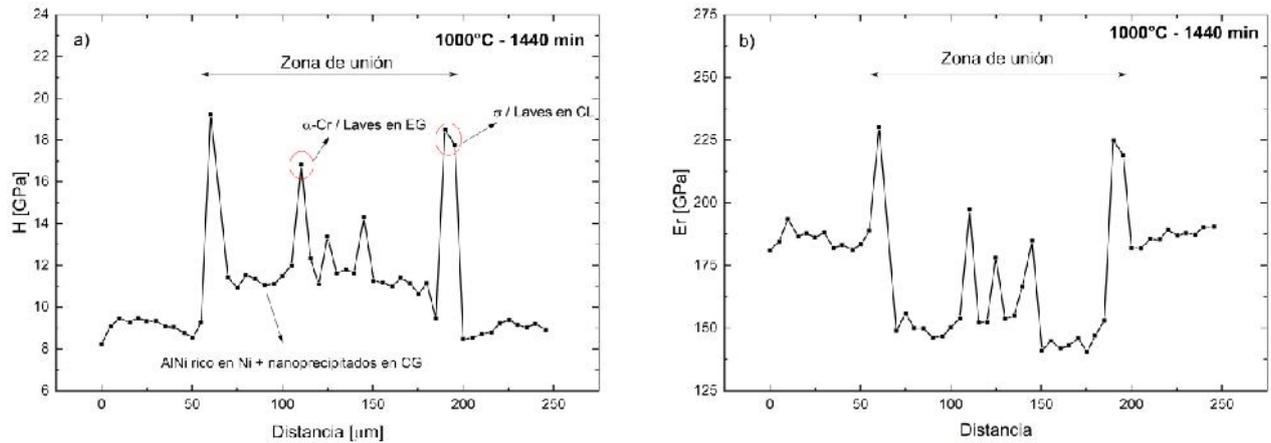


Figura 10.8. Escaneo realizado por nanoindentación en la unión fabricada a 1000°C y 1440 min (a) Perfil de dureza (b) variación del módulo reducido en la zona de interconexión.

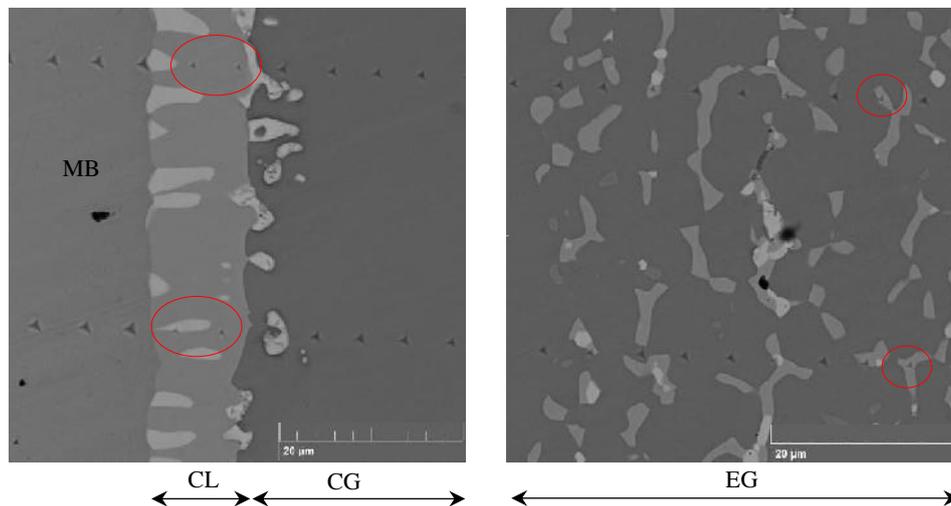


Figura 10.9. Nanoindentaciones en la unión fabricada a 1000°C y 1440 min (a) capa CL (b) capa EG. Los círculos rojos indican los picos de dureza observados en la Figura 10.9 (a) en cada una de las capas.

Los perfiles de dureza evidencian las características heterogéneas de la zona de unión, cuya dureza difiere notablemente de la del metal base. Un aumento en el tiempo de tratamiento térmico hasta 1440 min conduce al desarrollo de una matriz de granos AlNi ricos en Ni reforzados con precipitados cuya microdureza supera la del sustrato. Sin embargo, este aumento de la dureza en la zona de unión ocurre a expensas de la disminución de la dureza del MB como se analizó en la sección 10.3.1.

Cabe mencionar que los resultados de dureza presentados por esta metodología no son directamente comparables con los valores obtenidos por la dureza Vickers, sin embargo, la tendencia observada es coincidente con ambas metodologías de medición, lo que permite concluir que la capa AlNi rica en Al posee una dureza significativamente mayor con respecto a su contraparte rica en Ni.

10.3.4. Ensayos de flexión en tres puntos

La Figura 10.10 muestra la microestructura obtenida luego de la fabricación del recubrimiento con el método TLPB. En la micrografía se observa que la zona afectada está constituida principalmente por la capa AlNi rica en Al en la superficie externa, de aproximadamente 56 μm de espesor, en concordancia con los requerimientos de los recubrimientos en donde es necesario la formación de una capa rica en Al (Gianella, 2020). Además, se observa la formación incipiente de la capa AlNi rica en Ni y la presencia de la capa CL conformada por las fases σ y Laves.

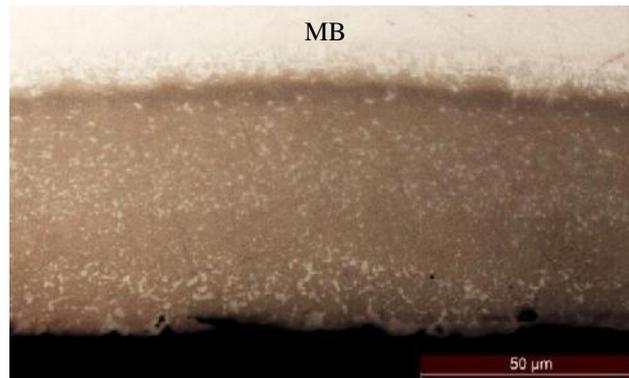


Figura 10.10. Recubrimiento fabricado por TLPB en la superaleación luego de un TT de 1 h a 1000°C y 6 h a 788°C.

La Figura 10.11 (a) muestra la curva carga versus desplazamiento obtenida de ensayo de flexión en tres puntos para dos probetas del sustrato (sin recubrir) en la condición envejecida. La Figura 10.11 (b) muestra la curva tensión versus desplazamiento correspondiente a la fibra más solicitada, la cual presenta un límite elástico en el rango de 1200-1300 MPa, levemente inferior al límite reportado para el IN718 en función de la temperatura que se muestra en la Figura 10.13 (Hacksteiner, 2013). Cabe aclarar que en el rango elastoplástico existe un corrimiento del eje neutro con respecto del centroide de la muestra. No obstante, debido al espesor delgado del *coating* y la muestra, su ubicación es prácticamente coincidente con el centro geométrico de la muestra por lo que pueden usarse la expresión de la viga sometida a deformaciones elásticas para realizar una primer aproximación y descripción del comportamiento mecánico de la muestra.

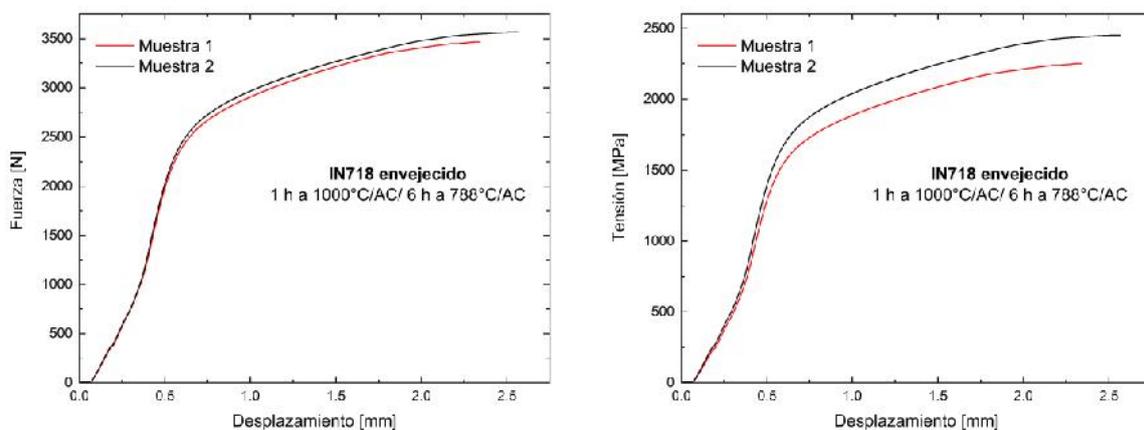


Figura 10.11. Ensayo de flexión en tres puntos (a) curva fuerza desplazamiento (b) curva tensión deformación.

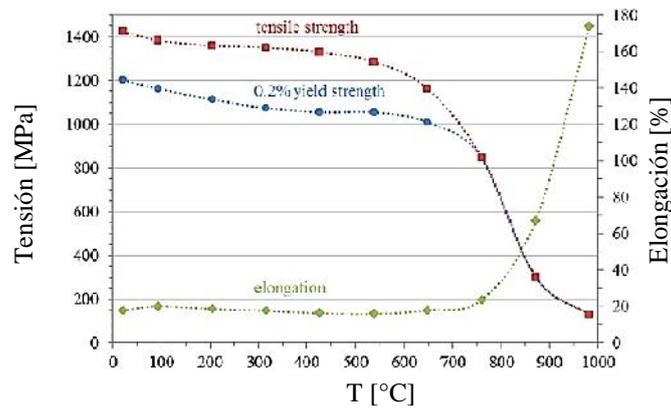


Figura 10.12. Propiedades mecánicas del IN718 en función de la temperatura (Hacksteiner, 2013).

En el ensayo de las probetas recubiertas, la carga fue aplicada en etapas sucesivas de aproximadamente 400 N hasta la aparición de la primera fisura y luego en escalones de aproximadamente 100 N. Luego de cada paso se realizó un examen microscópico óptico de la superficie transversal con el objeto de identificar la existencia de daño (fisuración) en alguna de las capas del recubrimiento. En la Figura 10.13 se muestran las curvas de tensión desplazamiento para las dos muestras recubiertas. En ambas muestras se detectó la aparición de fisuras luego de aplicar una carga que indujo una tensión aproximada a los 870 MPa correspondiente a la región de deformación elástica del sustrato, como se indica en la misma figura. Esto indica que la presencia del *coating* disminuye la tensión que podría admitir la pieza en comparación con su estado sin recubrir.

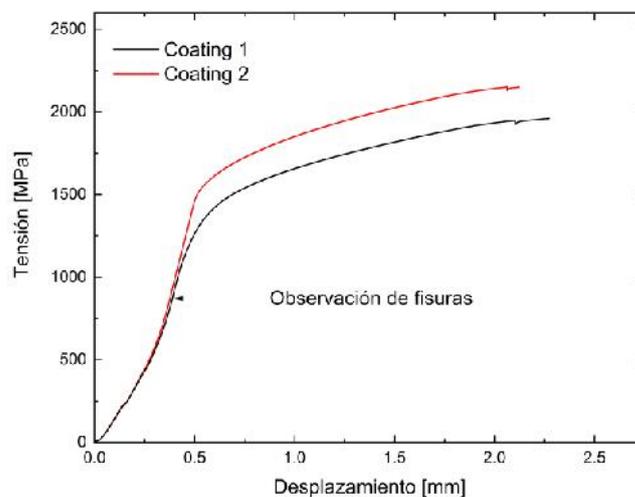


Figura 10.13. Curvas tensión desplazamiento de las muestras recubiertas.

La figura 10.14 (a-c) muestra los estadios del crecimiento de la fisura propagada en la zona de máxima tensión luego de etapas sucesivas de aplicación de carga. La fisura nuclea en la superficie libre de la capa AlNi rica en Al, Figura 10.14 (a) y (b), atraviesa todas las capas del recubrimiento y se ramifica en la capa CL en donde los granos son del tipo columnar, Figura 10.14 (c). Una vez que el daño alcanza el sustrato, Figura 10.14 (d), se observa una deformación típica con forma de mariposa (*butterfly shape*) en la punta de la fisura que da indicios sobre la plastificación en dicha zona (Anderson, 2017). Esto evidencia que el metal base posee una tenacidad mayor que el recubrimiento. Este comportamiento se encuentra en acuerdo con los resultados obtenidos de la medición de dureza y nanoindentación, en donde se observa que el metal base presenta una

dureza menor que las capas formadas. La Figura 10.14 presenta la evolución de una de las fisuras desarrolladas en el recubrimiento. Sin embargo, es importante mencionar la existencia de fisuras múltiples.

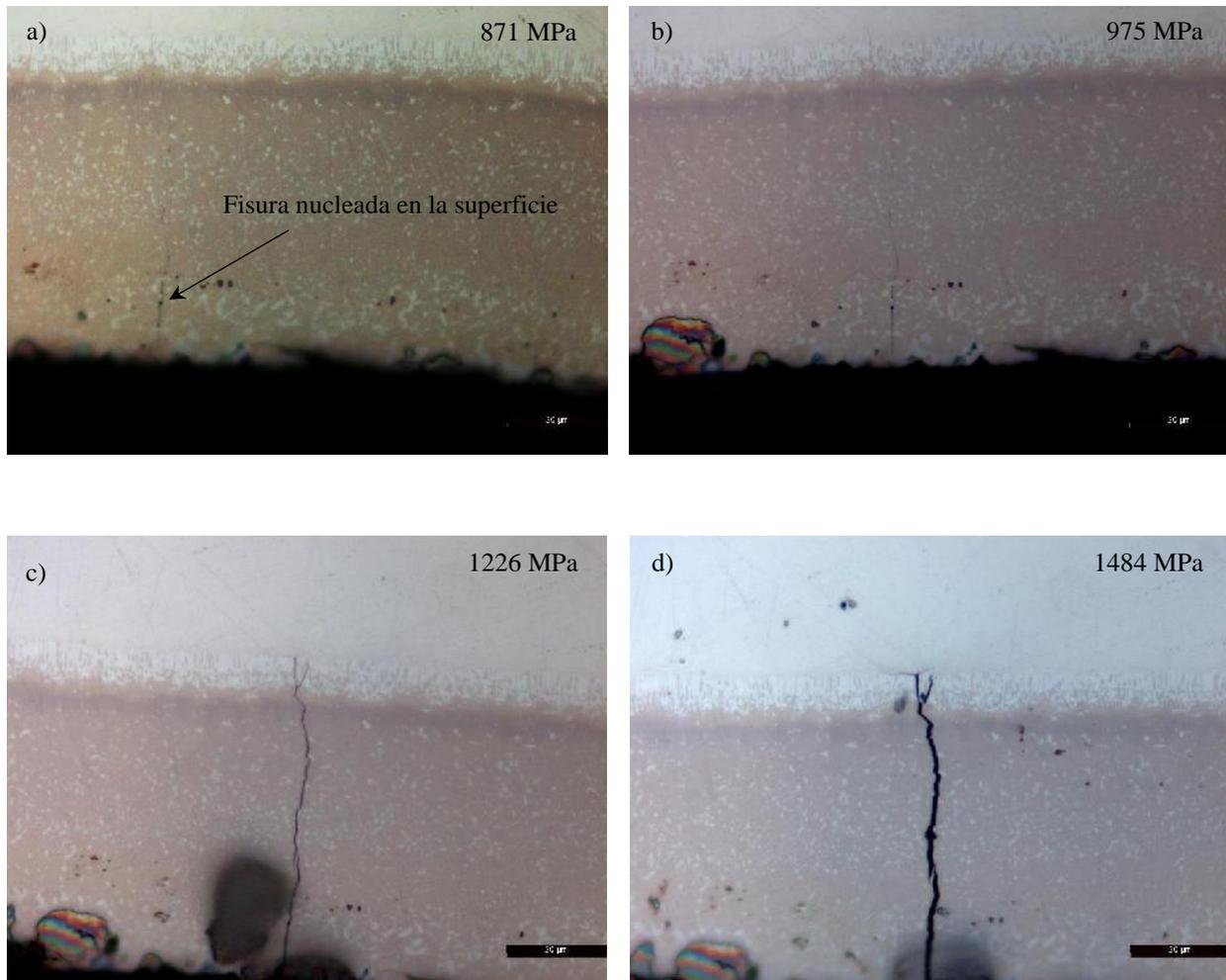


Figura 10.14. Propagación del daño en el recubrimiento en la zona de máxima tensión con una tensión aplicada de (a) 871 MPa (b) 975 MPa (c) 1226 MPa (d) 1484 MPa.

Cuando la tensión máxima alcanzada es de 1960 MPa, la deformación plástica en la punta de la fisura aumenta y no se observa un crecimiento estable de la misma hacia el sustrato, como se muestra en la micrografía de la Figura 10.15 (a). La zona central de la probeta presentada en la Figura 10.15 (b), muestra la existencia de fisuras múltiples en el recubrimiento. La ampliación del recuadro rojo se presenta en la Figura 10.16. En la misma se observan indicios de fisuras que nuclean en la capa CL y crecen hacia la capa AlNi rica en Al (indicadas con flechas). Este tipo de daño fue observado por Gong (2016 b) en ensayos de flexión en tres puntos realizados a temperatura ambiente en recubrimientos tratados térmicamente durante 10 h, como se muestra en la Figura 10.17. Debido a que la capa CL posee morfologías columnares de fases TCP que presentan los picos de máxima dureza, es de esperar que en la interacción con el sustrato las partículas actúen como un concentrador de tensiones. No se observaron signos de delaminación severos del recubrimiento bajo las condiciones de ensayo, indicando que el método de fabricación logra una buena adherencia del recubrimiento con la superaleación.

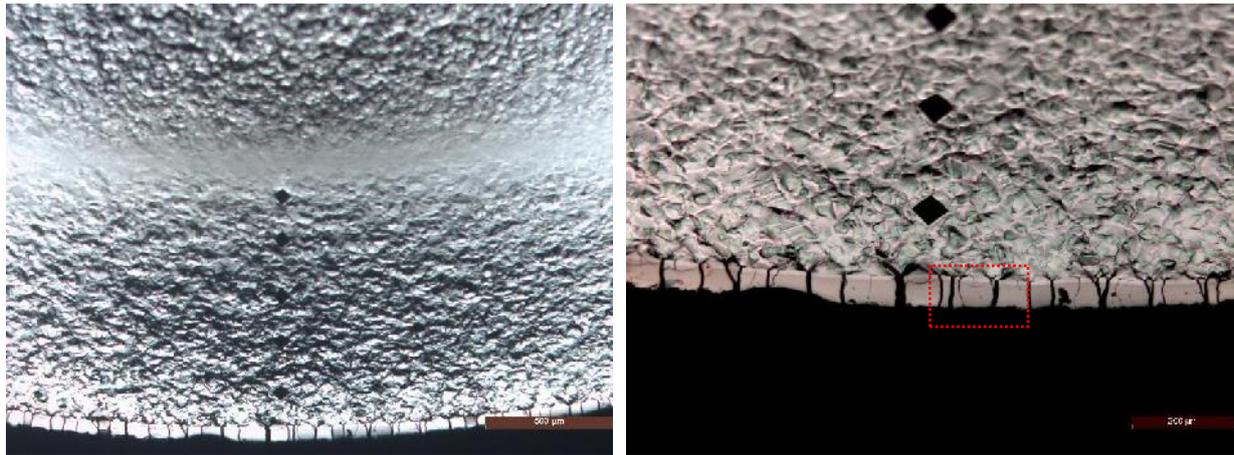


Figura 10.15. Muestra recubierta ensayada hasta alcanzar una tensión máxima de 1960 MPa (a) daño del recubrimiento y el sustrato (b) fisuras múltiples en el recubrimiento.

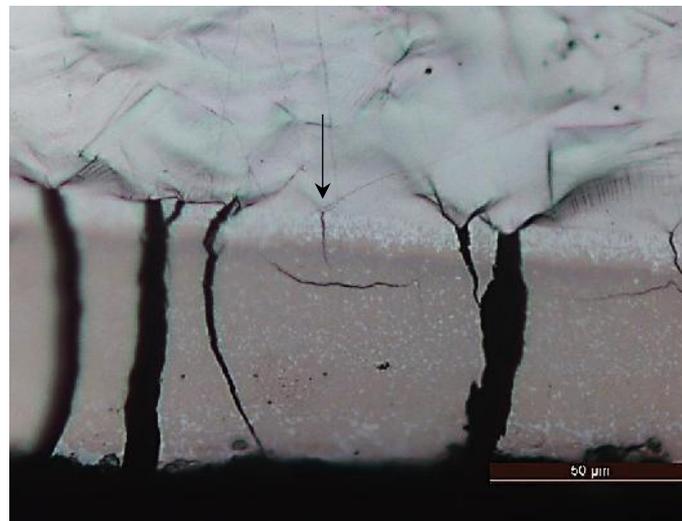


Figura 10.16. Zoom del daño en el recubrimiento en Fig.10.16. La flecha indica la fisura propagadas desde la capa CL hacia la capa AlNi rica en Al.

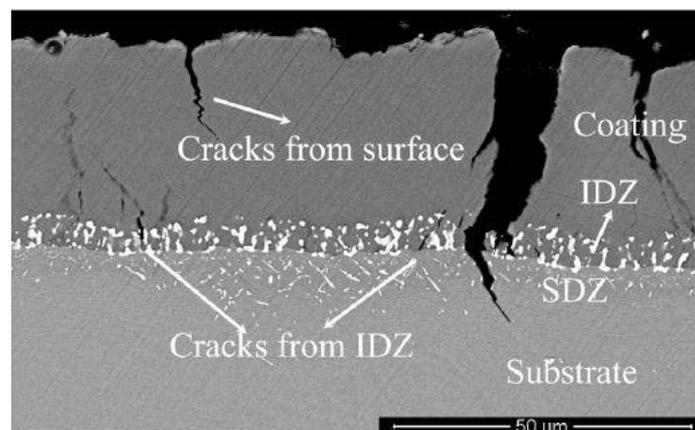


Figura 10.17. Ensayo de flexión en tres puntos a temperatura ambiente de un recubrimiento NiAlHf luego de un tratamiento térmico de 10 h a 1100°C (Gong, 2016 b).

10.3.4.1. Tensiones y deformaciones en el coating

Las Figuras 10.18 (a), (b) y (c) ilustran la sección transversal del sustrato recubierto, las deformaciones y las tensiones en la dirección axial, respectivamente. Considerando una intercara perfecta, es posible realizar un pasaje de las tensiones a través del sustrato-coating (Chiu, 1991). Debido a la presencia del recubrimiento y su mayor módulo de elasticidad, el eje neutro se desplazará hacia la intercara sustrato-recubrimiento desviándose del centroide, como se esquematiza en la Figura 10.18 (a), en donde la posición del eje neutro queda definida por la distancia ℓ .

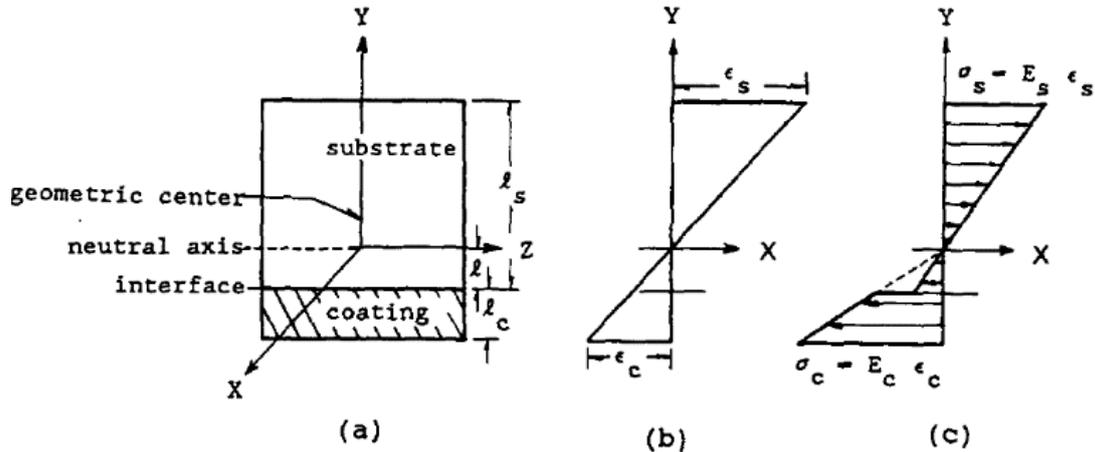


Figura 10.18. Muestra recubierta sometida a un esfuerzo de flexión pura (a) sección transversal de la muestra (b) deformaciones en la dirección axial (c) tensiones en la dirección axial (Chiu, 1991).

Bajo una situación de flexión pura, se desarrollan deformaciones sobre las superficies externas de la probeta, Figura 10.18 (b), que pueden relacionarse según la siguiente expresión:

$$-\frac{\epsilon_s}{\epsilon_c} = \frac{\ell_s - \ell}{\ell_c + \ell} \quad (10.1)$$

En donde los subíndices s y c se refieren al sustrato y *coating*, respectivamente. Las tensiones normales en la dirección X de la Figura 10.18 (c), pueden expresarse con las siguientes relaciones:

$$\sigma_s = \frac{E_s Y}{r} \quad \sigma_c = \frac{E_c Y}{r} \quad (10.2)$$

en donde E_s y E_c , son el módulo de elasticidad del sustrato y el *coating*, respectivamente, Y representa la coordenada transversal y r es el radio de curvatura del eje neutro. Considerando equilibrio entre las fuerzas axiales y combinando las ecuaciones 10.1 y 10.2, es posible obtener la expresión que permite calcular el módulo de elasticidad del *coating* en función de las deformaciones y la geometría de la probeta, mediante la Ec. 10.3 (Chiu, 1991):

$$E_c = E_s R \frac{KR + 2K - R}{2R - K + 1} \quad (10.3)$$

en donde R es la relación ℓ_s/ℓ_c y K la relación $-\epsilon_s/\epsilon_c$.

De la geometría de la probeta, el valor estimado de R es 13.7. Considerando un módulo de 154 GPa para el sustrato con la aproximación del ensayo de nanoindentación y 165 GPa para la capa AlNi rica en Al, es posible estimar el valor de K . La relación entre las deformaciones que experimenta la muestra da un valor de 1.01. Este valor cercano a 1 sugiere que las diferencias entre las propiedades elásticas y el espesor despreciable del recubrimiento no provocan grandes diferencias entre las deformaciones que experimenta el sustrato y el *coating*. La tensión que soporta el *coating* en la fibra más alejada podría estimarse entonces mediante la ley de Hook (Ec. 10.4) para el caso de tensión uniaxial, en donde se refleja que existe un aumento de la tensión que soporta el *coating* en comparación con la calculada para el sustrato.

$$\sigma_c = \frac{\sigma_s E_c}{E_s} \quad (10.4)$$

Para una tensión de 871 MPa en donde se observa la primera fisura, la tensión efectiva que soporta el *coating* es aproximadamente 944 MPa y la deformación de 0.5%.

10.4 Conclusiones parciales

Los tiempos prolongados para alcanzar la homogenización en la composición en la zona de unión, conllevan a la degradación de las propiedades mecánicas del MB. En las uniones fabricadas a 800°C los cambios en el sustrato resultan ser menos severos y la dureza es comparable con la del sustrato en la condición recibida. Cuando la temperatura de unión se eleva a 900 y 1000°C se observa una disminución abrupta en los valores de microdureza en comparación con el valor del material recibido tomado como referencia (380 HV0.05). La microdureza de las capas desarrolladas dentro de la zona de unión alcanza valores mayores a 650 HV0.05 cuando la zona de unión es predominantemente AlNi rica en Al. Con tiempos de tratamiento isotérmico prolongados, donde se observa la presencia mayoritaria de la capa AlNi rica en Ni, la dureza cae a valores cercanos a los del MB en la condición de suministro. Esta tendencia también puede observarse en los ensayos de nanoindentación instrumentada, en donde además se observan picos de dureza en las regiones correspondientes a la capa CL y a las fases α -Cr y Laves en borde de granos (Figura 10.8).

Los ensayos de flexión muestran que el recubrimiento no posee la ductilidad suficiente como para acompañar la deformación del sustrato cuando éste es sometido a tensiones importantes. Así, se observó que cuando la capa superficial de AlNi rico en Al es sometida a tensiones superiores a 870 MPa, desarrolla fisuras múltiples demostrando su comportamiento frágil. Debe destacarse que esa tensión está por debajo de la tensión de fluencia del metal base, sugiriendo que la presencia del recubrimiento involucra una disminución en la tensión admisible de la pieza. A pesar de la diferencia de dureza y microestructura entre las distintas capas, los resultados preliminares indican que no hay signos de delaminación en las intercaras, ni entre MB y la capa CL. Como contrapartida, la formación de capas duras sobre la superficie de la superaleación, podría resultar en un incremento de la resistencia al desgaste.

11. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

En líneas generales, el trabajo realizado en la presente tesis constituye una contribución al entendimiento de la metalurgia de las uniones realizadas con el proceso TLPB, utilizando Al como metal de aporte y una superaleación base Ni como metal base. Se caracterizaron en forma exhaustiva las fases desarrolladas en la zona de unión teniendo en cuenta su composición química y su cristalografía. Además, se estudió la evolución de las fases en el tiempo y se obtuvieron parámetros cinéticos que indican los mecanismos predominantes de crecimiento de las fases mayoritarias desarrolladas. La descripción del comportamiento a través de ensayos preliminares de dureza y de flexión permitieron analizar el desempeño de la zona de unión en condiciones ambientales y evaluar la factibilidad de su uso.

En particular, las principales conclusiones sobre el trabajo se resumen a continuación.

- ❖ **Split en la fase AlNi:** El estudio químico y cristalográfico de la fase AlNi desarrollada a partir de una unión Ni /Al / Ni, permitió identificar todas las fases presentes en un entorno de composición que comprende aproximadamente el rango 45-60 at.% de Ni. En la línea de la composición equiatómica (50-50 at.) la fase AlNi experimenta un *split* que divide a la fase en dos capas bien diferenciadas que poseen características diferentes: AlNi rica en Al y AlNi rica en Ni. Además, se estableció la hipótesis acerca de una transformación espinodal en el entorno de la composición estequiométrica cuya estequiometría permanece invariable en el tiempo.
- ❖ **Uniones por TLPB IN718 / Al / IN718:** La fabricación de las uniones IN718 / Al / IN718 con el método TLPB mostró que las soldaduras obtenidas a elevada temperatura presentan mejor unión metalúrgica que las obtenidas en el rango de baja temperatura. Las cavidades (*voids*) presentes en las uniones realizadas destacan la importancia de ajustar el proceso de fabricación para obtener una juntura sana. La aplicación de presión externa posiblemente disminuya la presencia de defectos tales como poros o cavidades de contracción. La fabricación a distintos tiempos y temperaturas permitió establecer los parámetros más adecuados para el análisis de la microestructura en la zona de unión de acuerdo con la resolución de las técnicas aplicadas.
- ❖ **Identificación de fases en la juntura:** La identificación de las fases a través de su cristalografía, su composición y morfología indica que la selección del metal de aporte y el metal base dan lugar a la formación de capas constituidas por fases intermetálicas y fases TCP que forman una región heterogénea notablemente disímil al metal base. La concentración de aleantes que migran desde el metal base y se concentran en las capas formadas, probablemente disminuyan la capacidad de endurecimiento por solución sólida y precipitación en las cercanías de la unión, dejando una zona susceptible a la falla. La configuración heterogénea de las capas permanece en la juntura aún a elevadas temperaturas y tiempos prolongados de tratamiento isotérmico. La formación de fases estables a elevada temperatura impide alcanzar la etapa de homogeneización de la metodología TLPB bajo las condiciones de estudio para el sistema seleccionado, lo que imposibilita obtener una zona de unión de propiedades similares a las del IN718. Sin embargo, la presencia de la fase AlNi en la juntura representa un gran potencial para su uso como recubrimiento, en donde se requieren capas de gran adherencia y resistencia a los efectos ambientales que actúan superficialmente. En este sentido, la metodología TLPB resulta adecuada para promover la formación de capas intermetálicas de espesor considerable en tiempos de procesamiento tecnológicamente factibles. Las microestructuras obtenidas por TLPB resulta comparables con las utilizadas actualmente en los recubrimientos fabricados por deposición.
- ❖ **Evolución de la zona de unión IN718 / Al / IN718:** A pesar de la naturaleza multicomponente del sistema bajo estudio, gran parte de las transformaciones de fases se rigen fundamentalmente según el sistema binario Al-Ni, indicando que los intermetálicos pertenecientes a este sistema poseen una gran estabilidad aún con la presencia de otras especies químicas en solución. Tanto la evolución microestructural como el seguimiento de las fases mediante difracción de rayos X muestran que las fases ricas en Al nuclean primero en la zona de unión y se consumen. Los granos equiaxiales de la fase AlNi predominan en la zona de interconexión y su composición varía en el tiempo, tendiendo a composiciones ricas en Ni con el aumento

del tiempo de tratamiento térmico. Esto se manifiesta a la temperatura de tratamiento isotérmico como una variación en su parámetro de red. Al igual que lo observado en el sistema binario, el *split* que se presenta en torno a la composición equiatómica da lugar a dos capas distinguibles que conforman la fase, AlNi rica en Ni y AlNi rica en Al, lo que sugiere que ese *split* es propio de la fase. La cinética de crecimiento estudiada de la fase AlNi revela velocidades de crecimiento diferentes según su composición rica en Al o rica en Ni, resaltando que no se comporta como una fase homogénea.

- ❖ **Comportamiento mecánico de las capas desarrolladas:** La aplicación de tratamientos térmicos post soldadura resultan efectivos para restaurar la dureza del metal base. Los ensayos mecánicos de flexión mostraron las diferencias entre el comportamiento mecánico del metal base con el de las capas desarrolladas en la unión. La mayor dureza de las fases intermetálicas y TCP presentes en la junta hacen de la zona de unión una región frágil y de baja tenacidad en comparación al metal base, pero con aplicaciones potenciales para incrementar la resistencia al desgaste u oxidación. La aparición de fisuras en las capas de la junta en el rango elástico del metal base, demuestra que el comportamiento mecánico en la zona afectada por la unión es una zona susceptible al inicio de fallas. La mayor parte de las fisuras observadas en la sección transversal resultaron perpendiculares a las intercaras de las capas. A pesar de ello, no se detecta la delaminación entre las capas bajo las condiciones de ensayo lo que confirma que la metodología resultaría adecuada para la fabricación de recubrimiento.

TAREAS FUTURAS

En función del trabajo realizado y los resultados obtenidos en la presente tesis, es posible plantear las siguientes tareas futuras:

- a) Realizar cálculos rigurosos de energía libre de Gibbs para avalar o refutar la presencia de una transformación espinodal en el sistema binario Al-Ni en el entorno equiatómico de la fase AlNi.
- b) Determinar mediante experimentos *in-situ* la temperatura a la cual se detecta la transformación martensítica en las cuplas binarias Ni / Al / Ni en función de distintas velocidades de enfriamiento.
- c) Determinar la secuencia de formación de fases asistido por alguna herramienta computacional que permita explicar los mecanismos involucrados en la formación y crecimiento de cada una de las fases caracterizadas experimentalmente en las cuplas multicomponente.
- d) Diseñar una composición Al-Ni del metal de aporte para minimizar los gradientes de composición, acortar los tiempos de homogeneización y disminuir la precipitación de fases secundarias en cuplas multicomponentes.
- e) Determinar en función del espesor del metal de aporte, el tiempo en el cual el *split* desaparece y la fase AlNi rica en Ni está conformada por nanoprecipitados dispersos homogéneamente.
- f) Identificar mediante TEM la naturaleza de los nanoprecipitados detectados en la fase AlNi rica en Ni que podrían actuar como refuerzo de la matriz AlNi a elevada temperatura.
- g) Determinar en función del espesor del metal de aporte, el tiempo en el cual no se desarrolla la capa AlNi rica en Ni. Esto permitirá optimizar los parámetros para la fabricación de recubrimientos que requieren de la presencia de la fase AlNi rica en Al.
- h) Realizar un estudio más completo del comportamiento mecánico de las uniones o recubrimientos, incorporando el uso de presión externa para las soldaduras y ensayos a temperatura elevada que sean más representativos de las condiciones de servicio.

- i) Evaluar el desempeño de los recubrimientos o uniones íntegras en ambientes corrosivos a temperatura ambiente y elevada temperatura.

12. PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES

Los resultados de esta tesis se encuentran publicados en los siguientes artículos con referato.

- ❖ Poliserpi, M., Buzolin, R., Boeri, R., Poletti, C., & Sommadossi, S. (2020). Analysis of Splitting and Martensitic Transformation of AlNi Intermetallic Obtained by Transient Liquid Phase Bonding. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 51(3), 916-924.
- ❖ Poliserpi, M., Barriobero-Vila, P., Requena, G., García, L. N., Tolley, A., Poletti, C., ... & Sommadossi, S. (2021). TEM and Synchrotron X-ray Study of the Evolution of Phases Formed During Bonding of IN718/Al/IN718 Couples by TLPB. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1-13.
- ❖ Poliserpi, M., Buzolin, R., Boeri, R., Poletti, C., & Sommadossi, S. (2021). Microstructure Evolution and Phase Identification in Ni-Based Superalloy Bonded by Transient Liquid Phase Bonding. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1-13.

Los resultados de esta tesis fueron presentados en las siguientes reuniones científicas.

- ❖ Asistencia al 16° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales (SAM-CONAMET). Córdoba, Córdoba, Argentina, Noviembre, 2016. “Uniones mediante TLPB en Inconel 718: caracterización preliminar”, modalidad oral.
- ❖ Disertación oral, Empresa Böhler, Kapfenberg, Austria, Diciembre 2017. “TLPB in Inconel 718 / Al / Inconel 718 ”
- ❖ Disertación oral, Instituto IMAT-TU Graz, Graz, Austria, Mayo 2018. “Phase identification in Ni-based materials bonded with TLPB”
- ❖ Envío de trabajo a Materials Science Engineering Congress (MSE) Darmstadt, Alemania, Septiembre 2018. ”Multilayer characterization of Inconel-718 and Ni couples with Al in TLPB process”, modalidad póster.
- ❖ Asistencia y presentación al 18° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales (SAM-CONAMET). San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina, Octubre, 2018. “Identificación de fases en soldaduras por TLPB aplicado a materiales base Ni”, modalidad oral.
- ❖ Asistencia y presentación a la Jornada de Actualización: Innovación tecnológica y fabricación avanzada, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue. Neuquén, Mayo 2019. “Estudio de sistemas multicapas en uniones TLPB en aleaciones base Níquel.”, modalidad oral.
- ❖ Envío de trabajo a Calphad 2019, Singapore, Junio 2019. “Phase transformations in TLPB process for Inconel-718/Al and Ni/Al”, modalidad póster.
- ❖ Envío de trabajo al 19° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales (SAM-CONAMET). Valdivia, Chile, Noviembre, 2019.” Phase evolution in Inconel718 / Al / Inconel718 couples obtained by TLPB”, modalidad oral.
- ❖ Asistencia a la 4° Jornadas de Investigación, Extensión y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Noviembre, 2019. “Caracterización de la fase AlNi en uniones TLPB”, modalidad stand.

REFERENCIAS

- Abdo, Z. A. M., Guan, Y., & Gale, W. E. (1998). Joining of NiAl to nickel-base alloys by transient liquid phase bonding. *MRS Online Proceedings Library*, 552(1), 1-7.
- Andersson J. (2014). Weldability of Ni-based superalloys. Super alloys 718, 625, 706 Deriv., Proc. Int. Symp., 8th, Wiley-TMS, pp. 247-262.
- Anderson, M., Thielin, A. L., Bridier, F., Bocher, P., & Savoie, J. (2017). δ Phase precipitation in Inconel 718 and associated mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A*, 679, 48-55.
- Ansara, I., Dupin, N., Lukas, H. L., & Sundman, B. (1997). Thermodynamic assessment of the Al-Ni system. *Journal of Alloys and Compounds*, 247(1-2), 20-30.
- Arafin, M. A., Medraj, M., Turner, D. P., & Bocher, P. (2007). Transient liquid phase bonding of Inconel 718 and Inconel 625 with BNi-2: Modeling and experimental investigations. *Materials Science and Engineering: A*, 447(1-2), 125-133.
- Au, Y. K., & Wayman, C. M. (1972). Thermoelastic behavior of the martensitic transformation in β' NiAl alloys. *Scripta metallurgica*, 6(12), 1209-1214.
- Azadian, S., Wei, L. Y., & Warren, R. (2004). Delta phase precipitation in Inconel 718. *Materials characterization*, 53(1), 7-16.
- Bai, K., Ng, F. L., Tan, T. L., Li, T., & Pan, D. (2017). Understanding non-parabolic solidification kinetics in Ni-based alloys during TLP bonding via thermo-kinetic modelling. *Journal of Alloys and Compounds*, 699, 1084-1094.
- Baker, H., & Okamoto, H. (1992). ASM Handbook. Vol. 3. Alloy Phase Diagrams. ASM International, Materials Park, Ohio 44073-0002, USA, 1992. 501.
- Bakhtiari, R., Shamsabadi, A. Y., & Moradi, K. A. (2020). Shear strength/microstructure relationship for dissimilar IN738/IN718 TLP joints. *Welding in the World*, 64(1), 219-231.
- Barriobero-Vila, P., Gussone, J., Kelm, K., Haubrich, J., Stark, A., Schell, N., & Requena, G. (2018). An in situ investigation of the deformation mechanisms in a β -quenched Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 717, 134-143.
- Beaubois, V., Huez, J., Coste, S., Brucelle, O., & Lacaze, J. (2004). Short term precipitation kinetics of delta phase in strain free Inconel* 718 alloy. *Materials Science and Technology*, 20(8), 1019-1026.
- Bianco, R., & Rapp, R. A. (1993). Pack cementation aluminide coatings on superalloys: codeposition of Cr and reactive elements. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(4), 1181.
- Brunelli, K., Peruzzo, L., & Dabala, M. (2015). The effect of prolonged heat treatments on the microstructural evolution of Al/Ni intermetallic compounds in multi layered composites. *Materials Chemistry and Physics*, 149, 350-358.
- Campbell, C. E., & Boettinger, W. J. (2000). Transient liquid-phase bonding in the Ni-Al-B system. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31(11), 2835-2847.
- Cao, J., Wang, Y. F., Song, X. G., Li, C., & Feng, J. C. (2014). Effects of post-weld heat treatment on microstructure and mechanical properties of TLP bonded Inconel718 superalloy. *Materials Science and Engineering: A*, 590, 1-6.
- Caron, J. L.; Sowards, J. W. Weldability of Nickel-Base Alloys. In Comprehensive Materials Processing; Bayraktar, E., Ed.; Elsevier Ltd., 2014; Vol. 6, pp 151-179.

- Cahn, J. W. (1961). On spinodal decomposition. *Acta metallurgica*, 9(9), 795-801.
- Chakravorty, S., & Wayman, C. M. (1976). The thermoelastic martensitic transformation in β' Ni-Al alloys: I. Crystallography and morphology. *Metallurgical transactions A*, 7(4), 555-568.
- Chamanfar, A., Sarrat, L., Jahazi, M., Asadi, M., Weck, A., & Koul, A. K. (2013). Microstructural characteristics of forged and heat treated Inconel-718 disks. *Materials & Design (1980-2015)*, 52, 791-800.
- Chang, Y. A., Pike, L. M., Liu, C. T., Bilbrey, A. R., & Stone, D. S. (1993). Correlation of the hardness and vacancy concentration in FeAl. *Intermetallics*, 1(2), 107-115.
- Chiu, C. C., & Case, E. D. (1991). Elastic modulus determination of coating layers as applied to layered ceramic composites. *Materials Science and Engineering: A*, 132, 39-47.
- Collier, J. P., Wong, S. H., Tien, J. K., & Phillips, J. C. (1988). The effect of varying Al, Ti, and Nb content on the phase stability of INCONEL 718. *Metallurgical Transactions A*, 19(7), 1657-1666.
- Cook, G. O., & Sorensen, C. D. (2011). Overview of transient liquid phase and partial transient liquid phase bonding. *Journal of materials science*, 46(16), 5305-5323.
- Cozar, R., & Pineau, A. (1973). Morphology of γ' and γ'' precipitates and thermal stability of inconel 718 type alloys. *Metallurgical Transactions*, 4(1), 47-59.
- Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing.
- Darolia, R. (1991). NiAl alloys for high-temperature structural applications. *JoM*, 43(3), 44-49.
- David, S. A., Jemian, W. A., Liu, C. T., & Horton, J. A. (1985). Welding and weldability of nickel-iron aluminides. *Welding journal*, 64(1s), 22.
- Davis, J. R. (1997). Heat-resistant materials. *ASM Specialty Hand-book*, 361-365.
- De Vincentis, N. S., & Field, D. P. (2021). Factors affecting Confidence Index in EBSD analysis. *Ultramicroscopy*, 113269.
- Donachie, M. J., & Donachie, S. J. (2002). *Superalloys: a technical guide*. ASM international.
- Duan, H., Koçak, M., Bohm, K. H., & Ventzke, V. (2004). Transient liquid phase (TLP) bonding of TiAl using various insert foils. *Science and technology of welding and joining*, 9(6), 513-518.
- Dutta, R. S., Arya, A., Yusufali, C., Vishwanadh, B., Tewari, R., & Dey, G. K. (2013). Formation of aluminides on Ni-based superalloy 690 substrate, their characterization and first-principle Ni (111)/NiAl (110) interface simulations. *Surface and Coatings Technology*, 235, 741-747.
- Duvall, D. S., Owczarski, W. A., & Paulonis, D. F. (1974). TLP bonding: a new method for joining heat resistant alloys. *Weld. J.(NY)*, 53(4), 203-214.
- Dybkov, V. I. (2002). *Reaction diffusion and solid state chemical kinetics* (p. 33). Kyiv: IPMS publications.
- Egbewande, A. T., Chukwukaeme, C., & Ojo, O. A. (2008). Joining of superalloy Inconel 600 by diffusion induced isothermal solidification of a liquated insert metal. *Materials characterization*, 59(8), 1051-1058.
- Ekrami, A., Moeinifar, S., & Kokabi, A. H. (2007). Effect of transient liquid phase diffusion bonding on microstructure and properties of a nickel base superalloy Rene 80. *Materials Science and Engineering: A*, 456(1-2), 93-98.
- Fan, Y., & Makhlof, M. M. (2015). The Al-Al₃Ni eutectic reaction: Crystallography and mechanism of formation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46(9), 3808-3812.
- Field, D. P. (1997). Recent advances in the application of orientation imaging. *Ultramicroscopy*, 67(1-4), 1-9.

- Gale, W. F. (1999). Applying TLP bonding to the joining of structural intermetallic compounds. *JOM*, 51(2), 49-52.
- Gale, W. F., & Guan, Y. (1999 b). Microstructure and mechanical properties of transient liquid phase bonds between NiAl and a nickel-base superalloy. *Journal of materials science*, 34(5), 1061-1071.
- Gale, W. F., & Butts, D. A. (2004). Transient liquid phase bonding. *Science and technology of welding and joining*, 9(4), 283-300.
- Ghahferokhi, A. I., Kasiri-Asgarani, M., Amini, K., Ebrahimi-kahrizsangi, R., & Rafiei, M. (2020). Evolution of microstructure and mechanical properties on dissimilar transient liquid phase (TLP) bonding of GTD-111 and IN-718 by BNi-9 (AWS A5. 8/A5. 8M) interlayer. *Welding in the World*, 1-15.
- Ghoneim, A., & Ojo, O. A. (2011). Microstructure and mechanical response of transient liquid phase joint in Haynes 282 superalloy. *Materials Characterization*, 62(1), 1-7.
- Gialanella, S., & Malandrucolo, A. (2020). *Aerospace Alloys*. Springer.
- Gong, X., Peng, H., Ma, Y., Guo, H., & Gong, S. (2016). Microstructure evolution of an EB-PVD NiAl coating and its underlying single crystal superalloy substrate. *Journal of Alloys and Compounds*, 672, 36-44.
- Gong, X., Yang, Y., Ma, Y., Peng, H., & Guo, H. (2016 b). Microstructures and mechanical properties of β -NiAlHf coated single crystal superalloy. *Materials Science and Engineering: A*, 673, 39-46.
- Goward, G. W., & Boone, D. H. (1971). Mechanisms of formation of diffusion aluminide coatings on nickel-base superalloys. *Oxidation of metals*, 3(5), 475-495.
- Hacksteiner, M. (2013). Thermomechanical behavior of different Ni-base superalloys for turbine 489 blade forging dies, Master thesis, TU-Graz.
- Huber, D., Hacksteiner, M., Poletti, C., Warchomicka, F., & Stockinger, M. (2014). Thermomechanical behavior of different Ni-base superalloys during cyclic loading at elevated temperatures. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 14, p. 10002). EDP Sciences.
- Huber, D., Hacksteiner, M., Poletti, C., Warchomicka, F., & Stockinger, M. (2014 b). Comparison of microstructural changes in three different Ni-base superalloys after cyclic thermo-mechanical treatment. In *8th International Symposium on Superalloy 718 and Derivatives 2014* (pp. 303-315). John Wiley & Sons, Inc.
- Hughes, T., Lautenschlager, E. P., Cohen, J. B., & Brittain, J. O. (1971). X-Ray Diffraction Investigation of β' -NiAl Alloys. *Journal of Applied Physics*, 42(10), 3705-3716.
- Ikawa, H., Nakao, Y., & Isai, T. (1979). Theoretical considerations on the metallurgical process in TLP bonding of nickel-base superalloys. *Transactions of the Japan Welding Society*, 10(1), 24-29.
- Jena, A. K., & Chaturvedi, M. C. (1984). The role of alloying elements in the design of nickel-base superalloys. *Journal of Materials Science*, 19(10), 3121-3139.
- Khajavi, M. R., Shariat, M. H., & Pasha, A. (2004). Aluminide coatings for nickel based superalloys. *Surface engineering*, 20(4), 261-265.
- Kim, J. J., Park, J. W., & Eagar, T. W. (2003). Interfacial microstructure of partial transient liquid phase bonded Si₃N₄-to-Inconel 718 joints. *Materials Science and Engineering: A*, 344(1-2), 240-244.
- Kim, H. Y., Chung, D. S., & Hong, S. H. (2005). Reaction synthesis and microstructures of NiAl/Ni micro-laminated composites. *Materials Science and Engineering: A*, 396(1-2), 376-384.
- Kodentsov, A. A., Bastin, G. F., & Van Loo, F. J. J. (2001). The diffusion couple technique in phase diagram determination. *Journal of alloys and compounds*, 320(2), 207-217.

- Kodentsov, A. (2017). Interdiffusion Studies in β - and γ' -Intermetallic Phases of the Binary Ni-Al System. In *Diffusion Foundations* (Vol. 13, pp. 56-97). Trans Tech Publications Ltd.
- Konieczny, M. (2012). Microstructural characterisation and mechanical response of laminated Ni-intermetallic composites synthesised using Ni sheets and Al foils. *Materials characterization*, 70, 117-124.
- Kuo, C. M., Yang, Y. T., Bor, H. Y., Wei, C. N., & Tai, C. C. (2009). Aging effects on the microstructure and creep behavior of Inconel 718 superalloy. *Materials Science and Engineering: A*, 510, 289-294.
- Kwiecien, I., Bobrowski, P., Wierzbicka-Miernik, A., Litynska-Dobrzynska, L., & Wojewoda-Budka, J. (2019). Growth Kinetics of the Selected Intermetallic Phases in Ni/Al/Ni System with Various Nickel Substrate Microstructure. *Nanomaterials*, 9(2), 134.
- Leng, W., Pillai, R., Huczowski, P., Naumenko, D., & Quadackers, W. J. (2018). Microstructural evolution of an aluminide coating on alloy 625 during wet air exposure at 900° C and 1000° C. *Surface and Coatings Technology*, 354, 268-280.
- Leng, W., Pillai, R., Naumenko, D., Galiullin, T., & Quadackers, W. J. (2020). Effect of substrate alloy composition on the oxidation behaviour and degradation of aluminide coatings on two Ni base superalloys. *Corrosion Science*, 167, 108494.
- Li, T. L., Gao, Y. F., Bei, H., & George, E. P. (2011). Indentation Schmid factor and orientation dependence of nanoindentation pop-in behavior of NiAl single crystals. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 59(6), 1147-1162.
- Lippold, J. C., Kiser, S. D., & DuPont, J. N. (2009). *Welding metallurgy and weldability of nickel-base alloys*. John Wiley & Sons.
- López, G. A., Sommadossi, S., Zieba, P., Gust, W., & Mittemeijer, E. J. (2002). Kinetic behaviour of diffusion-soldered Ni/Al/Ni interconnections. *Materials chemistry and physics*, 78(2), 459-463.
- Lopez, G. A., Sommadossi, S., Gust, W., Mittemeijer, E. J., & Zieba, P. (2002b). Phase characterization of diffusion soldered Ni/Al/Ni interconnections. *Interface science*, 10(1), 13-19.
- Maguire, M. C., Edwards, G. R., & David, S. A. (1992). Weldability and hot ductility of chromium-modified Ni 3 Al alloys. *Welding research*, 231-242.
- Maitland, T., & Sitzman, S. (2007). *Electron backscatter diffraction (EBSD) technique and materials characterization examples* (Vol. 14, p. 522). Berlin: Springer.
- Mehrer, H. (2007). *Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes* (Vol. 155). Springer Science & Business Media.
- Michael, D. (2018). Analyses of isothermal solidification kinetics during transient liquid phase bonding of silver with aluminium and copper filler metals, Master Thesis, University of Manitoba, Canada.
- Miracle, D. B. (1993). Overview No. 104 The physical and mechanical properties of NiAl. *Acta metallurgica et materialia*, 41(3), 649-684.
- Mitra, R., & Wanhill, R. J. H. (2017). Structural Intermetallics. In *Aerospace Materials and Material Technologies* (pp. 229-245). Springer, Singapore.
- Moskovic, R. (1977). Phase transformations occurring in Ni-rich NiAl during quenching. *Journal of Materials Science*, 12(3), 489-493.
- Nakamura, R., Fujita, K., Iijima, Y., & Okada, M. (2003). Diffusion mechanisms in B2 NiAl phase studied by experiments on Kirkendall effect and interdiffusion under high pressures. *Acta materialia*, 51(13), 3861-3870.

- Nash, P., Singleton, M. F., & Murray, J. L. (1991). Al-Ni (aluminum-nickel). *Phase diagrams of binary nickel alloys, 1*, 3-11.
- Naumenko, D., Pillai, R., Chyrkin, A., & Quadackers, W. J. (2017). Overview on recent developments of bondcoats for plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 26(8), 1743-1757.
- Noebe, R. D., Bowman, R. R., & Nathal, M. V. (1993). Physical and mechanical properties of the B2 compound NiAl. *International Materials Reviews*, 38(4), 193-232.
- Noebe, R. D., Bowman, R. R., Nathal, M. V., Stoloff, N. S., & Sikka, V. K. (1996). Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds. *by NS Stoloff and VK Sikka, Chapman&Hall, 996*, 212-222.
- Ojo, O. A., Richards, N. L., & Charturvedi, M. C. (2004). Effect of gap size and process parameters on diffusion brazing of Inconel 738. *Science and technology of welding and joining*, 9(3), 209-220.
- Oliver, W. C., & Pharr, G. M. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of materials research*, 7(6), 1564-1583.
- Oskay, C., Rudolphi, M., Affeldt, E. E., Schütze, M., & Galetz, M. C. (2017). Evolution of microstructure and mechanical properties of NiAl-diffusion coatings after thermocyclic exposure. *Intermetallics*, 89, 22-31.
- Palm, M. (2009). Phase equilibria in the Fe corner of the Fe–Al–Nb system between 800 and 1150° C. *Journal of alloys and compounds*, 475(1-2), 173-177.
- Paul, A., Kodentsov, A. A., & Van Loo, F. J. J. (2004). Bifurcation of the Kirkendall plane during interdiffusion in the intermetallic compound β -NiAl. *Acta materialia*, 52(13), 4041-4048.
- Paul, A., Kodentsov, A. A., & Van Loo, F. J. J. (2005). On diffusion in the β -NiAl phase. *Journal of alloys and compounds*, 403(1-2), 147-153.
- Pauletti, E., & d'Oliveira, A. S. C. M. (2018). Study on the mechanisms of formation of aluminized diffusion coatings on a Ni-base superalloy using different pack aluminization procedures. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 36(4), 041504.
- Paulonis, D. F., Duvall, D. S., & Owczarski, W. A. (1972). *U.S. Patent No. 3,678,570*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Pecharsky, V., & Zavalij, P. (2008). *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer Science & Business Media.
- Pillai, R., Jalowicka, A., Galiullin, T., Naumenko, D., Ernsberger, M., Herzog, R., & Quadackers, W. J. (2019). Simulating the effect of aluminizing on a CoNiCrAlY-coated Ni-base superalloy. *Calphad*, 65, 340-345.
- Porter, D. A., & Easterling, K. E. (2009). *Phase transformations in metals and alloys (revised reprint)*. CRC press.
- Pouranvari, M., Ekrami, A., & Kokabi, A. H. (2008). Microstructure–properties relationship of TLP-bonded GTD-111 nickel-base superalloy. *Materials Science and Engineering: A*, 490(1-2), 229-234.
- Pouranvari, M., Ekrami, A., & Kokabi, A. H. (2013). Transient liquid phase bonding of wrought IN718 nickel based superalloy using standard heat treatment cycles: Microstructure and mechanical properties. *Materials & Design*, 50, 694-701.
- Pouranvari, M., Ekrami, A., & Kokabi, A. H. (2014). Diffusion brazing metallurgy of IN718/Ni-Cr-Si-B-Fe/IN718. *Welding journal*, 93(2).

- Pouranvari, M., Ekrami, A., & Kokabi, A. H. (2017). Microstructure evolution mechanism during post-bond heat treatment of transient liquid phase bonded wrought IN718 superalloy: an approach to fabricate boride-free joints. *Journal of Alloys and Compounds*, 723, 84-91.
- Raghavan, V. (2009). Al-Cr-Ni (aluminum-chromium-nickel). *Journal of phase equilibria and diffusion*, 30(1), 61-63.
- Ramos, A. S., Vieira, M. T., Simões, S., Viana, F., & Vieira, M. F. (2009). Joining of superalloys to intermetallics using nanolayers. In *Advanced Materials Research* (Vol. 59, pp. 225-229). Trans Tech Publications Ltd.
- Reed, R. C. (2006). *The Superalloys: Fundamentals and Applications* Cambridge Cambridge University Press 10.1017. CBO9780511541285.
- Rudy, M., & Sauthoff, G. (1986). Dislocation creep in the ordered intermetallic (Fe, Ni) Al phase. *Materials Science and Engineering*, 81, 525-530.
- Rusović, N., & Warlimont, H. (1979). Young's modulus of β 2-NiAl alloys. *Physica status solidi (a)*, 53(1), 283-288.
- Salmaliyan, M., & Shamanian, M. (2019). Formation mechanism of intermetallic components during dissimilar diffusion bonding of IN718/BNi-2/AISI 316 L by TLP process. *Heat and Mass Transfer*, 55(8), 2083-2093.
- Shamsabadi, A. Y., & Bakhtiari, R. (2016). TLP bonding of IN738/MBF20/IN718 system. *Journal of Alloys and Compounds*, 685, 896-904.
- Shi, D., Wen, B., Melnik, R., Yao, S., & Li, T. (2009). First-principles studies of Al-Ni intermetallic compounds. *Journal of solid state chemistry*, 182(10), 2664-2669.
- Schirra, J. J., Caless, R. H., & Hatala, R. W. (1991). The effect of Laves phase on the mechanical properties of wrought and cast+ HIP Inconel 718. *Superalloys*, 718(625), 375-388.
- Schmalzried, H. (2008). *Chemical kinetics of solids*. John Wiley & Sons.
- Schwartz, A. J., Kumar, M., Adams, B. L., & Field, D. P. (Eds.). (2009). *Electron backscatter diffraction in materials science* (Vol. 2, pp. 35-52). New York: Springer.
- Shirzadi, A. A. (1997). *Diffusion Bonding Aluminium Alloys and Composites: New Approaches and Modelling*, PhD Thesis, King's College, Cambridge.
- Shirzadi, A. A., Assadi, H., & Wallach, E. R. (2001). Interface evolution and bond strength when diffusion bonding materials with stable oxide films. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 31(7), 609-618.
- Shirzadi, A. A., & Wallach, E. R. (2004). New method to diffusion bond superalloys. *Science and technology of welding and joining*, 9(1), 37-40.
- Sims, C. T., Stoloff, N. S., & Hagel, W. C. (Eds.). (1987). *superalloys II* (Vol. 8). New York: Wiley.
- Smith, G. D., & Patel, S. J. (2005). The role of niobium in wrought precipitation-hardened nickel-base alloys. *Superalloys*, 718, 625-706.
- Special metals (2007), <https://www.specialmetals.com/assets/smc/documents/alloys/inconel/inconel-alloy-718.pdf>

- Stein, F., Palm, M., & Sauthoff, G. (2005). Structure and stability of Laves phases part II—structure type variations in binary and ternary systems. *Intermetallics*, 13(10), 1056-1074.
- Talaş, Ş. (2018). Nickel aluminides. In *Intermetallic Matrix Composites* (pp. 37-69). Woodhead Publishing.
- Tarai, U. K., Robi, P. S., & Pal, S. (2020). Thermal Properties of Ni–Cr–Si–B–Fe Based Interlayer Material and Its Application in TLP Bonding of IN 718 Superalloy. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 33(12), 1666-1680.
- Tuah-Poku, I., Dollar, M., & Massalski, T. B. (1988). A study of the transient liquid phase bonding process applied to a Ag/Cu/Ag sandwich joint. *Metallurgical Transactions A*, 19(3), 675-686.
- Tumminello, S., & Sommadossi, S. (2012). Growth kinetics of intermetallic phases in transient liquid phase bonding process (TLPB) in Al/Ni system. In *Defect and Diffusion Forum* (Vol. 323, pp. 465-470). Trans Tech Publications Ltd.
- Urrutia, A., Tumminello, S., Aricó, S. F., & Sommadossi, S. (2014). Characterization of Al–Ni intermetallics around 30–60 at% Al for TLPB application. *Calphad*, 44, 108-113.
- Urrutia, A., Tumminello, S., Lamas, D. G., & Sommadossi, S. (2015). X-Ray Characterization of intermetallic phases in Al/Ni multilayer system. *Procedia Materials Science*, 8, 1150-1159.
- Valle, L. C. M., Araújo, L. S., Gabriel, S. B., Dille, J., & De Almeida, L. H. (2013). The effect of δ phase on the mechanical properties of an Inconel 718 superalloy. *Journal of materials engineering and performance*, 22(5), 1512-1518.
- Vera, M. L., Avalos, M. C., Rosenberger, M. R., Bolmaro, R. E., Schvezov, C. E., & Ares, A. E. (2017). Evaluation of the influence of texture and microstructure of titanium substrates on TiO₂ anodic coatings at 60 V. *Materials Characterization*, 131, 348-358.
- Wang, H., Han, J., Du, S., & Northwood, D. O. (2007). Effects of Ni foil thickness on the microstructure and tensile properties of reaction synthesized multilayer composites. *Materials Science and Engineering: A*, 445, 517-525.
- Webler, R., Krottenthaler, M., Neumeier, S., Durst, K., & Göken, M. (2012). Local fracture toughness and residual stress measurements on NiAl bond coats by micro cantilever and FIB based bar milling tests. *Superalloys*, 2012, 93-102.
- Wilkinson, A. J., & Britton, T. B. (2012). Strains, planes, and EBSD in materials science. *Materials today*, 15(9), 366-376.
- Wikstrom, N. P., Egbewande, A. T., & Ojo, O. A. (2008). High temperature diffusion induced liquid phase joining of a heat resistant alloy. *Journal of alloys and compounds*, 460(1-2), 379-385.
- Wilson, A. S. (2017). Formation and effect of topologically close-packed phases in nickel-base superalloys. *Materials Science and Technology*, 33(9), 1108-1118.
- y Puente, A. P., & Dunand, D. C. (2020). Effect of Cr content on interdiffusion and Kirkendall pore formation during homogenization of pack-aluminized Ni and Ni–Cr wires. *Intermetallics*, 117, 106634.
- Yang, Z. W., Sun, K. B., Lian, J., Cai, X. Q., Wang, Y., Wang, D. P., & Liu, Y. C. (2020). Interfacial microstructure evolution and mechanical properties of Ni₃Al-based alloy TLP joints with BNi-2 interlayer. *Intermetallics*, 125, 106885.
- Yu, Z. S., Zhang, J. X., Yuan, Y., Zhou, R. C., Zhang, H. J., & Wang, H. Z. (2015). Microstructural evolution and mechanical properties of Inconel 718 after thermal exposure. *Materials Science and Engineering: A*, 634, 55-63.

Zhang, Z. X., Jiang, H., Russell, A. M., Skrotzki, W., Müller, E., Schneider, R., ... & Cao, G. H. (2019). Microstructural evolution and phase transformation in the liquid-solid Al/Ni diffusion couple. *Philosophical Magazine*, 99(9), 1103-1120.

ANEXO I: Identificación preliminar de fases utilizando SEM/EDS-EBSD en aleaciones base Ni unidas mediante TLPB

I. Introducción

Con el objetivo de realizar una identificación preliminar de las fases existentes en la zona de interconexión, se siguió el procedimiento desarrollado a continuación. La muestra analizada corresponde a la procesada a 1000°C y 1440 min. La selección de la muestra reside en la conveniencia del tamaño de partícula presente en la zona de unión y que resulta adecuado para utilizar la técnica de medición SEM/EDS-EBSD. Por otro lado, el tiempo extenso de unión permite asumir que las fases presentes se desarrollan en la etapa isotérmica y a la temperatura de unión de 1000°C. Esto simplifica la identificación a fases que son estables al menos hasta dicha temperatura. La Figura 1 muestra el esquema utilizado para la identificación de fases.

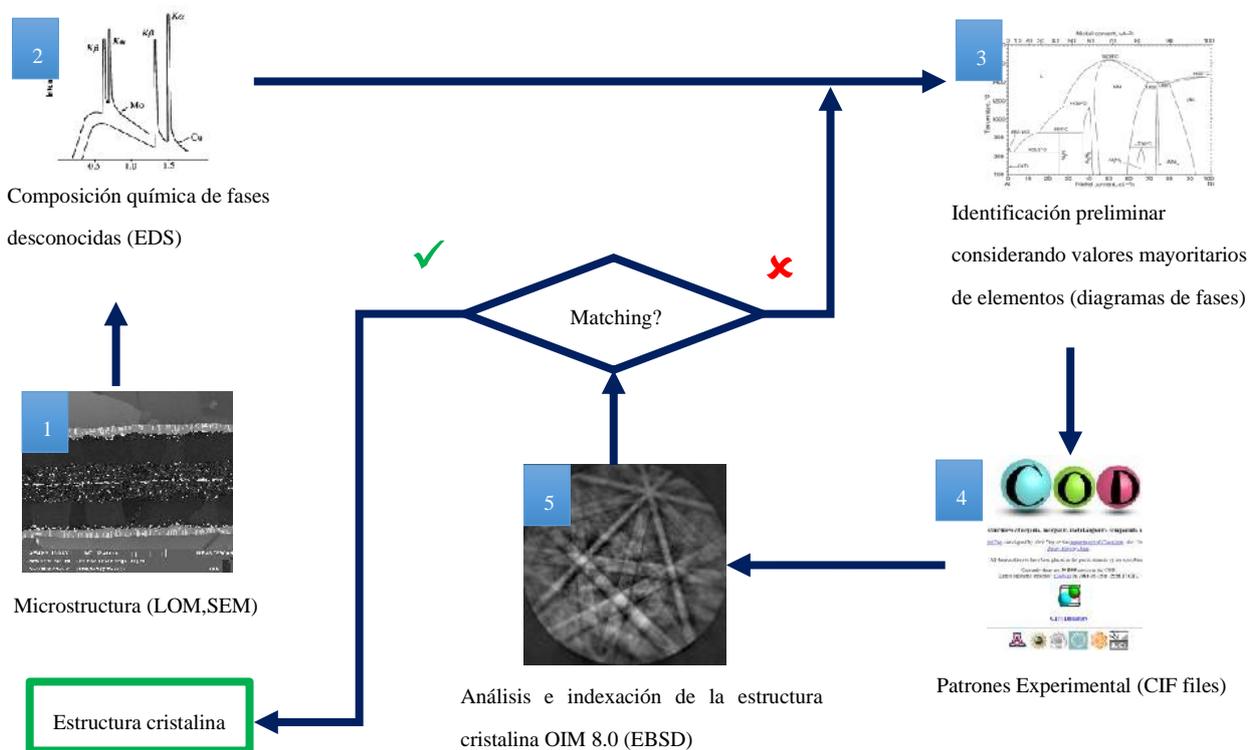


Figura 1. Esquema utilizado para la identificación de fases en las cuplas IN718 / Al / IN718.

II. Determinación de la composición química

De acuerdo con las morfologías de las fases y la distribución de especies químicas presentada en el Capítulo VII, se distinguieron 6 fases desconocidas apreciables mediante SEM. Un grano representativo de cada una de ellas es indicado en la Figura 2 nombrados de la “A” a la “F”. De cada una de ellas se extrajeron valores puntuales de composición química que se resumen en la Tabla 1. Debido a que las mediciones son de carácter semi-cuantitativo, sólo se considerarán para los cálculos aquellos valores obtenidos por encima del 1%. Por otro lado, debido al volumen de interacción del haz y la muestra, las mediciones deben realizarse en áreas lo suficientemente extensas para minimizar la “contaminación” entre fases. Cabe mencionar, que elementos tales como el Mo y el Nb debieron ser cuantificados según la intensidad de las líneas energéticas “L”, ya que la energía del haz no es suficiente para excitar niveles de energía superior. Si bien esto no es

recomendable, los valores se utilizarán de manera orientativa para acotar las posibles fases presentes en la zona de unión.

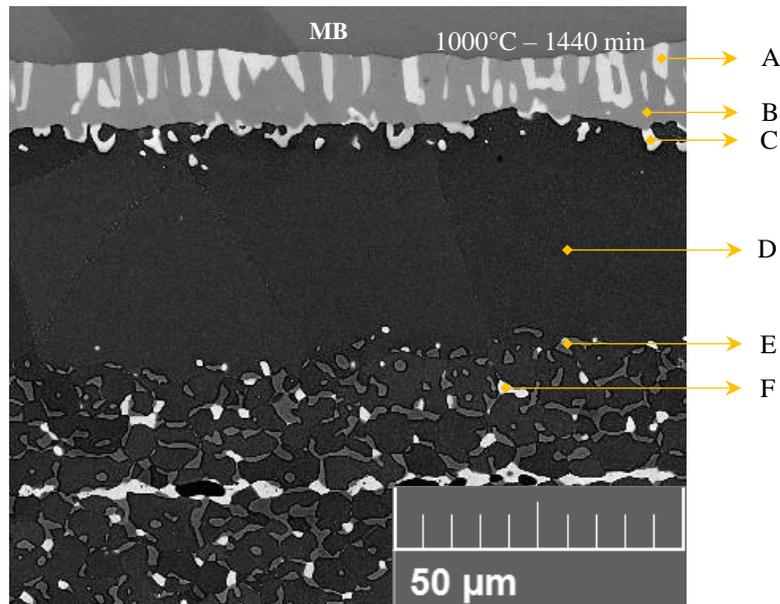


Figura 2. Granos representativos de cada una de las fases identificadas.

Tabla 1. Composición química (at.%) de los granos correspondientes a las fases a identificar.

Grano	Composición (at. %)						
	Al K	Ni K	Fe K	Cr K	Nb L	Mo L	Ti K
A	2	21	22	22	19	10	-
B	3	18	24	44	2	6	-
C	-	4	2	2	72	3	15
D	33	48	9	6	-	-	-
E	3	16	24	47	2	6	-
F	3	18	28	25	16	8	-

III. Identificación preliminar de fases potenciales a partir de su composición química

Con el fin de estimar las fases en el área de interconexión, el procedimiento consistió en realizar una simplificación de un sistema multicomponente a sistemas binarios. Para ello, se tuvieron en cuenta los siguientes ítems:

- Inspección de la solubilidad entre elementos considerando las reglas de Hume-Rothery.
- Re-cálculo de la composición química considerando sistemas binarios (simplificación de sistema multicomponente a sistemas binarios)
- Selección de posibles fases de acuerdo a la temperatura de unión.

Este análisis fue complementado con la bibliografía disponible para sistemas multicomponentes.

De acuerdo a la composición química de la fase “A” (Tabla 1), se agruparon los elementos según su afinidad en términos de solubilidad. Para ello se tuvieron en cuenta todos los diagramas binarios de cada combinación posible entre los elementos: Ni-Fe, Ni-Cr, Ni-Mo, Ni-Mo, Ni-Nb, Fe-Cr, Fe-Mo Cr-Mo, Cr-Nb, Nb-Mo (Backer, 1992). Esta agrupación se muestra en la primera columna de la Tabla 2, en donde se realizó la sumatoria del porcentaje de composición química de los elementos indicados y el porcentaje total

considerando esos elementos. La segunda columna de la misma tabla muestra el re-cálculo de la composición química total del grano “A” considerando que el mismo corresponde a una fase de composición binaria A_xB_y . Teniendo en cuenta los nuevos porcentajes calculados y las combinaciones binarias de los elementos mayoritarios, se determinaron las fases potenciales ingresando con los valores de X e Y en los diagramas de fases binarios. Las fases potenciales determinadas y sus respectivos grupos espaciales se muestran en las últimas columnas de la Tabla 2. La estrategia utilizada para la identificación preliminar de fases permite reducir un sistema multicomponente a uno binario con el fin de tener como punto de partida sistemas más sencillos y hacer una primera aproximación en la identificación de fases de manera simplificada.

El mismo procedimiento se realizó para cada uno de los granos nombrados en la Figura 2, excepto para el grano “C”, en donde la presencia mayoritaria de elementos formadores de carburos como el Nb y Ti, indica que se trata de un carburo cúbico. Para este grano no fue posible una medición de carbono confiable, por lo que su identificación se basó parcialmente en la simetría y en la bibliografía disponible. Las Tablas 3, 4, 5, 6 y 7 muestran el resultado obtenido para los granos “B”, “C”, “D”, “E” y “F”, respectivamente.

Tabla 2. Identificación preliminar de fases potenciales para el grano “A”.

Agrupación de elementos	Fórmula binaria A_xB_y	Fases potenciales	Grupo espacial
Nb+Mo= 29%	X= 32%	Cr,Mo/Cr ₂ Nb/	Im $\bar{3}$ m/Fd $\bar{3}$ m/
Ni+Fe+Cr+Al= 67%	Y= 68%	Ni ₃ Nb/Ni ₆ Nb ₇ /NiMo/	Pmnm/ R $\bar{3}$ m/P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ /
Total= 96%	X+Y= 100%	μ/ϵ -Fe ₂ Nb	R $\bar{3}$ m/P6 ₃ /mmc

Tabla 3. Identificación preliminar de fases potenciales para el grano “B”.

Agrupación de elementos	Fórmula binaria A_xB_y	Fases potenciales	Grupo espacial
Nb+Mo+Ni+Al= 29%	X=30%	Cr/Fe/ ϵ -Fe ₂ Nb	Im $\bar{3}$ m/ Fm $\bar{3}$ m/P6 ₃ /mmc
Fe+Cr= 68%	Y=70%		
Total= 97%	X+Y= 100%		

Tabla 4. Identificación preliminar de fases potenciales para el grano “C”.

Agrupación de elementos	Fases potenciales	Grupo espacial
Nb+Mo+Ti= 90%	MC/M ₂₃ C/M ₄ C ₃	Fm $\bar{3}$ m
Fe+Cr+Ni=8%		
Total= 98%		

Tabla 5. Identificación preliminar de fases potenciales para el grano “D”.

Agrupación de elementos	Fórmula binaria A_xB_y	Fases potenciales	Grupo espacial
Al= 33%	X=34%	Al ₉ Cr ₄ /FeAl/AlNi/	I $\bar{4}$ 3m/Pm $\bar{3}$ m/ Pm $\bar{3}$ m/
Ni+Fe+Cr= 63%	Y=66%	AlNi ₃	Pm $\bar{3}$ m
Total= 96%	X+Y= 100%		

Tabla 6. Identificación preliminar de fases potenciales para el grano “E”.

Agrupación de elementos	Fórmula binaria A_xB_y	Fases potenciales	Grupo espacial
Nb+Mo+Ni+Al= 27%	X=28 %	Cr/Fe/Ni/	$Im\bar{3}m/ Fm\bar{3}m/ Fm\bar{3}m/$
Fe+Cr= 71%	Y= 72%	ϵ -Fe ₂ Nb	P6 ₃ /mmc
Total= 98%	X+Y= 100%		

Tabla 7. Identificación preliminar de fases potenciales para el grano “F”.

Agrupación de elementos	Fórmula binaria A_xB_y	Fases potenciales	Grupo espacial
Nb+Mo= 24%	X= 25%	Cr,Mo/Cr ₂ Nb/	$Im\bar{3}m/Fd\bar{3}m/$
Ni+Fe+Cr= 71%	Y= 75%	μ/ϵ -Fe ₂ Nb/ NiMo/	$R\bar{3}m/P6_3/mmc/ P2_12_12_1/$
Total= 95%	X+Y= 100%	Ni ₃ Nb	Pmnn

Como se mencionó anteriormente, debido a que las mediciones de composición son de carácter semi-cuantitativo, la importancia de la identificación preliminar mediante la composición química reside en la determinación de los grupos espaciales ya que estos serán el punto de partida para la indexación de los patrones de Kikuchi obtenidos del análisis de EBSD.

IV. Asignación final de fases a partir de su cristalografía

De cada una de las fases potenciales se obtuvo el archivo CIF correspondiente. La comparación (Indexación) entre los patrones de Kikuchi experimentales y los proporcionados por los archivos CIF se realizaron utilizando el software OIM 8.0 proporcionado por la Universidad Tecnológica de Graz (Austria) al igual que el acceso a la base de datos FIZ Karlsruhe.

Para realizar la comparación de los patrones de Kikuchi experimentales con los archivos CIF, se tuvieron en cuenta los siguientes ítems:

- Ajuste del máximo número de bandas visibles detectadas automáticamente por el software.
- Correlación de las bandas visibles con los picos Hough. Los parámetros de este ajuste deben ser para patrones que pertenecen a la misma fase pero con distinta orientación (ej. distintos granos).
- Ajuste de los parámetros de la transformada de Hough (convolution mask, Rho fraction, etc.) con el objetivo de maximizar el índice de confianza (CI).

ANEXO II: Análisis de partículas con el software *Image J*

I. Introducción

El análisis de partículas se realizó utilizando el programa *Image J* con la herramienta “Medición de partículas”. Se analizaron dos áreas de dimensiones $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ por muestra. El área se seleccionó a partir de la línea en donde se encuentran distinguibles los precipitados en la capa EG, como se ejemplifica en la Figura 1 mediante el recuadro punteado. El tamaño mínimo de partícula seteado para el cálculo fue de $0.1 \mu\text{m}^2$.

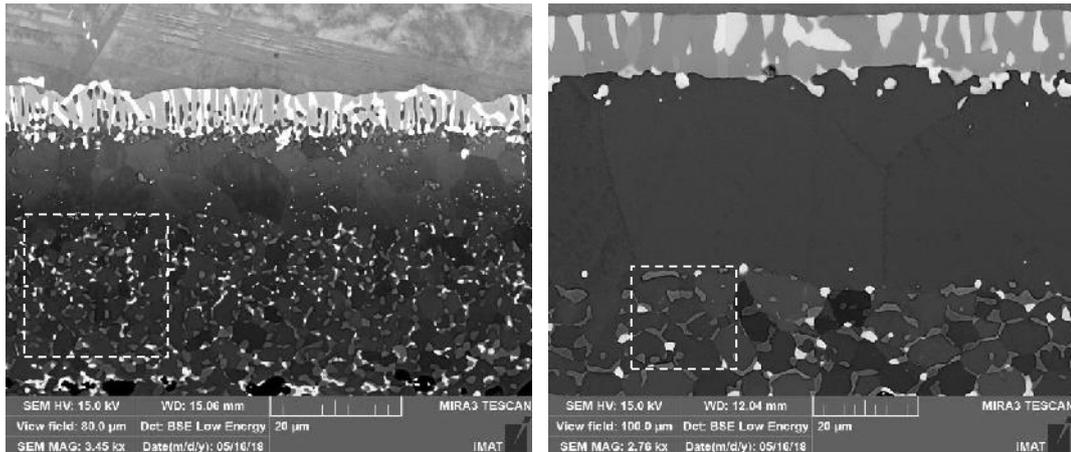


Figura 1. Posición del área de medición de las partículas.

II. Muestra fabricada a 1000°C y un tratamiento isotérmico de 40 min

Las Figuras 2, 3 y 4 muestran las áreas 1, 2 y 3 analizadas en la muestra fabricada a 1000°C y 40 min, respectivamente. El porcentaje ocupado por las partículas en el área 1 es 16%. El porcentaje ocupado por las partículas en el área 2 es 18% y en el área 3 de 17%.

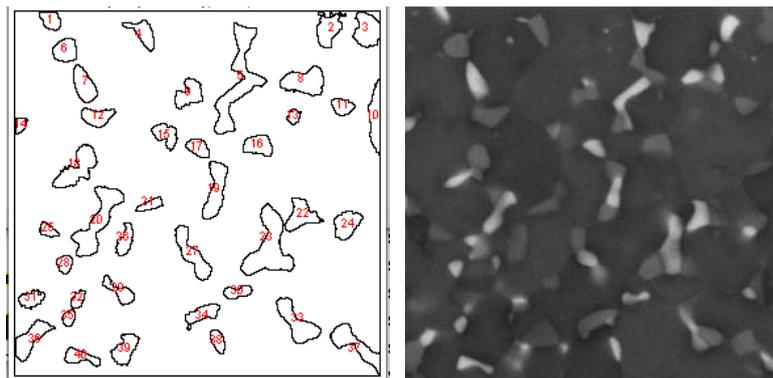


Figura 2. Área 1 de la muestra fabricada a 1000°C y 40 min.

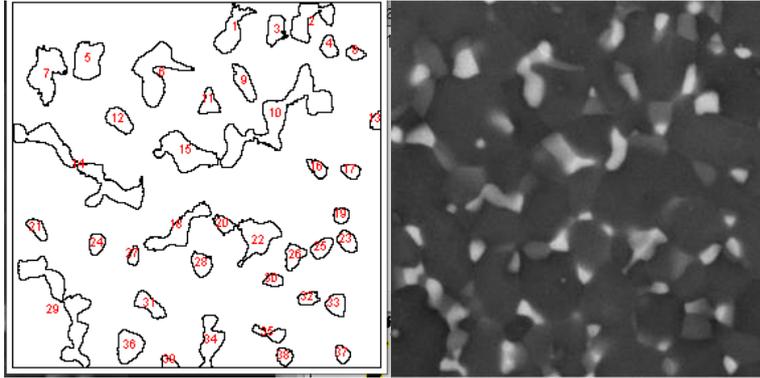


Figura 3. Área 2 de la muestra fabricada a 1000°C y 40 min.

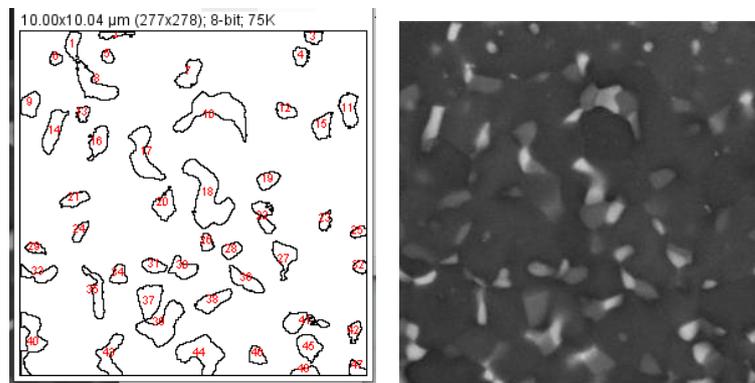


Figura 4. Área 3 de la muestra fabricada a 1000°C y 40 min

III. Muestra fabricada a 1000 °C y un tratamiento isotérmico de 240 min

Las Figuras 5, 6 y 7 muestran las áreas 1, 2 y 3 analizadas en la muestra fabricada a 1000°C y 240 min, respectivamente. El porcentaje ocupado por las partículas en el área 1 es 18 %. El porcentaje ocupado por las partículas en el área 2 es 22 % y en el área 3 es 20%.

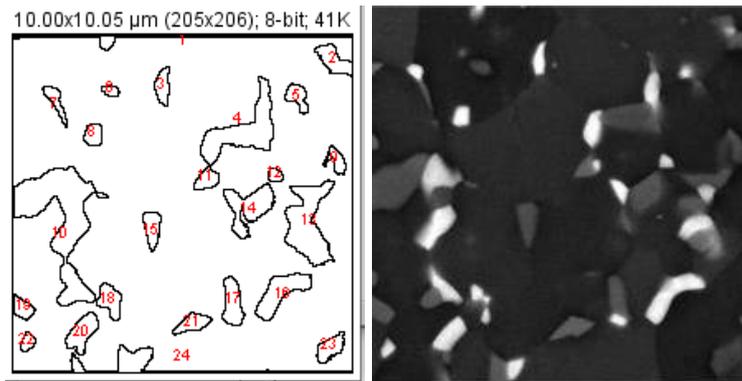


Figura 5. Área 1 de la muestra fabricada a 1000°C y 240 min

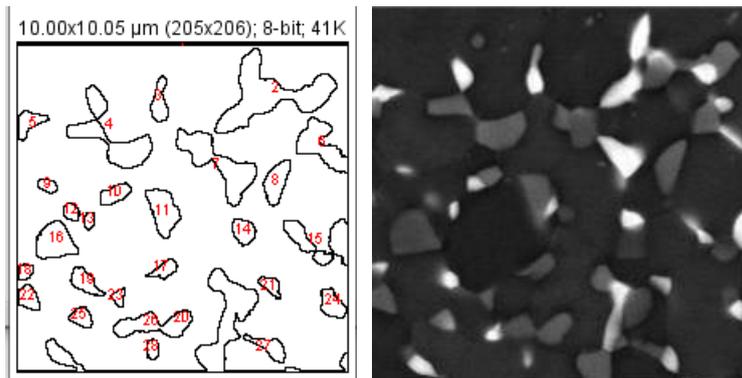


Figura 6. Área 2 de la muestra fabricada a 1000°C y 240 min.

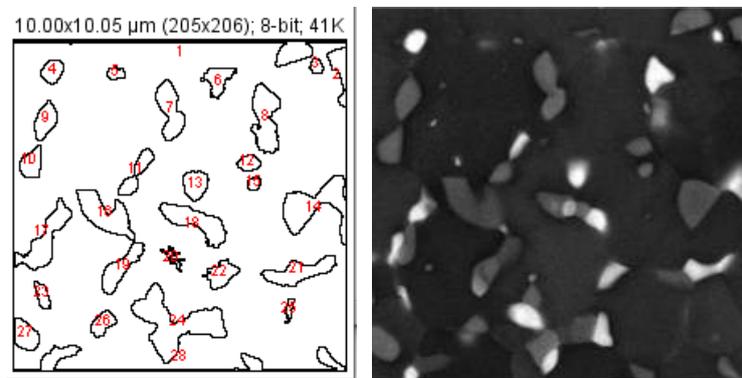


Figura 7. Área 3 de la muestra fabricada a 1000°C y 240 min.

IV. Muestra fabricada a 1000 °C y un recocido de 1440 min (Medición individual)

La Figura 8 muestra las 3 áreas analizadas en la muestra fabricada a 1000°C y 1440 min. El porcentaje ocupado por las partículas en las áreas 1, 2 y 3 es de 19.5% (Tabla 1) y 23.5% (Tabla 2), y 15.3% (Tabla 3), respectivamente.

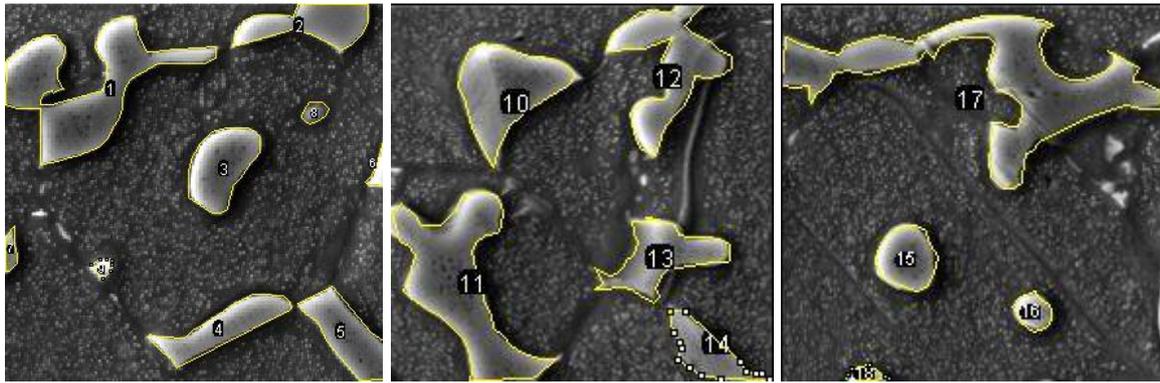


Figura 8. Áreas 1, 2 y 3 de la muestra fabricada a 1000°C y 1440 min (10x10 μm^2).

Tabla 1. Área de las partículas en el área 1 de la muestra fabricada a 1000°C y 1440 min.

N° Partícula	Área (μm^2)
1	7.83
2	2.59
3	2.89
4	2.55
5	2.68
6	0.21
7	0.28
8	0.28
9	0.18
Tot	19.49

Tabla 2. Área de las partículas en el área 2 de la muestra fabricada a 1000°C y 1440 min.

N° Partícula	Área (μm^2)
1	4.96
2	8.22
3	4.94
4	3.34
5	2
Tot	23.46

Tabla 3. Área de las partículas en el área 3 de la muestra fabricada a 1000°C y 1440 min.

N° Partícula	Área (μm^2)
1	2.04
2	0.73
3	12.5
4	0.31
Tot	15.58

ANEXO III: Análisis de los Espectros de difracción

I. Presencia de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$ y $\gamma''\text{-Ni}_3\text{Nb}$

Para verificar la presencia de alúmina, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, tanto en la muestra de partida como al finalizar el TT a 1000°C , se superpusieron las reflexiones de esta fase sobre los difractogramas colectado antes y después del TT a 1000°C en las Figuras 1 y 2, respectivamente. De la comparación de las reflexiones de los archivos de referencia y el espectro experimental, se descartó la presencia de alúmina en la muestra de partida, lo que indica que la atmósfera de Ar utilizada para fabricar las muestras impide las reacciones de oxidación de forma efectiva. Adicionalmente, se analizaron las reflexiones de la fase $\gamma''\text{-Ni}_3\text{Nb}$ que se encuentra comúnmente en el IN718 hasta temperaturas por debajo de los 950°C . Se observó que las mismas no coinciden en un grado alto con los picos experimentales para asegurar su presencia en cantidades apreciables. Una ampliación en el rango angular $3\text{-}4^\circ$ donde se encuentran los picos de mayor intensidad se muestra en la Figura 1 para evidenciar lo mencionado.

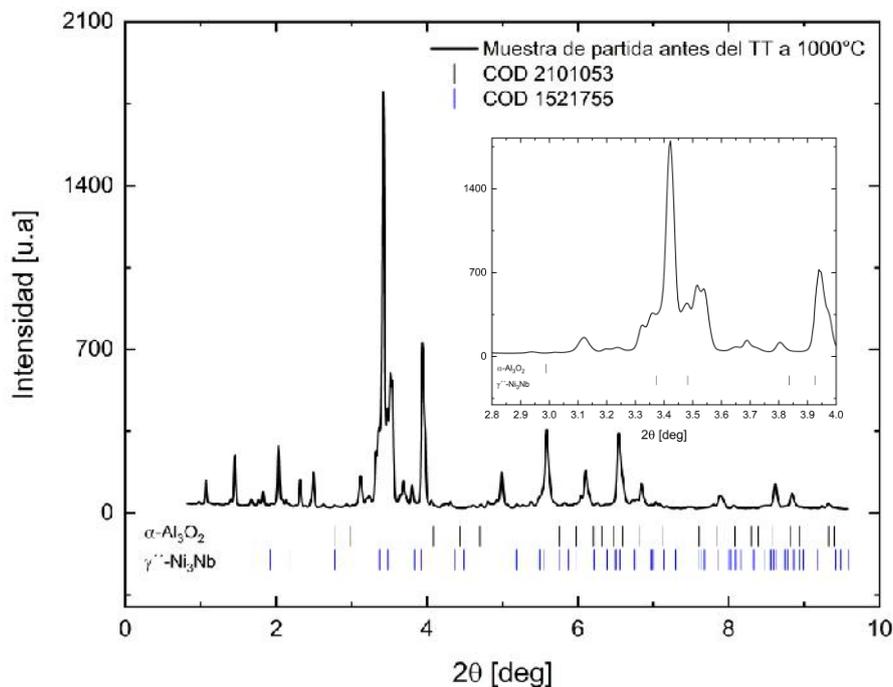


Figura 1. Espectro colectado antes del TT a 1000°C y reflexiones de las fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma''\text{-Ni}_3\text{Nb}$.

En la Figura 2 puede observarse que las reflexiones de la fase alúmina tampoco coinciden con los picos experimentales del espectro colectado luego del TT, por lo que su presencia fue descartada. En este espectro se consideró la presencia de la fase estable $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$. Sin embargo, no se encontró un grado de coincidencia alto entre sus reflexiones y el espectro presentado. La ampliación superpuesta en la Figura 2, muestra que en la posición angular de 3.41° aproximadamente hay un pico experimental que coincide con una de las reflexiones de la fase $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$. Este pico en particular se encuentra presente antes del TT lo que indica que pertenece a una fase nucleada en el proceso de unión previo. En el caso de que se tratara de la fase $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$ y de acuerdo a las temperaturas de disolución reportadas (Davis, 1996; Hacksteiner, 2013), luego del TT a 1000°C y 120 min es poco probable que esté presente y por lo tanto se descarta su presencia.

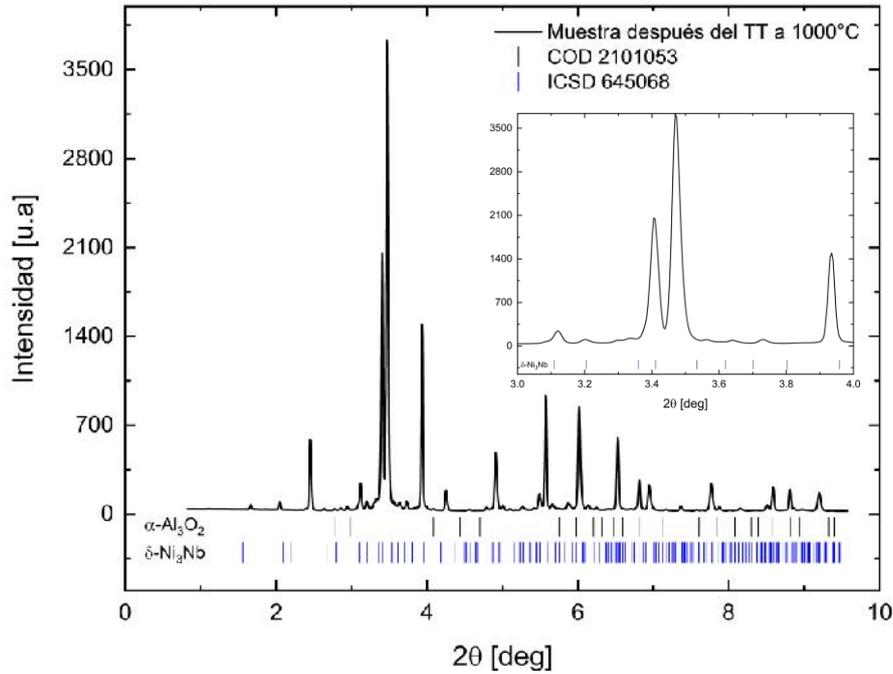


Figura 2. Espectro colectado después del TT a 1000°C y reflexiones de las fases α -Al₃O₂ y δ -Ni₃Nb.

II. Superposición de reflexiones de las fases AlNi y α -Cr: Simulaciones

En el capítulo VII, se verificó mediante TEM que en la zona de interconexión además de la fase cúbica AlNi ($a = 2.9 \text{ \AA}$) existe también la fase cúbica α -Cr con un parámetro de red $a = 2.8 \text{ \AA}$. Para descartar la superposición de las contribuciones de cada una de las fases a los picos asociados a los índices de Miller que cumplen la condición $h+k+l = 2n$, se simularon difractogramas. La Figura 3 muestra la simulación de un espectro en el que sólo se encuentran presentes las fases AlNi y α -Cr, utilizando valores de parámetro de red $a = 2.9 \text{ \AA}$ y $a = 2.83 \text{ \AA}$, respectivamente. La simulación de las fases se realizó un con factor de escala distinto entre las fases para remarcar la diferencia entre la cantidad de cada una de las fases y un ancho de pico despreciable con el fin de analizar las posiciones en el espectro. Todos los picos que cumplen la condición $h+k+l = 2n$ del AlNi y α -Cr pueden distinguirse claramente. En particular, los picos correspondientes al índice 110 tanto de la fase AlNi como de la fase α -Cr se encuentran indicados en la Figura 3. La diferencia en su posición angular 2θ , indica que cada una de las fases contribuye a picos separados, por lo que es posible identificarlas. Los parámetros utilizados para la simulación se resumen en las Figuras 4 y 5. La función del perfil de intensidad utilizada fue una *Pseudo-Voigt*.

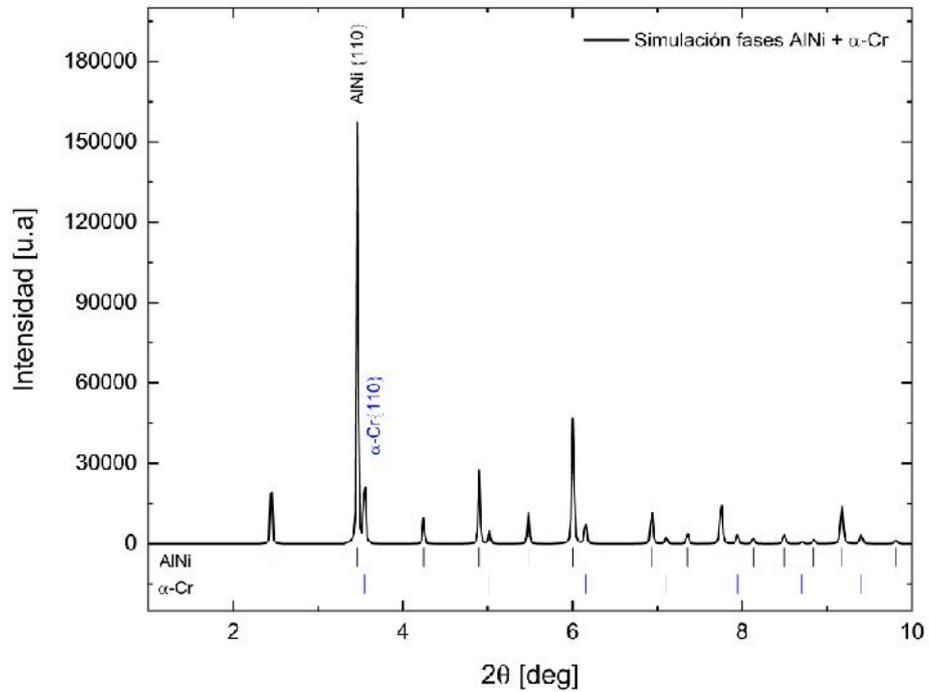


Figura 3. Simulación de las fases AlNi y α -Cr con los parámetros de red obtenido de TEM.

Profile Parameters: Phase 1 Pattern 1

Factors	
Scale	0.45000E-01
Overall Bfactor	0.0000

Cell Parameters						
a	b	c	alpha	beta	gamma	
2.900000	2.900000	2.900000	90.000	90.000	90.000	

FWHM / Shape Parameters | Asymmetry Parameters | Preferred Orientation

FWHM Parameters				
U	V	W	IG	
0.100000	0.010000	0.000000	0.000000	

Shape Parameters				
Eta_0	X			
0.500000	0.000000			

Refine FWHM for second wavelength

Coefficients		
U2	V2	W2

Buttons: Refine All, Fix All, Cancel, OK

Figura 4. Parámetros de simulación de la fase AlNi.

Profile Parameters: Phase 2 Pattern 1

Factors	
Scale	Overall B-factor
Coefficients	0.90000E-03 0.0000

Cell Parameters						
a	b	c	alpha	beta	gamma	
Coefficients	2.830000	2.830000	2.830000	90.000	90.000	90.000

FWHM / Shape Parameters | Asymmetry Parameters | Preferred Orientation

FWHM Parameters			
U	V	W	IG
Coefficients	0.100000	0.010000	0.000000

< >

Shape Parameters	
Eta_0	X
Coefficients	0.500000 0.000000

Refine FWHM for second wavelength

Refine FWHM for second wavelength		
U2	V2	W2
Coefficients		

Refine All
Fix All
Cancel
OK

Figura 5. Parámetros de simulación de la fase α -Cr.