



HAL
open science

Transient liquid phase diffusion welding of metallic parts

Nicolás Di Luozzo

► **To cite this version:**

Nicolás Di Luozzo. Transient liquid phase diffusion welding of metallic parts. Materials. Université de Grenoble; Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ingeniería, 2014. Español. NNT: 2014GRENI038 . tel-01297617

HAL Id: tel-01297617

<https://theses.hal.science/tel-01297617>

Submitted on 4 Apr 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE EN COTUTELLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité: **2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil,
Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Et de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BUENOS AIRES

Spécialité : **Facultad de Ingeniería**

Présentée par

« **Nicolás / DI LUOZZO** »

Thèse dirigée par « **Michel BOUDARD** » et
codirigée par « **BiBiana ARCONDO et Marcelo FONTANA** »

préparée au sein du **Laboratoire des Matériaux et génie
Physique**

dans **l'École Doctorale I-MEP2**

et du **Laboratorio de Sólidos Amorfos**

dans **la Facultad de Ingeniería-UBA**

Soudure de pièces métalliques par diffusion d'une phase liquide transitoire

Thèse soutenue publiquement le « **24 Juillet 2014** »,
devant le jury composé de:

Luis Alejandro MENDOZA ZELIS

Professeur à la Universidad de La Plata (Président)

Luis Alberto DE VEDIA

Professeur à l'Instituto Sabato (Rapporteur)

Armando FERNANDEZ GUILLERMENT

Professeur à l'Instituto Balseiro (Rapporteur)

Elena BRANDALEZE

Professeur à la Universidad Tecnológica Nacional (Examineur)

Javier MOYA

Chargé de recherche CONICET (Examineur)

Michel BOUDARD

Chargé de recherche CNRS (directeur de thèse)

Bibiana ARCONDO

Professeur à la Universidad de Buenos Aires (directrice de thèse)

Marcelo FONTANA

Professeur à la Universidad de Buenos Aires (directeur de thèse)



Agradecimientos

A mis directores: Dra. Bibiana Arcondo, Dr. Marcelo Fontana y Dr. Michel Boudard,

A la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires (FIUBA), a la Universidad de Buenos Aires (UBA), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, a SIDERCA S.A.I.C., y a la Comisión Europea (Programa Erasmus Mundus Action 2 ARCOIRIS) por el financiamiento recibido,

Al Laboratorio de Sólidos Amorfos, Instituto de Tecnologías y Ciencias de la Ingeniería “Hilario Fernández Long”, Facultad de Ingeniería, UBA - CONICET, y al Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP), Institut Polytechnique de Grenoble (INP Grenoble), por permitirme llevar a cabo este trabajo,

Y a todos los investigadores que colaboraron en este trabajo, en particular a:

Dra. Fabiana Saporiti (FIUBA),

Dr. Marcelo Pagnola (UBA - CONICET),

Dr. Gustavo Castellano (Facultad de Matemática, Astronomía y Física - Universidad Nacional de Córdoba - CONICET),

Ing. Jorge Cabrera (Universidad Nacional de Lomas de Zamora),

Ing. Beatrice Doisneau (LMGP INP Grenoble - Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC)),

Ing. Laetitia Rapenne-Homand (LMGP INP Grenoble),

Ing. Herve Roussel (LMGP INP Grenoble - CMTC),

Dr. Florence Robaut (INP Grenoble - CMTC),

y al Dr. Gaston Garbarino de la línea ID 27 del European Synchrotron Radiation Facility.

Índice

Abreviaciones y Definiciones.....	5
Capítulo 1. Introducción.....	9
1.1 Introducción.....	11
1.2 Descripción teórica del proceso.....	13
1.2.1 Disolución del metal base.....	14
1.2.2 Solidificación isotérmica.....	16
1.2.3 Homogeneización de la junta.....	16
1.3 Antecedentes destacables del método TLPB.....	17
1.3.1 D. F. Paulonis, D. S. Duvall y W. A. Owezarki.....	17
1.3.2 S. Kishi, T. Maenosono y M. Sato.....	22
1.3.3 M. Hamada, Y. Fukada, M. Hueda y Y. Komizo.....	25
1.3.4 T. Shimizu, H. Horio, K. Kitou, S. Inagaki y R. Yamada.....	26
1.4 Conclusiones.....	29
1.5 Referencias.....	31
Capítulo 2. Experimental.....	33
2.1 Técnicas de caracterización.....	35
2.2 Técnicas de caracterización Metalográficas.....	35
2.2.1 Microscopía electrónica de barrido.....	35
2.2.2 Métodos de caracterización de composición química.....	40
2.2.3 Difracción de electrones retrodispersados.....	46
2.3 Técnicas de caracterización mecánicas.....	66
2.3.1 Ensayo de tracción.....	66
2.3.2 Ensayo de dureza.....	72

2.4	Procedimiento experimental	75
2.4.1	Metal base	75
2.4.2	Material de aporte	76
2.4.3	Dispositivo para realizar las uniones TLPB	76
2.4.4	El metal base y la preparación de las superficies a unir	88
2.4.5	Preparación de muestras para su caracterización microestructural	90
2.4.6	Obtención de las probetas para los ensayos de tracción	92
2.5	Referencias	95
Capítulo 3. Determinación de las variables de proceso para las uniones por el método TLPB		99
3.1	Resultados y Discusión.....	101
3.1.1	Introducción.....	101
3.1.2	Principales variables de proceso	101
3.1.3	Análisis del <i>set</i> propuesto	105
3.1.4	Robustez del sistema en el entorno del <i>set</i>	108
3.1.5	Uniones con distintos materiales de aporte.....	111
3.2	Conclusiones.....	116
3.3	Referencias	117
Capítulo 4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte		119
4.1	Resultados.....	121
4.1.1	Introducción.....	121
4.1.2	La presión de contacto	122
4.1.3	Caracterización microestructural	123
4.1.4	Caracterización de las propiedades mecánicas	168
4.2	Discusión y Conclusiones.....	173
4.2.1	Presión de contacto	173

4.2.2	Caracterización de la junta	174
4.2.3	Caracterización de las propiedades mecánicas	190
4.3	Conclusiones	193
4.4	Referencias	195
Capítulo 5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte		
5.1	Resultados	199
5.1.1	Introducción	199
5.1.2	Caracterización microestructural	200
5.1.3	Caracterización de las propiedades mecánicas	215
5.2	Discusión y Conclusiones	222
5.2.1	Caracterización microestructural de la junta	222
5.2.2	Caracterización de las propiedades mecánicas	230
5.3	Conclusiones	233
5.4	Referencias	235
Capítulo 6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte		
6.1	Resultados	239
6.1.1	Introducción	239
6.1.2	Caracterización microestructural	240
6.1.3	Caracterización de las propiedades mecánicas	259
6.2	Discusión y Conclusiones	263
6.2.1	Comparación de las uniones realizadas con el sistema binario Fe-Cu	263
6.2.2	Presencia de porosidad en la junta	281
6.2.3	Epitaxialidad de la solidificación isotérmica	288
6.2.4	Caracterización de las propiedades mecánicas	291
6.3	Conclusiones	295

6.4 Referencias	297
Capítulo 7. Conclusiones Generales.....	299

Abreviaciones y Definiciones

ADB: Amorphous Diffusion Bonding

A_{c3} : Temperatura crítica superior durante el calentamiento

A_{r3} : Temperatura crítica superior durante el enfriamiento

BM: Metal Base (Base Metal)

BSE: SEM en modo de electrones secundarios retrodispersados (Backscattered Electrons)

C^{al} : Concentración obtenida en un diagrama binario al intersectar la línea *solidus* con la temperatura de interés

C^{La} : Concentración obtenida en un diagrama binario al intersectar la línea *liquidus* con la temperatura de interés

CI: Índice de confianza (Confidence Index)

CSL: Red de sitios de coincidencia (Coincidence Site Lattice)

e : Elongación medida en un ensayo de tracción

EBSD: Difracción de electrones retrodispersados (Electron Backscatter Diffraction)

EDS: Espectroscopia por energía dispersiva de rayos X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

EPMA: Microsonda electrónica (Electron Probe Microanalysis)

FWHM: Ancho total a media altura (Full Width Half Maximun)

HAGB: Bordos de grano de alto ángulo (High Angle Grain Boundaries)

HAZ: Zona afectada por el calor (Heat Affected Zone) respecto del BM

IPF: Figura inversa de polos (Inverse Pole Figure)

IQ: Calidad de Imagen (Image Quality)

Juntura: Zona afectada por el proceso TLPB, la cual puede delimitarse como aquella donde se observan variaciones en la microestructura y/o composición química respecto del BM y/o HAZ

KSI: Kilopound per Square Inch - 1000 Libras por Pulgada Cuadrada

LAGB: Bordos de grano de bajo ángulo (Low Angle Grain Boundaries)

LSNI: Líquido solidificado no isotérmicamente

ND: Dirección normal al plano de la imagen que se está analizando (Normal Direction). Tiene su origen en la caracterización por EBSD

OM: Microscopía óptica (Optical Microscopy).

R_a: Rugosidad de la superficie, que se define como la media aritmética de las desviaciones de la línea media

RD: Dirección radial de los tubos y barras en la imagen que se está analizando (Radial Direction). Tiene su origen en la caracterización por EBSD

SE: SEM en modo de electrones secundarios (Secondary Electrons).

SEM: Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)

Set: Conjunto de variables de proceso

Spot: Diámetro del haz de electrones

TD: Dirección paralela a la de laminación de los tubos y barras de la imagen que se está analizando (Transverse Direction). Tiene su origen en la caracterización por EBSD

TLPB: Unión mediante una fase líquida transitoria (Transient Liquid Phase Bonding)

T_P: Temperatura del proceso TLPB, es decir, la temperatura a la que se mantuvo la muestra para que el proceso de solidificación isotérmico se lleve a cabo

USPTO: United States Patent and Trademark Office

UTS: Resistencia a la tracción (Ultimate Tensile Strength)

WDS: Espectroscopia dispersiva de rayos X por longitud de onda (Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy)

XRD: Difracción de rayos X (X-Ray Diffraction)

YS: Tensión de fluencia (Yield Strength)

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se hace una introducción al método de unión mediante una fase líquida transitoria (Transient Liquid Phase Bonding, TLPB), comenzando en sus orígenes, para posteriormente repasar aquellos trabajos que se reportaron utilizando la técnica para la unión de piezas de acero.

Conjuntamente se hace un análisis de la información reportada en cada uno de ellos, para finalmente hacer una breve introducción al trabajo realizado en esta tesis.

1.1 Introducción

Los aceros, en todas sus clases y formas en que se los produce, conforman la familia de materiales para ingeniería más ampliamente utilizada.

Un importante volumen de su producción es utilizado para la construcción de componentes estructurales más complejos, a partir de componentes de geometrías comerciales (ej.: barras, perfiles, tubos, chapas, etc.), los cuales son unidos entre sí, prácticamente en su totalidad mediante procesos de soldadura por arco eléctrico.

Como ejemplo de lo anterior tenemos los productos tubulares de acero al carbono sin costura, conformes a distintas especificaciones (ej.: API 5L [API SPECIFICATION 5L 2012], ASTM A106 [ASTM A106 / A106M - 13 2013], etc.). Estos productos son ampliamente utilizados para la conducción de fluidos en la industria del gas y el petróleo. Las uniones entre tubos en las líneas de conducción se realizan mediante procesos de soldadura por arco eléctrico, que también deben cumplir con estándares determinados, como el de la API 1104 [API STANDARD 1104 2013].

La realización de estas soldaduras en las incómodas condiciones de obra requiere de gran habilidad por parte de los soldadores, por lo que sólo los más calificados se encargan de estas tareas.

Para superar los problemas asociados a las soldaduras en obra de tubos para conducción se están desarrollando nuevos métodos de unión, cuya calidad y repetitividad no dependen de la habilidad del soldador. Uno de los métodos propuestos utiliza la unión por difusión en conjunto con un material de aporte en forma de cintas amorfas, el cual denominan *Amorphous Diffusion Bonding* (ADB) [Cameron 1997].

Sin embargo, esta metodología no es más que una variante del método patentado [Paulonis 1972] y publicado [Paulonis 1974] por *Paulonis et al*, el cual fue denominado *Unión mediante una fase líquida transitoria* (Transient Liquid Phase Bonding, TLPB) (Fig. 1.1).

Este método utiliza como material de aporte cintas, cuyo rango de espesores se encuentra entre 10 y 100 μm , de composición adecuada, de manera que el punto de fusión de ésta sea inferior al del metal base (Base Metal, BM), el cual se coloca entre las piezas a unir. Para sujetar el conjunto, se aplica una pequeña presión, la cual se encuentra por debajo de 0.1 MPa.

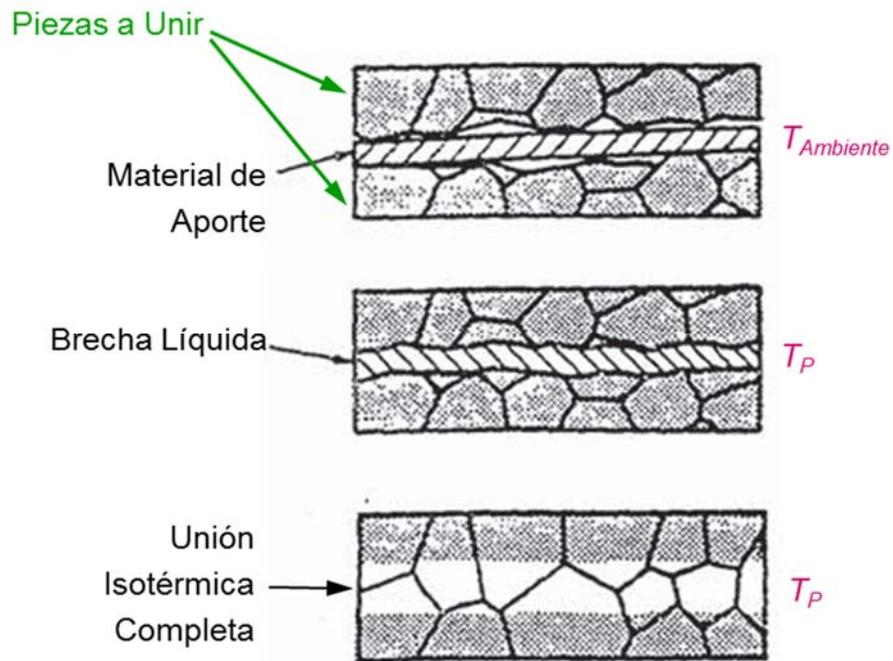


Fig. 1.1. Esquema del proceso TLPB realizado por Paulonis et al [Paulonis 1974].

Luego el conjunto se calienta en vacío o en atmósfera inerte hasta la temperatura de proceso T_P , cuyo rango se encuentra comprendido entre 1100 y 1200°C. Esta temperatura se caracteriza por ser superior al punto de fusión del material de aporte, pero inferior al del BM. Por lo tanto, una vez alcanzada T_P sólo se produce la fusión del material de aporte, dando lugar a una brecha líquida que es conformada por las superficies a unir de ambas piezas. Mientras el conjunto se mantiene a T_P , se produce una rápida interdifusión entre los elementos aleantes del BM y de la brecha líquida, con el consiguiente cambio en su composición. Como resultado, se produce un aumento en el punto de fusión del líquido. Cuando este último alcanza T_P , comienza el proceso de solidificación isotérmico. Si el tiempo de permanencia a T_P , t , es suficiente como para completar la solidificación isotérmica, se elimina la fase líquida, dando lugar a la unión entre ambas piezas.

1.2 Descripción teórica del proceso

Tuah-Poku et al [Tuah-Poku 1988] fueron los primeros en reportar un modelo de las uniones TLPB, y por lo tanto, uno de los primeros en estudiar los distintos procesos que tienen lugar en las mismas.

Consideremos un sistema binario eutéctico A-B, como el de la Fig. 1.2. Como BM tenemos dos piezas de composición A, entre las que interpone un material de aporte en forma de cinta con una composición C_0 . Se observa que la composición de la cinta es cercana a la del eutéctico. El punto de fusión de la cinta, T_0 , es menor que el del BM, T_S . Por lo tanto, si la temperatura de la junta se eleva hasta una temperatura T_P , tal que se cumpla:

$$T_0 < T_P < T_S \quad (1.1)$$

se genera una brecha líquida transitoria en la junta.

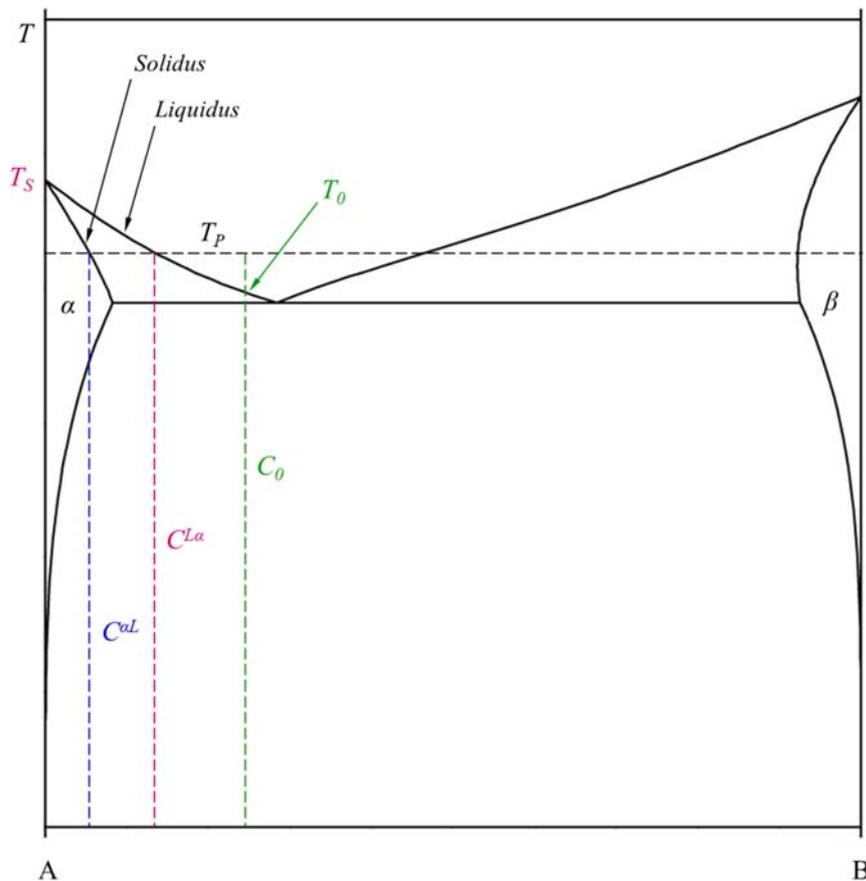


Fig. 1.2. Sistema binario eutéctico A-B.

Para abordar la descripción teórica, se realizan las siguientes hipótesis:

- Existe un equilibrio local en la interfaz entre el sólido y el líquido, por lo que la concentraciones del líquido y del sólido en la interfaz están determinadas por las líneas *liquidus* y *solidus* del diagrama de equilibrio del sistema A-B, a la temperatura correspondiente.
- La interfaz se mantiene plana durante todo el proceso de soldadura.
- La temperatura es constante en toda la junta. Esto significa que el efecto del calor latente es despreciable.
- El movimiento de la interfaz se debe únicamente a procesos difusivos.
- Los coeficientes de difusión en el sólido y en el líquido - D_S y D_L respectivamente - son independientes de la composición.
- El volumen molar de las fases es el mismo.

Si mantenemos T_P constante, se produce la siguiente sucesión de procesos:

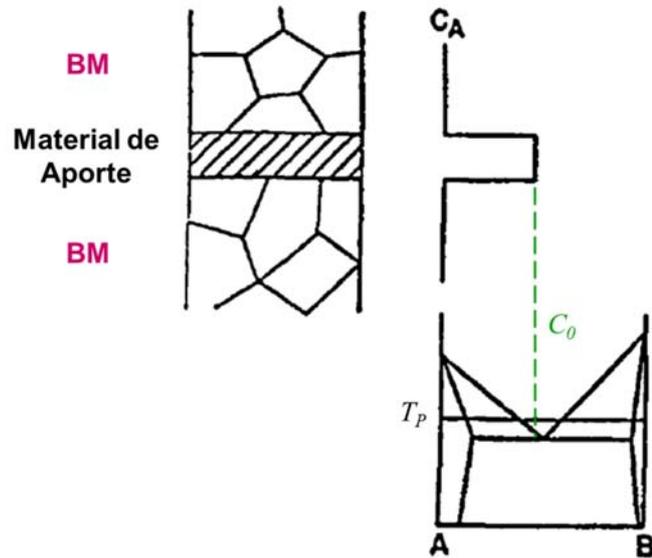
1. Disolución del BM en la interfaz, aumentando el ancho de la brecha líquida.
2. Cuando la concentración de B en toda la brecha líquida disminuye hasta la *liquidus* a T_P , $C^{L\alpha}$, comienza la solidificación isotérmica, y por consiguiente el afinamiento de la brecha líquida.
3. Si t es suficiente como para finalizar la solidificación isotérmica, puede homogeneizar la concentración de B en la junta por difusión en estado sólido.

1.2.1 Disolución del metal base

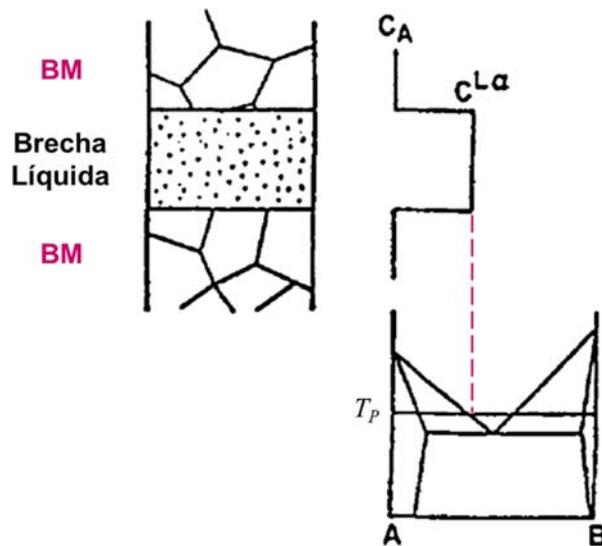
Las concentraciones iniciales se indican en la Fig. 1.3 (a).

A medida que transcurre el tiempo vemos que, si nos posicionamos en la interfaz, a un lado tenemos líquido con una concentración de B mayor o igual a $C^{L\alpha}$, mientras que al otro lado tenemos BM con una concentración de B igual o menor a $C^{\alpha L}$ - que es la concentración de la *solidus* a T_P , por lo que átomos de B del líquido difunden dentro del BM para formar la solución sólida α . Pero cuando la concentración de B en la solución sólida α excede $C^{\alpha L}$, se produce la fusión de la misma. Como resultado, la brecha líquida se ensancha, hasta que todo el líquido alcanza la concentración $C^{L\alpha}$ (Fig. 1.3 (b)).

Dado que tenemos un gradiente de concentración infinito en la interfaz, la disolución del BM se realiza rápidamente. La difusión durante esta etapa del proceso está controlada por D_L . El tiempo requerido para la completar el proceso de disolución es del orden de los segundos.



(a)



(b)

Fig. 1.3. Concentración de A del conjunto a unir. (a) Instante inicial; (b) Al finalizar el proceso de disolución [Tuah-Poku 1988].

1.2.2 Solidificación isotérmica

Durante esta la etapa, la interfaz sólido-líquido cambia de sentido y la brecha líquida comienza a reducirse cuando el líquido se empobrece en átomos de B (Fig. 1.4).

La velocidad a la que la brecha líquida pierde átomos de B, desde el líquido hacia la solución sólida α , controla la velocidad de desplazamiento de la interfaz. Por lo tanto, queda determinada por la difusión de los átomos de B en la solución sólida α , es decir, D_S .

El tiempo necesario para completar esta etapa puede ser desde unos pocos minutos hasta varios días, dependiendo del sistema estudiado [Cook 2011].

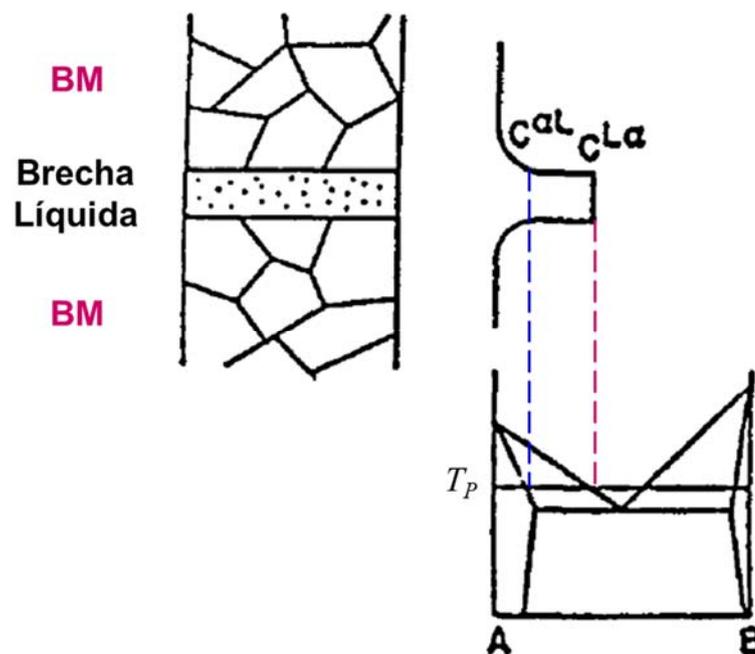


Fig. 1.4. Concentración de A durante el proceso de solidificación isotérmico [Tuah-Poku 1988].

1.2.3 Homogeneización de la junta

Con el fin de homogeneizar la concentración de B en la junta una vez finalizado el proceso de solidificación isotérmico (Fig. 1.5), se puede realizar un recocido adicional a una temperatura apropiada. Nuevamente, el parámetro dominante de esta etapa es D_S , haciéndola muy demandante en tiempo.

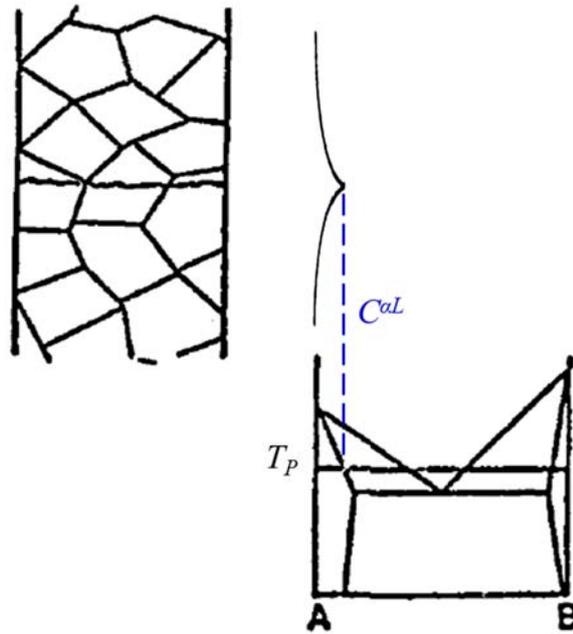


Fig. 1.5. Perfil de concentraciones de A en la junta una vez finalizada la solidificación isotérmica [Tuah-Poku 1988].

1.3 Antecedentes destacables del método TLPB

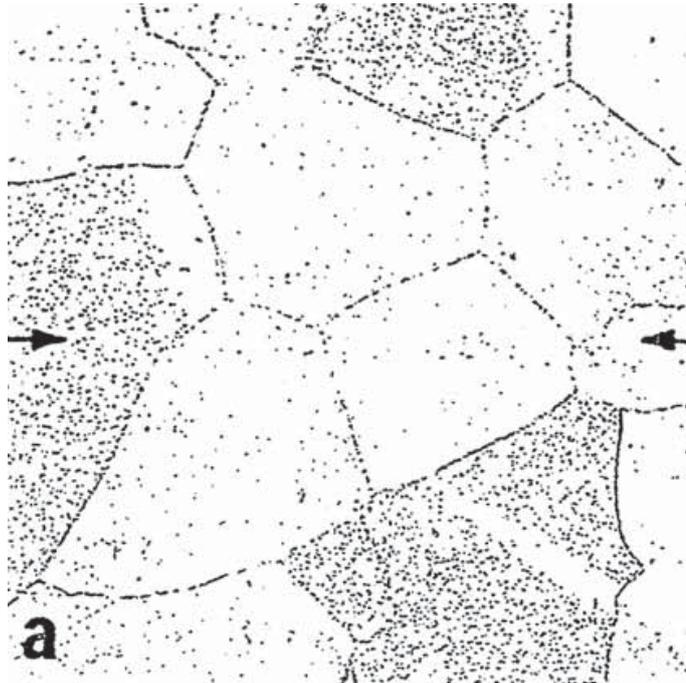
1.3.1 D. F. Paulonis, D. S. Duvall y W. A. Owezarki

Como se indicó anteriormente, estos investigadores fueron los primeros en patentar [Paulonis 1972] y reportar [Paulonis 1974] uniones haciendo uso del método TLPB.

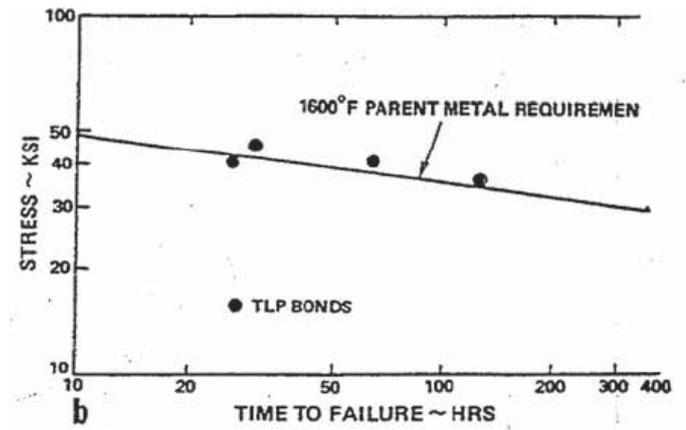
Utilizaron como material de aporte láminas de 76 μm de espesor (Ni-15Cr-15Co-5Mo-2.5B, en wt%), y como BM superaleaciones base Ni, en las siguiente condiciones:

- BM: Udimet 700 (Ni-15Cr-18.5Co-4.3Al-3.3Ti-5Mo, en wt%); T_P : 1170°C; t : 24h.

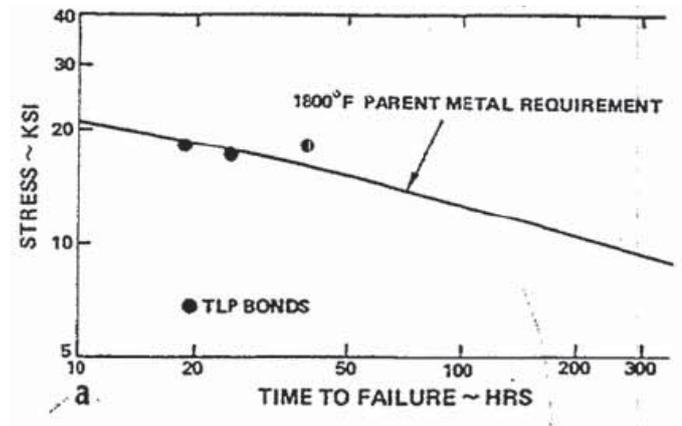
Como resultado se completó el proceso de solidificación isotérmico, no observándose transición alguna entre la junta y el BM (Fig. 1.6 (a)). A su vez, en los ensayos de rotura por fluencia (*Stress-Rupture Test*), la junta alcanzó al menos el 95% de la resistencia del BM (Fig. 1.6 (b) y (c)).



(a)



(b)

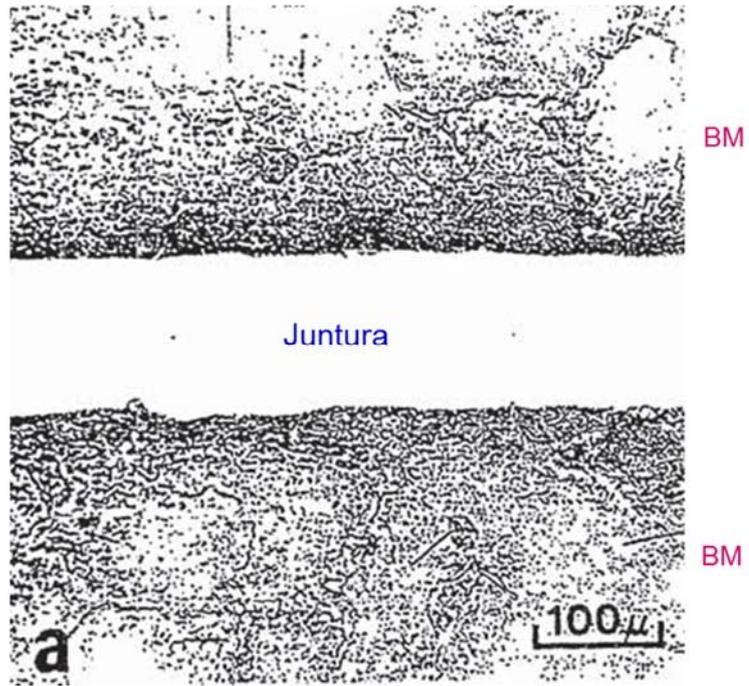


(c)

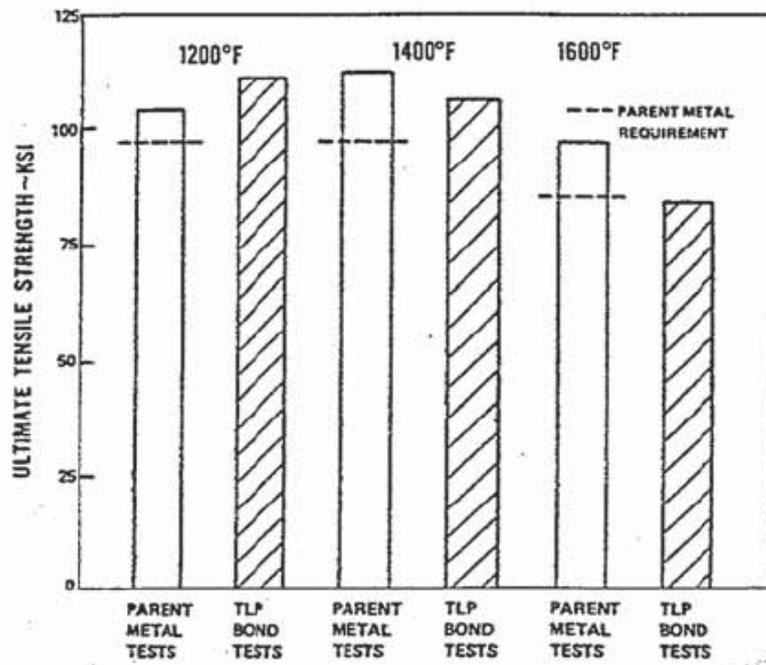
Fig. 1.6. Uniones TLPB realizadas por Paulonis et al [Paulonis 1974] utilizando como BM Udimet 700. (a) OM de la junta; Ensayos de rotura por fluencia a 870°C (1600°F) (b) y 980°C (1800°F) (c).

- BM: Inco 713c (Ni-14Cr-6Al-1Ti-4.5Mo-2.0Cb, en wt%); T_p : 1090°C; t : 4h.

Si bien se completó el proceso de solidificación isotérmico, se observa una clara transición microestructural entre la junta y el BM (Fig. 1.7 (a)). Sin embargo, en los ensayos de tracción a alta temperatura (Fig. 1.7 (b)) se reportó que la junta alcanzó una resistencia a la tracción (Ultimate Tensile Strength, UTS) muy próxima a la del BM.



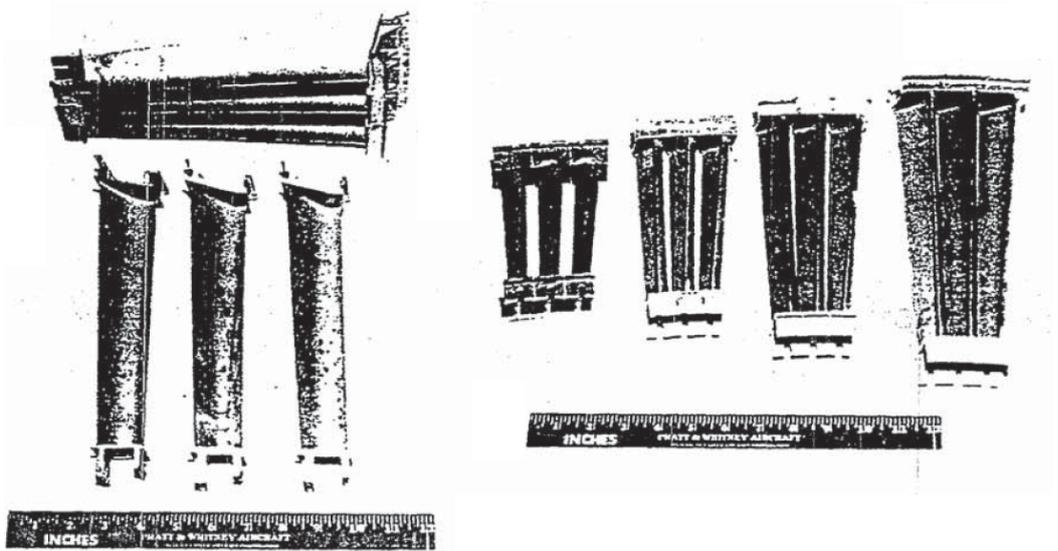
(a)



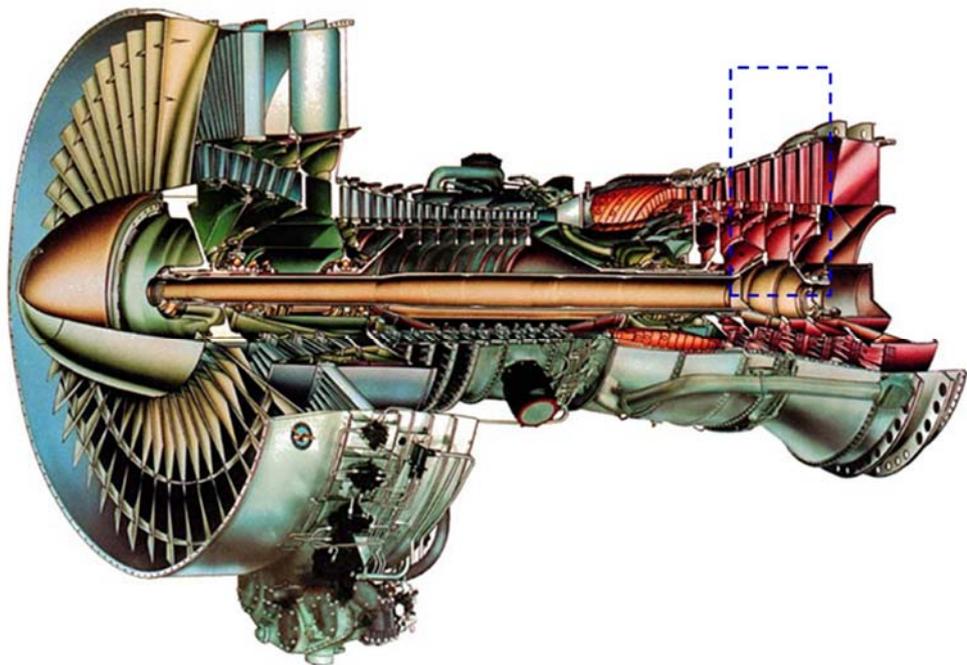
(b)

Fig. 1.7. Uniones TLPB realizadas por Paulonis et al [Paulonis 1974] utilizando como BM Inco 713c. (a) OM de la juntura; (b) Ensayos de tracción a alta temperatura: 650°C (1200°F), 760°C (1400°F) y 870°C (1600°F).

Fue para este BM y para estas condiciones que el proceso TLPB encontró su primera aplicación industrial: el agrupamiento de alabes de la etapa de baja presión de la turbina del impulsor Pratt & Whitney JT9D, como se muestra en la Fig. 1.8. Cabe destacar que este impulsor fue utilizado por el avión de transporte de pasajeros Boeing 747, en sus versiones -100, -200 y -300.



(a)



(b)



(c)

Fig. 1.8. Aplicaciones del método TLPB realizadas por Paulonis et al [Paulonis 1974]. (a) Alabes de la turbina de la etapa de baja presión, antes y después de ser unidos; (b) Ubicación de la etapa de baja presión de la turbina en el impulsor Pratt & Whitney JT9D; (c) Imagen de un Boeing 747-100, que lleva instalados los impulsores anteriormente indicados.

1.3.2 S. Kishi, T. Maenosono y M. Sato

Obtuvieron la patente de invención de la United States Patent and Trademark Office (USPTO) 5,875,954 en 1999 [Kishi 1999].

Utilizaron como BM tubos de acero ASTM A 53 Tipo F Grado A [ASTM A53 / A53M - 12 2012], con un diámetro exterior de 200 mm y un espesor de 5 mm. Como material de aporte utilizaron cintas amorfas base Fe, con un espesor de 25 μm y un punto de fusión de 1080°C.

El dispositivo reportado sujeta y alinea los extremos de los tubos mediante abrazaderas, las cuales están conectadas a mecanismos hidráulicos destinados a aplicar la presión en la junta. El calentamiento sólo se realiza en la junta, mediante un horno de inducción con una espira concéntrica a los tubos, como se muestra en Fig. 1.9.

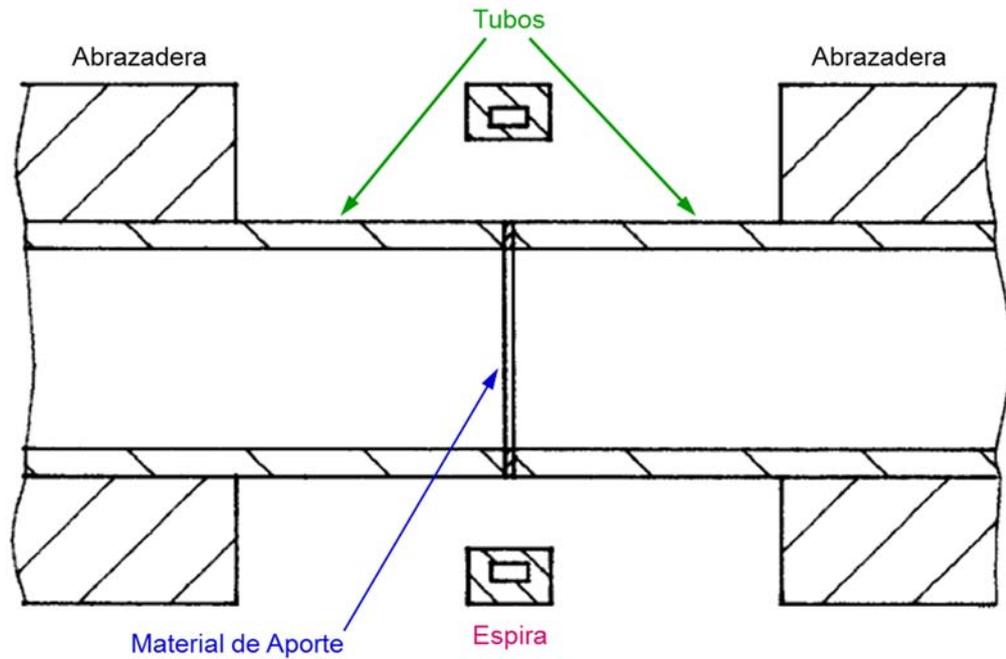


Fig. 1.9. Dispositivo utilizado para las uniones TLPB de tubos por Kishi et al [Kishi 1999].

El calentamiento se realizó con una frecuencia comprendida entre 5 y 50 kHz, debido a que:

- Por encima del límite superior, sólo se produce un rápido calentamiento de las zonas adyacentes a la superficie exterior del tubo.
- Por debajo del límite inferior, se hace necesario la utilización de hornos de inducción de gran potencia para que el calentamiento del tubo sea suficientemente rápido, lo cual atenta contra la aplicación industrial del proceso.

Teniendo en cuenta todo lo anterior utilizaron una frecuencia de 15 kHz.

En lo que respecta al ciclo termomecánico, este se lleva a cabo de la siguiente forma:

1. El proceso comienza aplicando sobre las piezas a unir una presión de base de 5 MPa, para producir un íntimo contacto entre el material de aporte y los extremos de los tubos a unir, conjuntamente con el calentamiento, en una atmósfera de gas inerte o nitrógeno.
2. Cuando la junta alcanza los 1200°C, se aumenta la presión a 20 MPa, produciendo una deformación plástica en la junta que tiene como resultado un

aumento del espesor de los tubos en la junta. Este aumento de presión se mantiene durante 2 s, para luego bajarla nuevamente a la presión de base.

3. Al alcanzar la T_P de 1250°C, se mantiene durante un tiempo t de 2 min, para luego suspender el suministro de potencia por parte del horno y permitir el enfriamiento del conjunto.

Con este procedimiento se consigue:

- Un aumento del espesor de la pared del tubo en la junta del 60% (Fig. 1.10).
- Un aumento de la resistencia a la tracción de la junta del orden del 10%.
- La falla en los ensayos de tracción se produce en el BM.

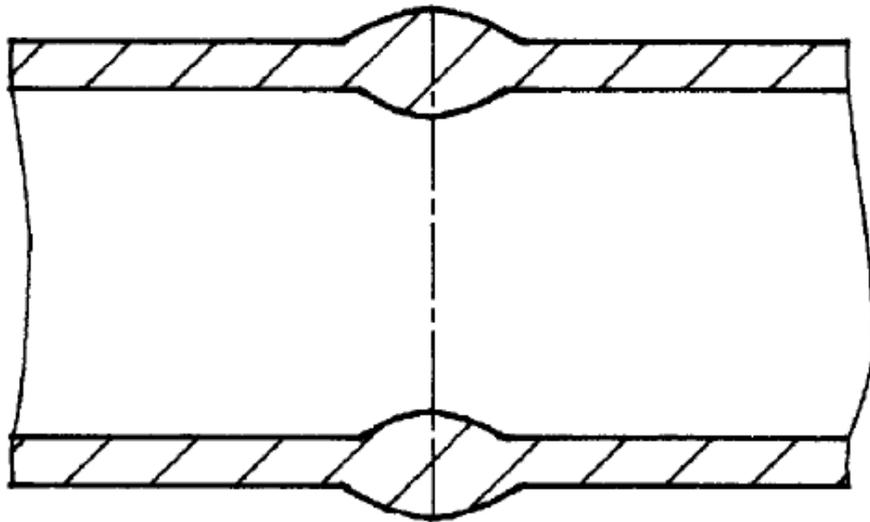


Fig. 1.10. Esquema de la junta de los tubos, donde se aprecia el aumento de su espesor [Kishi 1999].

Si bien obtuvieron resultados satisfactorios en lo referente a las propiedades mecánicas, también se debe tener en cuenta:

- El complejo ciclo de aplicación de presión utilizado.
- En caso de no satisfacer completamente el ciclo de aplicación de presión, se produce el colapso plástico de la junta, sin aumento del espesor en los tubos (Fig. 1.11).

- Los investigadores no reportan información alguna respecto de las características microestructurales en la junta.

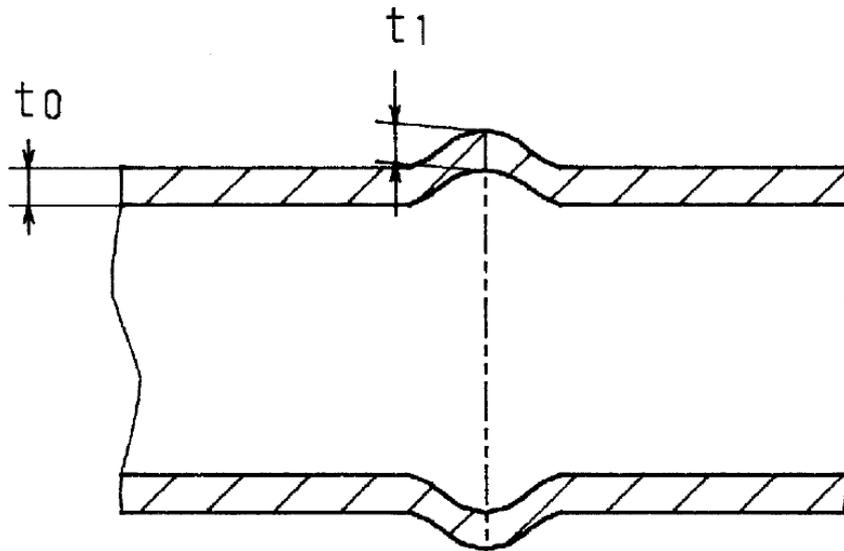


Fig. 1.11. Colapso plástico de la junta por un inapropiado ciclo de presión [Kishi 1999]. Como podemos apreciar, el espesor en el cuerpo del tubo y en la junta, t_0 y t_1 respectivamente, son prácticamente iguales.

1.3.3 M. Hamada, Y. Fukada, M. Hueda y Y. Komizo

Obtuvieron la patente de invención USPTO 6,059,175 en 2000 [Hamada 2000].

Utilizaron como BM tubos de acero de la siguiente composición química, en wt%: Fe-0.24C-0.25Si-1.13Mn-0.48Cr, con un diámetro exterior de 130 mm y un espesor de 15 mm, los cuales fueron templados a 950°C y revenidos a 620°C. Como material de aporte utilizaron cintas amorfas base Ni (Ni-1.4B-7.3Si-5.3Cr, en wt%), con un espesor de 30 μm y un punto de fusión de 1140°C.

El dispositivo de sujeción y de calentamiento de los tubos empleado es similar al utilizado por *Kishi et al* [Kishi 1999], con la excepción de que las abrazaderas que sujetaban a los tubos se refrigeraron con agua, de manera de reducir la extensión de la zona afectada por el calor (Heat Affected Zone, HAZ)

Las uniones se realizaron a una T_P de 1250°C, manteniéndola durante un tiempo t de 5 min, en una atmósfera de nitrógeno. La presión P aplicada es de 10 MPa, la que se suspende cuando la relación de expansión lateral R , definida como:

$$R = \frac{\text{Diámetro exterior máximo en la junta}}{\text{Diámetro exterior del tubo}} \quad (1.2)$$

se encuentra entre 1.04 y 1.08 (Fig. 1.12). La razón por la cual R se limita a 1.08 es para evitar la concentración de tensiones debido a la discontinuidad en la forma del tubo en la junta.

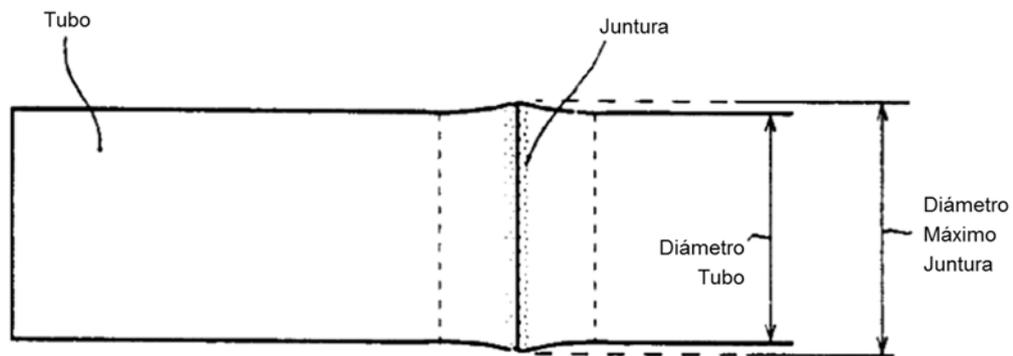


Fig. 1.12. Esquema de la deformación plástica obtenida en la junta según el procedimiento de Hamada et al [Hamada 2000].

Con este procedimiento se consigue:

- Una junta con una resistencia a la tracción igual o mayor a la del BM.
- La falla en los ensayos de tracción se produce en el BM.
- Una significativa simplificación de la manera en que se aplica la presión respecto del procedimiento de Kishi et al [Kishi 1999].

A pesar de los logros obtenidos, los investigadores no reportan información alguna respecto de las características microestructurales en la junta.

1.3.4 T. Shimizu, H. Horio, K. Kitou, S. Inagaki y R. Yamada

Obtuvieron la patente de invención USPTO 6,378,760 en 2002 [Shimizu 2002].

El dispositivo de sujeción y de calentamiento de los tubos empleado es similar al utilizado por *Hamada et al* [Hamada 2000], pero sin hacer consideración alguna en los que respecta a limitar la extensión de la HAZ, como se ilustra en la Fig. 1.13. Para el calentamiento de la junta, la frecuencia del horno de inducción se fijó en 3 kHz.

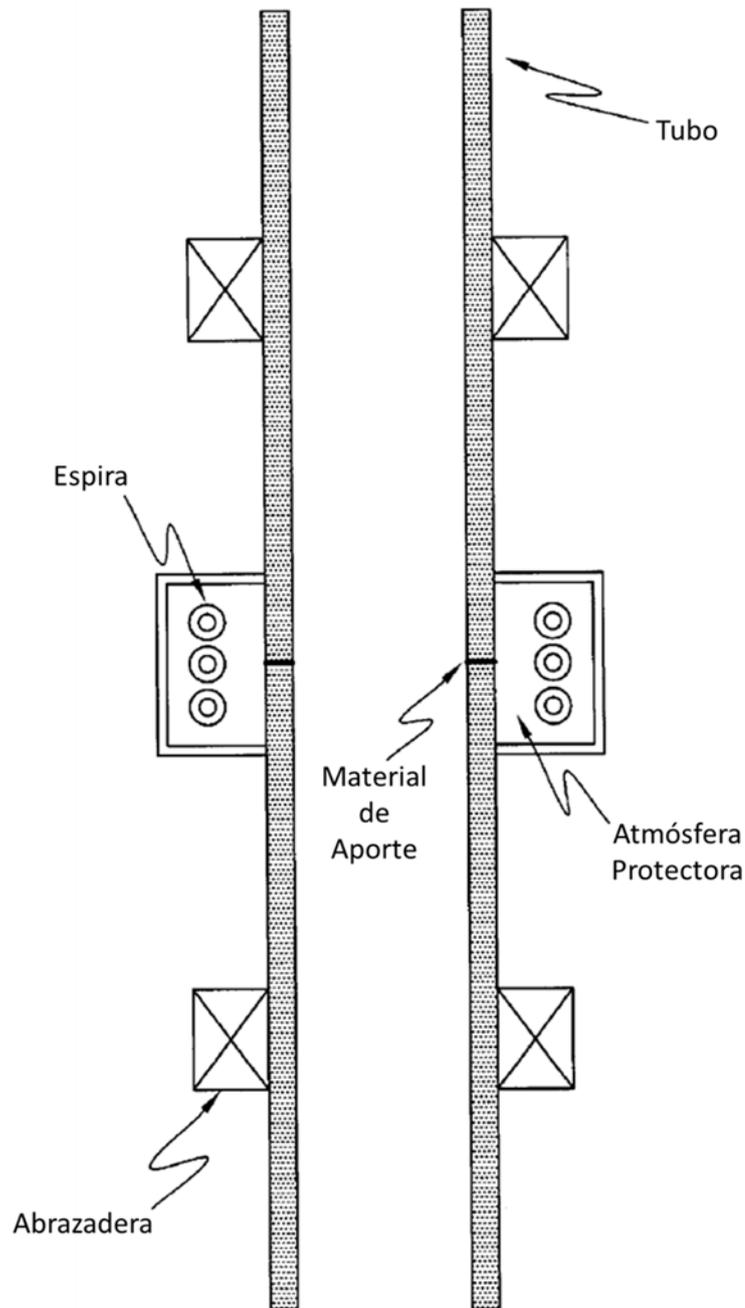


Fig. 1.13. Esquema del dispositivo utilizado para las uniones TLPB de tubos por Shimizu et al [Shimizu 2002].

Utilizaron como BM tubos de acero al carbono según la especificación JIS 3455 STS410 [JIS G3455:2012 2012], en dos geometrías:

- Diámetro exterior de 139.8 mm y un espesor de 6.6 mm
- Diámetro exterior de 165.2 mm y un espesor de 7.1 mm

Como material de aporte utilizaron cintas amorfas AWS BNi-3 (Ni-3.1B-4.5Si, en wt%) [AWS A5.8/A5.8M:2004], con un espesor de 50 μm y un punto de fusión de 1050°C.

Las uniones se realizaron a una T_P de 1300°C, manteniéndola durante un tiempo t de 1 min, en una atmósfera de argón, con una presión P de 3 MPa, constante durante todo el proceso. Como resultado obtuvieron que en los ensayos de tracción, la falla se produjo fuera de la junta, en el BM.

Pero nuevamente como en las anteriores patentes de *Kishi et al* [Kishi 1999] y *Hamada et al* [Hamada 2000], no reportan información alguna respecto de la caracterización microestructural en la junta. Por lo tanto, si bien se alcanzan las propiedades mecánicas deseadas, con una clara evolución de la metodología TLPB para alcanzarlas, no aportaron conocimiento alguno en lo que respecta a la evolución del acero en la junta, impidiendo la realización de un análisis de las microestructuras presentes con las propiedades mecánicas obtenidas.

1.4 Conclusiones

El proceso de unión mediante una fase líquida transitoria (Transient Liquid Phase Bonding, TLPB) fue desarrollado por *Paulonis et al*, quienes lo patentaron [Paulonis 1972] y publicaron [Paulonis 1974]. En estos trabajos se reportan uniones en una variedad de superaleaciones, con una extensa caracterización tanto microestructural como mecánica de las mismas. Además reportaron la primera aplicación de este método en la industria aeronáutica - unión de alabes de turbina para impulsores del sector aerocomercial. A pesar de los alentadores resultados, los extensos ciclos térmicos al que fueron sometidas las piezas a unir sólo se justifican por el alto valor agregado tanto de las mismas piezas como del componente del que forman parte.

Teniendo presente las destacadas propiedades mecánicas obtenidas, varios grupos de investigadores se interesaron en este método, para la unión de otros BM, utilizando una variedad de tratamientos termomecánicos, más complejos, pero que permitieran acortar el tiempo total del proceso TLPB.

Entre ellos se pueden encontrar numerosas patentes para la unión de piezas de acero, destacándose en particular los productos tubulares (ej.: [Kishi 1999] [Hamada 2000] [Shimizu 2002]). En esta serie de patentes se observa la evolución de los procesos termomecánicos - cada vez más simples, obteniendo siempre como resultado uniones cuya junta tiene una resistencia a la tracción mayor que el BM. Sin embargo, la total ausencia de análisis de los fenómenos que tienen lugar en la junta debido al proceso TLPB, como de la discusión de los resultados obtenidos, reducen estos últimos a información que debe ser validada por el método científico.

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es la unión por el método TLPB de barras y tubos de acero al carbono, utilizando una variedad de materiales de aporte - cintas amorfas base Fe y láminas de Cu, teniendo presente los trabajos indicados en este capítulo. Se pretende analizar las piezas unidas vinculando su microestructura con sus propiedades mecánicas.

En lo que respecta a las variables del proceso TLPB, es de particular interés minimizar el tiempo total consumido por el mismo, penalizando lo menos posible las propiedades mecánicas de la junta. A tal fin, se seleccionó un tiempo de permanencia a la temperatura de proceso T_P , t , comparable al tiempo necesario para alcanzar T_P .

Una vez realizadas las uniones, una extensa caracterización microestructural nos permitió ganar conocimiento en lo que respecta a los procesos que tienen lugar en la junta durante el proceso TLPB. A su vez, con la caracterización mecánica de las uniones estamos en condiciones de vincular las microestructuras observadas con las propiedades mecánicas obtenidas.

Finalmente, una extensa discusión de los resultados obtenidos nos permite culminar este trabajo con una destacable producción científica y tecnológica.

1.5 Referencias

- [API SPECIFICATION 5L 2012] API SPECIFICATION 5L, “Specification for Line Pipe, Forty-fifth Edition”, *45th Ed.*, 2012.
- [API STANDARD 1104 2013] API STANDARD 1104, “Welding of Pipelines and Related Facilities”, *21st Ed.*, 2013.
- [ASTM A106 / A106M - 13 2013] ASTM A106 / A106M - 13, “Standard Specification for Seamless Carbon Steel Pipe for High-Temperature Service”, 2013.
doi:10.1520/A0106_A0106M.
- [ASTM A53 / A53M - 12 2012] ASTM A53 / A53M - 12, “Standard Specification for Pipe, Steel, Black and Hot-Dipped, Zinc-Coated, Welded and Seamless”, 2012.
doi:10.1520/A0053_A0053M-12.
- [AWS A5.8/A5.8M:2004] AWS A5.8/A5.8M:2004, *Specification for Filler Metals for Brazing and Braze Welding*. American Welding Society. ISBN: 9780871717221.
- [Cameron 1997] G. Cameron, A. Ikeda, T. Tochikawa y K. Higuchi, “Amorphous Diffusion Bonding: New Technology Towards a Seamless Reeled Tubing System”. Society of Petroleum Engineers, 1997. doi:10.2118/37645-MS.
- [Cook 2011] G. O. Cook y C. D. Sorensen, “Overview of transient liquid phase and partial transient liquid phase bonding”, *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 16, pp. 5305–5323, 2011.
doi:10.1007/s10853-011-5561-1.
- [Hamada 2000] M. Hamada, Y. Fukada, M. Ueda y Y. Komizo, “US6059175 - Method for joining metallic materials by diffusion bonding and joined structure thereby”. USPTO, 2000.
- [JIS G3455:2012 2012] JIS G3455:2012, “Carbon steel pipes for high pressure service”, *Japanese Ind. Stand.*, 2012.
- [Kishi 1999] S. Kishi, T. Maenosono y M. Sato, “US5875954 - Bonded pipe and method for bonding pipes”. USPTO, 1999.
- [Paulonis 1972] D. F. Paulonis, D. S. Duvall y W. A. Owczarski, “US3678570 - Diffusion bonding utilizing transient liquid phase”. USPTO, 1972.
- [Paulonis 1974] D. F. Paulonis, D. S. Duvall y W. A. Owczarski, “TLP Bonding: a New Method for Joining Heat Resistant Alloys”, *Weld. J.*, vol. 53, pp. 203–214, 1974.
- [Shimizu 2002] T. Shimizu, H. Horio, K. Kitou, S. Inagaki y R. Yamada, “US6378760 - Method for manufacturing joint of carbon steel pipes suitable for expansion and expanding method”. USPTO, 2002.

[Tuah-Poku 1988] I. Tuah-Poku, M. Dollar y T. Massalski, “A study of the transient liquid phase bonding process applied to a Ag/Cu/Ag sandwich joint”, *Metall. Trans. A*, vol. 19, no. March, pp. 675–686, 1988.

Capítulo 2

Experimental

Este capítulo se encuentra dividido en dos partes. Primero, se describen los principales aspectos de las técnicas de caracterización, tanto microestructurales como mecánicas, que fueron utilizadas en esta tesis y cuyos resultados se presentan en los Capítulos 3, 4, 5 y 6.

Posteriormente, se procede con la descripción del procedimiento experimental, que abarca desde las consideraciones realizadas para la selección del metal base y el material de aporte, hasta el diseño del dispositivo para llevar a cabo las uniones por TLPB, finalizando en la preparación de las muestras a partir de las piezas unidas, tanto para su caracterización mecánica como microestructural.

2.1 Técnicas de caracterización

2.2 Técnicas de caracterización Metalográficas

2.2.1 Microscopía electrónica de barrido

2.2.1.1 Introducción

Mediante microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM), la zona o el microvolumen a ser analizado se irradia con un haz de electrones finamente enfocado, el cual puede realizar barridos en forma de grilla través de la superficie de la muestra para formar imágenes, o puede ser estático para realizar un análisis en una posición determinada [Goldstein 2003]. Entre las señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra se encuentran los electrones secundarios (Secondary Electrons, SE), electrones retrodispersados (BackScattered Electrons, BSE), rayos X característicos y otros fotones de energías varias. Estas señales se obtienen a partir de volúmenes de emisión específicos dentro de la muestra y se pueden utilizar para examinar muchas características de la misma (topografía de la superficie, composición química, etc.), tal como se muestra en la Fig. 2.1.

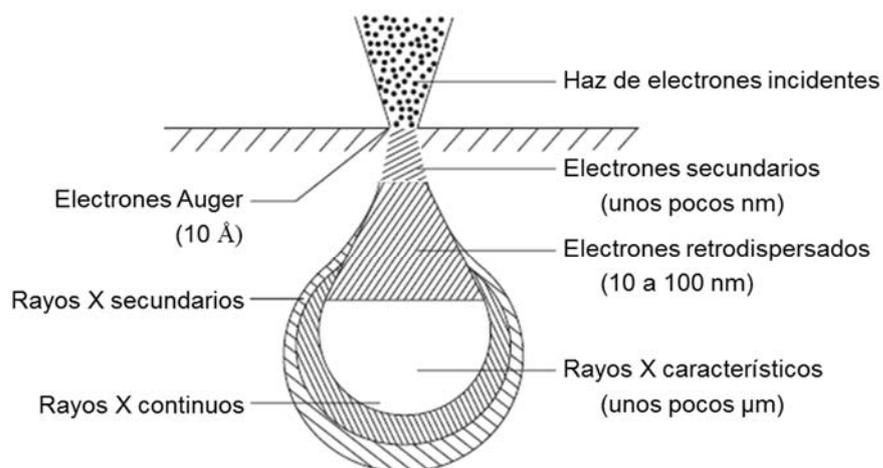


Fig. 2.1. Interacción del haz de electrones con la muestra. Se identifican las distintas radiaciones con sus volúmenes de emisión.

Los dos componentes principales de un SEM son la columna de electrones y su sistema de control (Fig. 2.2). La columna de electrones consiste de un cañón de electrones y dos o más lentes electrónicas, que actúan sobre la trayectoria de los electrones a través de la columna, que se encuentra en vacío. Esto se consigue conectando la columna a bombas de vacío - en general por la base - que producen el vacío necesario para el correcto funcionamiento de la misma.

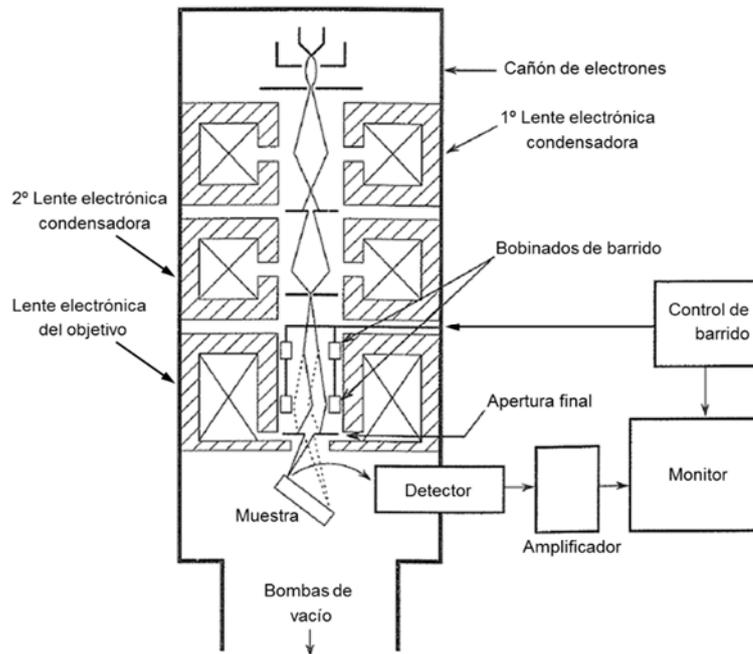


Fig. 2.2. Esquema de una columna de electrones, donde se indica el cañón de electrones, lentes electrónicas y sistema de barrido, entre otros.

2.2.1.2 De las señales a las imágenes

Los BSE y los SE son las principales señales utilizadas para formar imágenes en SEM. A continuación se hace una pequeña descripción de cada una de ellas.

2.2.1.2.1 Electrones retrodispersados

Los BSE son electrones del haz incidente que han sufrido numerosos choques elásticos, acumulando una desviación respecto de la trayectoria del haz incidente suficiente como para

dirigirse nuevamente hacia la superficie. Los electrones que logran escapar de la muestra tienen energías en el intervalo:

$$0 < E_{BSE} \leq E_0 \quad (2.1)$$

donde E_{BSE} es la energía de los BSE y E_0 es la energía del haz incidente - en general desde unos keV hasta 20 keV. En lo que respecta a su distribución de energía, alcanzan su máximo en el intervalo 0.7-0.9 E_0 .

Los BSE se utilizan generalmente en combinación con los espectros de rayos X característicos para la realización de análisis de composición química, debido a que la intensidad de la señal de BSE está fuertemente relacionada con el número atómico (Z) de la zona de la muestra irradiada (Fig. 2.3). Por lo tanto, las imágenes a partir de la señal de los BSE pueden proporcionar información sobre la distribución de los diferentes elementos en la muestra.

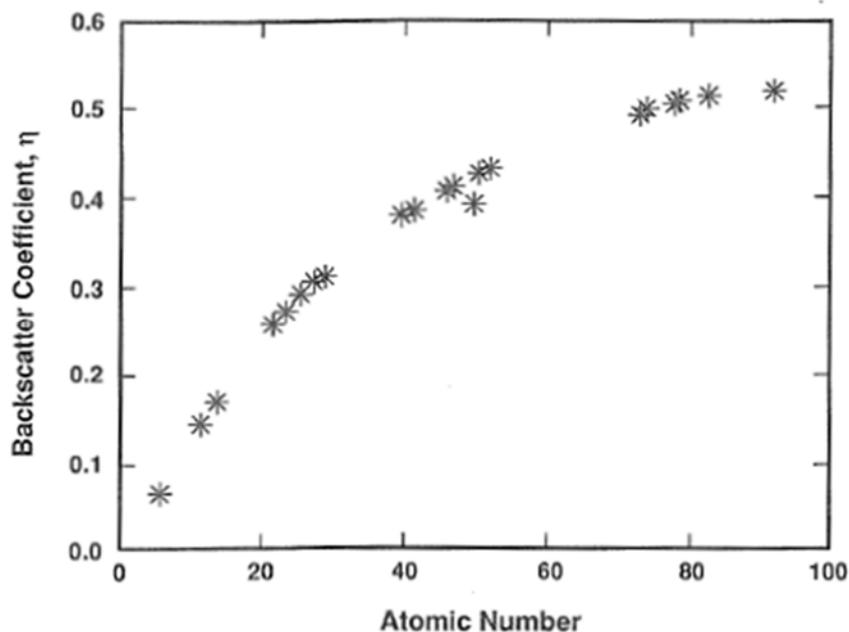


Fig. 2.3. Relación entre la intensidad de la señal de BSE - η - en función del número atómico del material de la muestra [Goldstein 2003].

2.2.1.2.2 Electrones secundarios

Los SE son electrones débilmente ligados a la capa exterior de los átomos de la muestra que reciben suficiente energía cinética durante el choque inelástico de los electrones del haz

como para ser expulsados de los mismos. Los SE así creados se propagarán a través del sólido, llegando algunos a alcanzar la superficie de la muestra y escapar de la misma. Estos son emitidos con energías en el intervalo:

$$0 < E_{SE} \leq 50 \text{ eV} \quad (2.2)$$

con el 90% del total en el rango de 0 a 10 eV.

Como los SE son el resultado de interacciones del haz de electrones con átomos en, o cerca de la superficie de la muestra, mediante SEM se pueden producir imágenes de muy alta resolución de la misma.

2.2.1.2.3 Detectores

Como las características energéticas de los SE y de los BSE son completamente distintas, permite el diseño de detectores que son selectivos para cada una de las señales. La disposición típica de los detectores respecto del cañón de electrones se muestra en la Fig. 2.4.

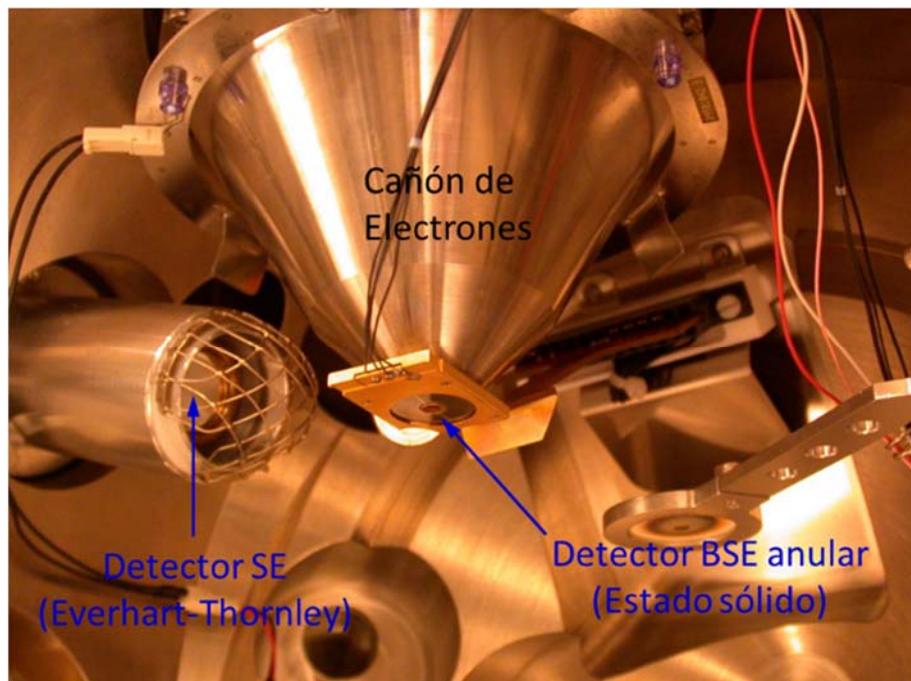
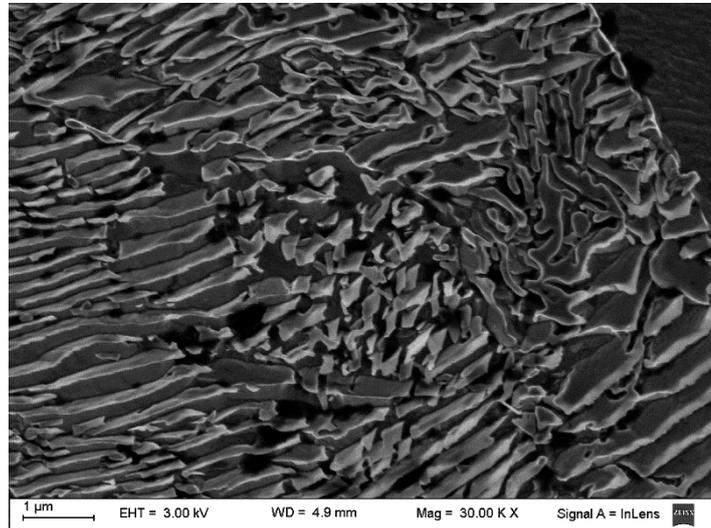


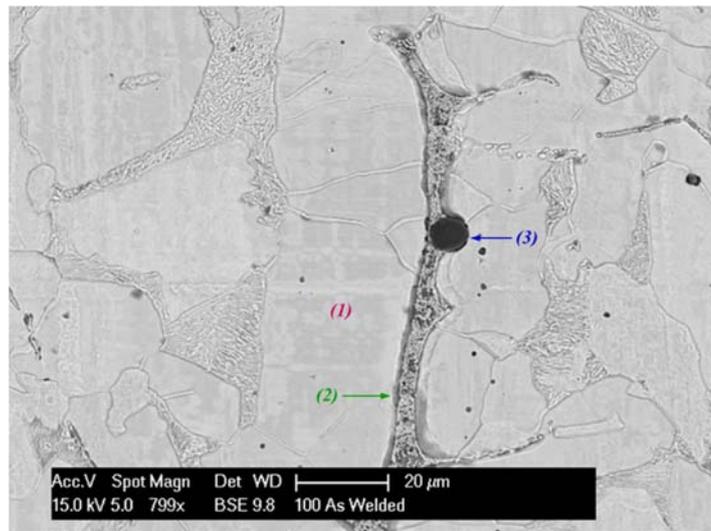
Fig. 2.4. Detectores de SE y BSE en un SEM. Disposición típica respecto del cañón de electrones, dentro de la cámara de vacío del equipo.

2. Experimental

La información que se puede obtener de cada señal se ilustra en la Fig. 2.5. Por un lado, en SEM en modo SE nos permite obtener información muy precisa de la superficie de la muestra (Fig. 2.5 (a)), mientras que cuando opera en modo BSE nos brinda principalmente información respecto de la composición química en forma cualitativa (Fig. 2.5 (b)).



(a)



(b)

Fig. 2.5. Imágenes obtenidas mediante SEM. (a) Modo SE. Se observa cómo va cambiando la orientación de las lamelas de cementita en una colonia de perlita; (b) Modo BSE. La fase más brillante (1) se corresponde con la ferrita, que es la fase más rica en Fe. En (2) se observa la fase $Fe_{23}B_6$, menos brillante que la anterior debido a que se encuentra enriquecida con B. Finalmente, en (3) se observa la fase más oscura compuesta por alúmina.

2.2.2 Métodos de caracterización de composición química

2.2.2.1 Introducción

Cuando el haz de electrones de un SEM incide sobre una muestra, produce fotones de rayos X en su volumen de interacción, tal como se indicó en la Fig. 2.1. Los fotones de rayos X que escapan de la muestra tienen energías específicas asociadas a los elementos en la muestra: estos son los rayos X característicos que proporcionan la capacidad de análisis al SEM. Otros fotones no tienen relación con los elementos de la muestra y constituyen el espectro continuo. Ambas clases de rayos X se observan en los espectros obtenidos en SEM, como se muestra en la Fig. 2.6.

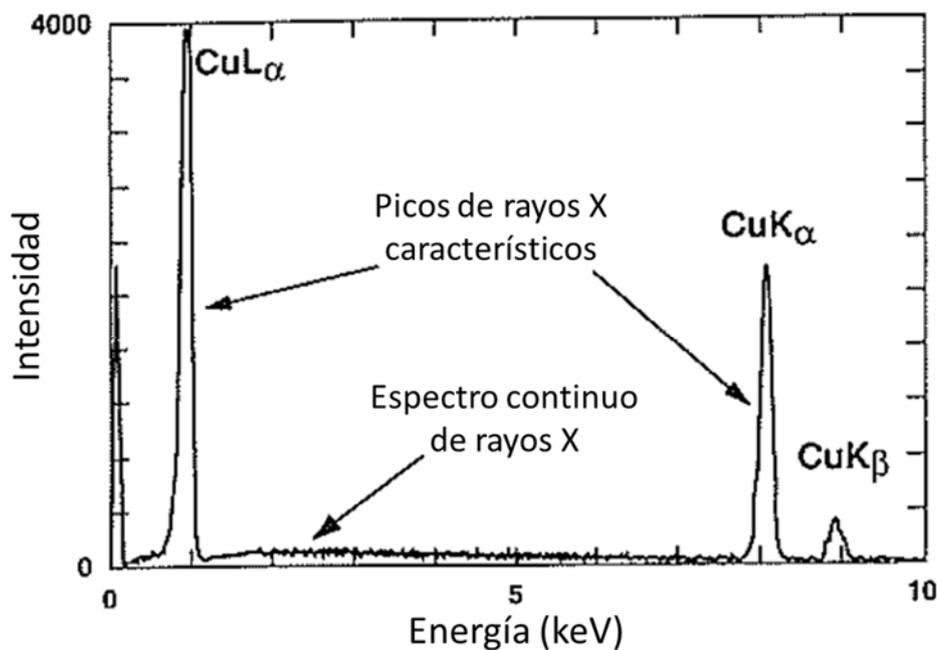


Fig. 2.6. Espectro de rayos X de una muestra de cobre, donde se indican los picos característicos K y L, y el espectro continuo obtenido por EDS mediante un detector de Si(Li) [Goldstein 2003].

2.2.2.2 Producción de rayos X característicos

Un haz de electrones puede interactuar con los electrones fuertemente ligados de la capa interior un átomo de la muestra, expulsando un electrón de la misma. El haz de electrones incidente abandona el átomo perdiendo al menos E_K , donde E_K es la energía de enlace del

electrón de la capa K. Como consecuencia, el átomo se encuentra en un estado excitado, con una vacancia en su capa interior. Este se relaja a su estado fundamental - el de más baja energía - a través de un conjunto limitado de transiciones permitidas de los electrones de las capas externas, para ocupar la vacancia en la capa interior.

Como las energías de los electrones de cada capa están bien definidas con valores que son característicos para cada elemento, también lo son las diferencias de energía entre las mismas. Por lo tanto, cuando el exceso de energía del átomo se libera a través de un fotón, este es de una energía claramente definida.

El proceso descrito anteriormente se ilustra en la Fig. 2.7. La creación de rayos X de la serie K se lleva a cabo llenando la vacancia en la capa más interna - la capa K - con una transición electrónica desde la capa L. Por lo tanto, la energía de los rayos X $K\alpha$ producidos es igual a la diferencia de energía entre la capa K y la capa L. Cabe destacar que la situación real es más compleja, debido a que las capas L y M están divididas en subniveles.

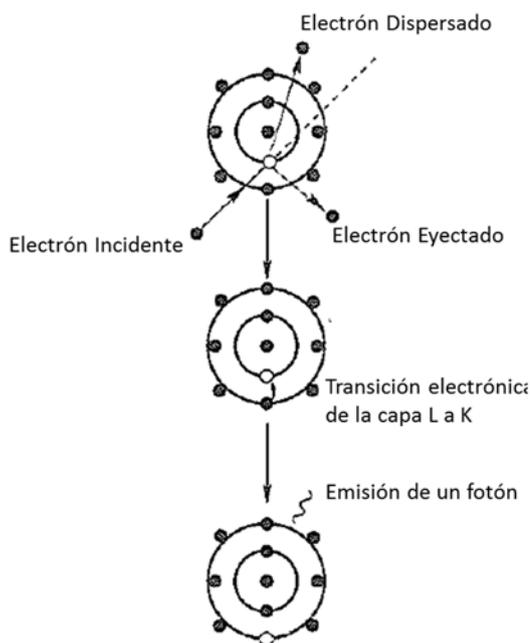


Fig. 2.7. Ionización de la capa interna de un átomo y su posterior des-excitación por transición electrónica. El electrón incidente es dispersado elásticamente. La dirección no dispersada del electrón incidente se muestra con línea de puntos. La diferencia de energía de la transición electrónica se expresa por la emisión de un fotón de rayos X característico [Goldstein 2003].

2.2.2.3 Espectroscopia por energía dispersiva de rayos X

El principio de funcionamiento de un espectrómetro por energía dispersiva de rayos X (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS) se ilustra en la Fig. 2.8.

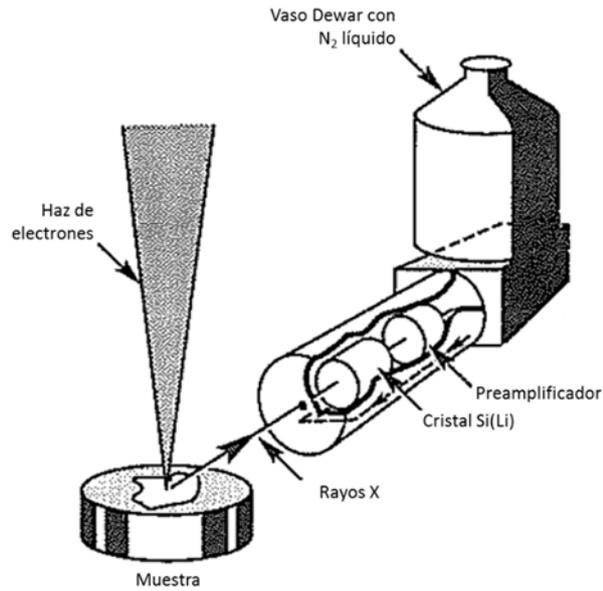


Fig. 2.8. Esquema donde se indican los componentes de un EDS [Goldstein 2003].

Los fotones de rayos X de la muestra pasan a través de una ventana delgada, que separa la cámara donde se encuentra la muestra del detector de los fotones de rayos X. En general, este detector consta de un diodo PIN - cuyo semiconductor intrínseco es un cristal de Si(Li) - polarizado inversamente y refrigerado con nitrógeno líquido (Fig. 2.9).

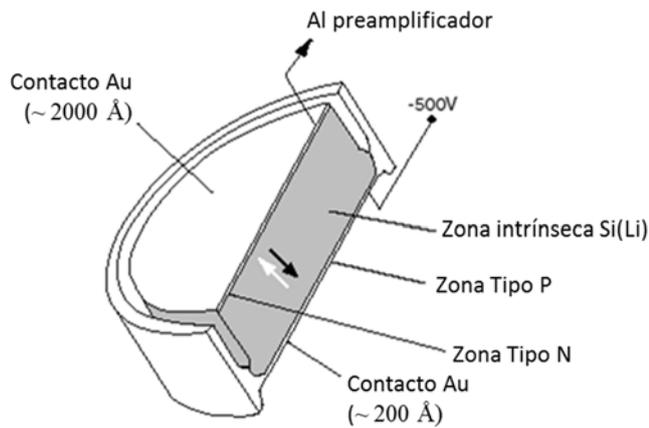


Fig. 2.9. Detalle de un detector Si(Li) de un EDS. La flecha blanca indica la dirección de los electrones, mientras que la negra la de los huecos, para la polarización inversa indicada.

La absorción de cada fotón individual de rayos X produce la expulsión de un fotoelectrón, el cual entrega la mayor parte de su energía a la formación de pares de electrón-

hueco. Estos son barridos por la polarización aplicada para formar un pulso de carga, que luego es convertido en un pulso de voltaje mediante un preamplificador. Finalmente, la señal es nuevamente amplificada, teniendo como resultado un histograma de intensidades de tensión. Por lo tanto, la clave del funcionamiento de un EDS es la proporcionalidad entre cada pulso de voltaje y la energía del fotón de rayos X entrante en el detector.

Una vez alcanzado esto último, como la energía de los rayos X característicos está directamente relacionada con la diferencia de energías entre las capas atómicas - y por consiguiente con la estructura atómica del elemento del que fueron emitidos, el EDS nos permite medir la composición de cada elemento de la muestra.

2.2.2.4 Espectroscopia dispersiva de rayos X por longitud de onda

Las tres áreas donde los sistemas EDS no se desempeñan satisfactoriamente son las siguientes [Goodhew 1988]:

- Detección de los elementos livianos.
- Separación entre picos.
- Relación entre los picos y el fondo.

Estas son áreas de oportunidad de la otra técnica utilizada para la detección de rayos X en SEM: la espectroscopia dispersiva de rayos X por longitud de onda (Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy, WDS).

El principio de funcionamiento del WDS es que los rayos X provenientes de la muestra se filtran de manera tal de que sólo aquellos con una longitud de onda determinada - normalmente la longitud de onda característica del elemento de interés - se les permite incidir sobre el detector. Este filtrado se consigue mediante un cristal analizador que hace uso de la difracción para separar los rayos X en función de su longitud de onda. Una disposición típica para un WDS se ilustra en la Fig. 2.10.

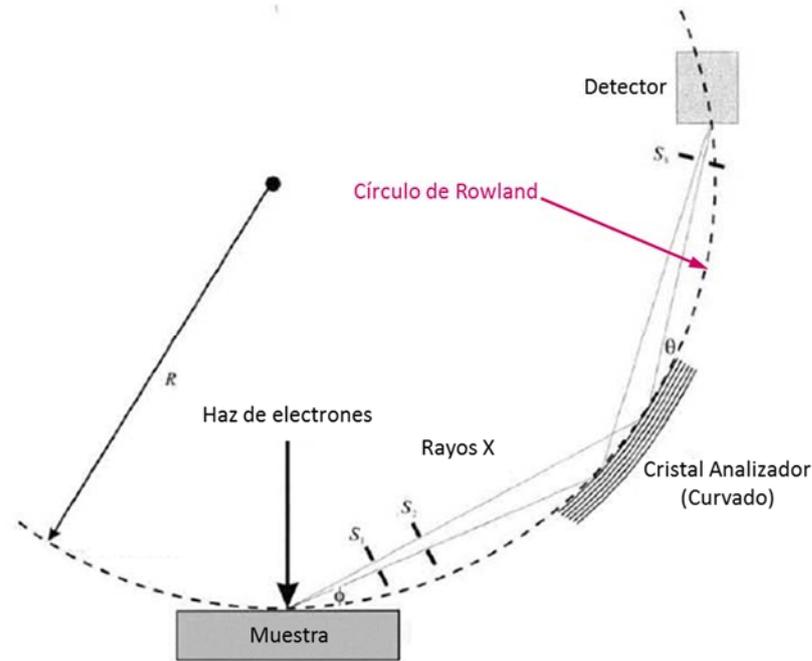


Fig. 2.10. Esquema de un WDS. Los rayos X emitidos desde la muestra son colimados por dos rendijas (S_1 y S_2), difractados por el cristal analizador, y luego concentrados en el detector.

Para maximizar la eficiencia del equipo, el cristal y el detector deben encontrarse sobre el círculo de Rowland, de radio R [Goodhew 1988].

Los rayos X que escapan de la muestra con un dado ángulo - el ángulo de salida ϕ - inciden sobre el cristal analizador, con un espaciado interatómico d . Si el ángulo entre los rayos X incidentes y los planos cristalográficos es θ , los únicos que serán difractados por el cristal, y por consiguiente que llegaran al detector, serán aquellos que obedezcan la ley de Bragg [Klug 1954]. La longitud de onda de los rayos X difractados es por lo tanto:

$$\lambda = \frac{2d \sin \theta}{n} \quad (2.3)$$

Si el espectrómetro es utilizado para detectar, por ejemplo $\text{Fe K}\alpha$, entonces la longitud de onda característica - 0.19 nm [Bearden 1967] - se sustituye en (2.3), obteniéndose el valor apropiado de θ para un dado cristal analizador. Si el espectrómetro se establece en este ángulo, entonces sólo aquellos rayos X característicos $\text{Fe K}\alpha$ alcanzaran el detector y serán contados. El detector ya no tiene que discriminar entre rayos X de diferentes energías - sólo es suficiente que cuente los rayos X que lo alcanzan. Por lo tanto, se utiliza un detector mucho más simple que los utilizados en EDS, que consta de un contador proporcional de gas.

Una de las desventajas de esta técnica es que los rayos X deben ser razonablemente colimados antes de alcanzar el cristal, por lo que conjuntos de ranuras (S1 y S2 en la Fig. 2.10) son generalmente utilizados. Con el fin de que el mayor número posible de los rayos X que escapan del cristal alcancen el detector se selecciona la geometría del espectrómetro de manera que, como se muestra en la Fig. 2.10, todos los caminos posibles de los rayos X son concentrados sobre el detector.

Con el fin de lograr esto último, la muestra, el cristal y el detector deben estar sobre el círculo de radio R , que se conoce como el círculo de Rowland y que se muestra con línea de puntos en la Fig. 2.10. A su vez, el cristal analizador debe ser curvo, siendo el más común los del tipo Johan, con un radio de curvatura de $2R$. Estos requisitos imponen restricciones varias sobre el sistema de análisis:

- El espectrómetro es necesariamente grande.
- Su mecanismo es complejo, ya que tiene que ser capaz de variar θ mientras mantiene tanto el cristal como el detector sobre el círculo de Rowland.
- Se requiere de ingeniería de precisión, ya que, con el fin de poder discriminar entre líneas muy cercanas, el ángulo θ se debe formar con gran precisión.
- La posición de la muestra es absolutamente crítica, ya que si se encuentra fuera del círculo de Rowland por tan poco como unos pocos μm , el número de rayos X que alcanza el espectrómetro se reducirá fuertemente.

Estas restricciones hacen que el diseño del espectrómetro sea complejo y costoso. Sus mecanismos permiten que el ángulo θ sólo pueda variarse en un rango limitado, y por consiguiente para poder cubrir todo el espectro de rayos X es necesario disponer de una gama de cristales, normalmente cuatro, con diferentes espaciamientos de red.

En la Fig. 2.11 se puede observar la disposición general del espectrómetro WDS comercial CAMECA SX 100. En la misma podemos observar la posición relativa de la muestra, el cristal analizador y el detector, en conjunto con el círculo de Rowland y el ángulo θ .

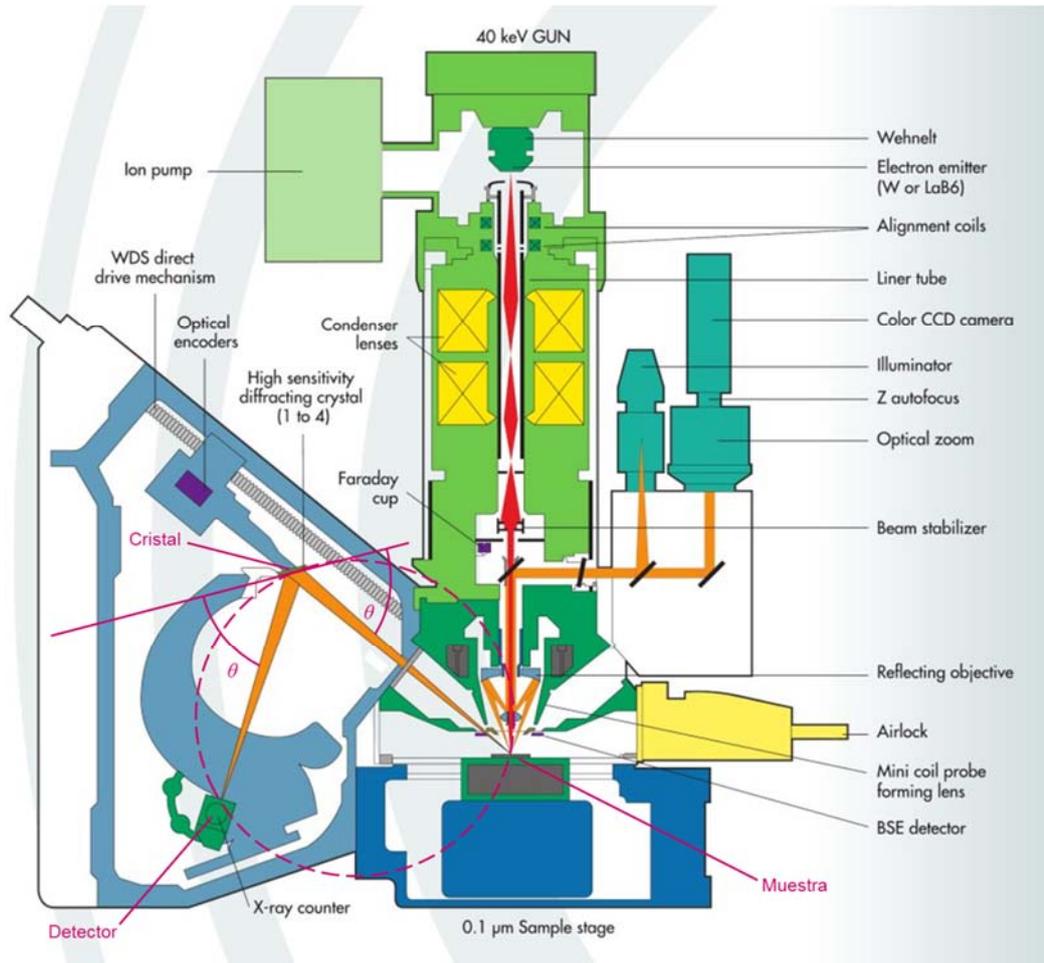


Fig. 2.11. Diagrama del sistema WDS CAMACA SX 100. Se destaca la muestra, el cristal analizador y el detector. También se indica el ángulo θ formado entre el cristal analizador y los rayos X, tanto incidentes como difractados. Finalmente, en línea de trazos, se indica el círculo de Rowland.

2.2.3 Difracción de electrones retrodispersados

2.2.3.1 Aspectos básicos

2.2.3.1.1 Introducción

La difracción de electrones retrodispersados (Electron Backscatter Diffraction, EBSD) es una técnica de caracterización que, acoplada a un SEM, permite obtener la orientación individual de cada grano, la textura a nivel local, relaciones de orientación punto a punto, y la identificación de fases en las superficies de policristales. La técnica ha experimentado una rápida aceptación en

el ámbito de la metalurgia, y de la ciencia de materiales en general [Schwartz 2010], debido a la amplia disponibilidad de SEM y por el acceso a información adicional sobre la microestructura en una escala micrométrica, e incluso, submicrométrica.

Esta técnica se ha convertido en una alternativa a las figuras de polos por difracción de rayos X en el análisis cuantitativo de la textura de materiales, debido a su alta resolución espacial y a su capacidad para representar la textura visualmente y cuantitativamente por medio de mapas de orientación.

La aplicación de EBSD en la actualidad se limita a materiales cuyo tamaño de grano se encuentra por encima de las decenas de nanómetros de diámetro, y la zona a caracterizar puede extenderse hasta solo algunos milímetros cuadrados. En lo que respecta a las características de las muestras, las deformaciones superficiales no deben ser excesivas, la superficie debe ser razonablemente plana y deben ser compatibles con los requisitos generales en SEM.

2.2.3.1.2 Generación e interpretación de patrones obtenidos por EBSD

La primera observación de un patrón de difracción de electrones retrodispersados se reportó en 1928 por Nishikawa y Kikuchi, en el mismo trabajo donde se discutieron los patrones de difracción obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy, TEM) [Kikuchi 1928]. Los investigadores colocaron una película fotográfica para capturar el patrón en transmisión, y luego colocaron otra película fotográfica frente a la muestra para de obtener una imagen de los electrones retrodispersados. De ahora en más, a estos patrones se los denominará patrones de Kikuchi, tanto en transmisión como en retrodispersión.

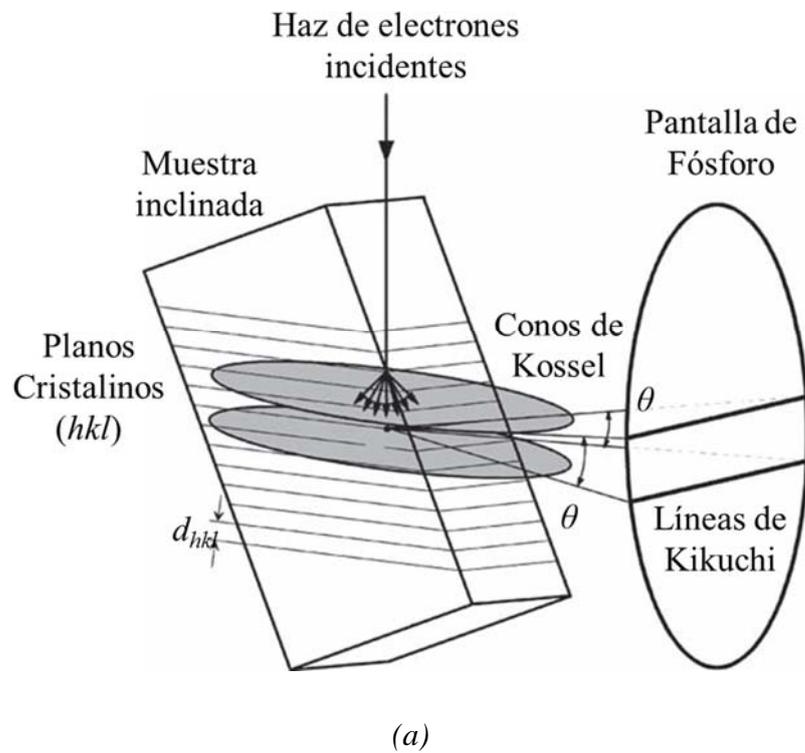
Los patrones de Kikuchi se forman por difracción de electrones difusamente dispersados. Las principales características de su geometría se pueden deducir de un mecanismo elástico simplificado, aunque es necesaria la teoría dinámica de dispersión inelástica difusa para su total comprensión.

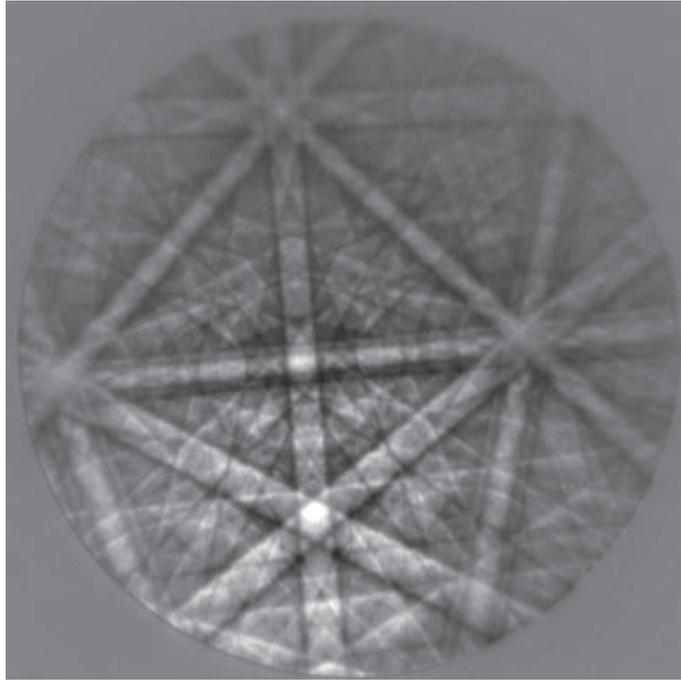
Cuando un haz de electrones penetra en un sólido cristalino - en este caso la muestra a analizar, este es dispersado en todas las direcciones. Esto significa que siempre existen electrones que inciden con el ángulo de Bragg θ sobre cada conjunto de planos cristalinos.

La Fig. 2.12 muestra un haz de electrones incidentes, los cuales son retrodispersados por los átomos de la superficie de la muestra, que es el caso para EBSD en SEM. La muestra se

inclina normalmente 70° para permitir que más electrones se difracten. En la figura sólo se muestra la situación de un solo conjunto de planos cristalinos.

Como se está produciendo la difracción de electrones con un ángulo θ en todas las direcciones, el lugar geométrico de la radiación difractada es la superficie de un cono que se extiende alrededor de la normal de los planos atómicos que difractan con medio ángulo de vértice $90^\circ - \theta$. Se puede considerar que la fuente de dispersión de electrones se encuentra entre los planos cristalinos, y por lo tanto dos conos de radiación - conocidos como conos de Kossel - son el resultado de cada familia de planos.





(b)

Fig. 2.12. *Formación de patrones de Kikuchi retrodispersados por EBSD en SEM. (a) Origen de las líneas de Kikuchi por dispersión inelástica de los electrones, por difracción de Bragg en los planos cristalinos (hkl). (b) Patrón de EBSD de cobre (tensión de aceleración 15 kV).*

De los valores típicos tanto de la longitud de onda de los electrones como del espaciado interplanar de la red cristalina, el ángulo θ tiene un valor del orden de $\sim 0.5^\circ$ [Engler 2009]. Por lo tanto, el ángulo de vértice de los conos de Kossel es muy próximo a 180° , es decir, los conos se transforman prácticamente en planos. Si algún tipo de medio de grabación - ej.: pantalla de fósforo conectada a una cámara - se posiciona para interceptar los conos de difracción, se obtiene como resultado un par de secciones cónicas paralelas, que en general parecen líneas paralelas. Estas son las líneas de Kikuchi, y que se pueden ver que su separación es una distancia angular de 2θ , que a su vez es proporcional al espaciado interplanar.

El patrón de Kikuchi consiste de pares de líneas paralelas, donde cada par, o banda, tiene un ancho específico y se corresponde un plano cristalográfico determinado. La intersección de las bandas se corresponde con un polo, y los principales polos son reconocidos por la intersección de varias bandas. Por lo tanto, los patrones de Kikuchi contienen todas las relaciones angulares de un cristal, lo que los hace particularmente útiles para la determinación de la orientación cristalográfica.

2.2.3.1.3 Los componentes de un sistema de EBSD

Un sistema de EBSD consta de tres partes principales: el SEM, el dispositivo de adquisición de patrones y el programa de reconocimiento de patrones (Fig. 2.13).

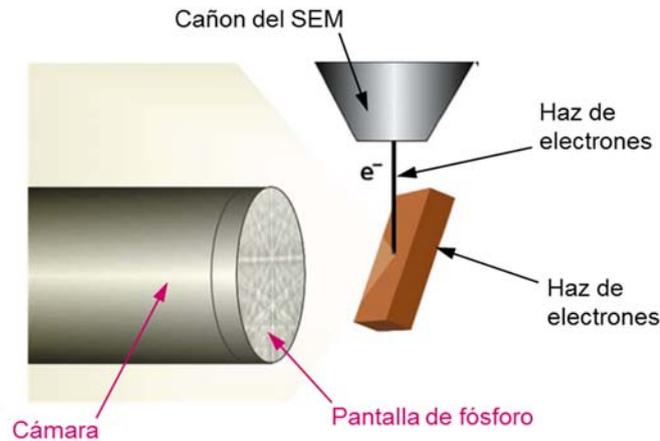


Fig. 2.13. Esquema de la geometría típica de un sistema de EBSD, donde se indica el cañón del SEM, el haz de electrones, la muestra inclinada, la pantalla de fósforo y la cámara.

Los patrones obtenidos mediante EBSD - es decir, los patrones de Kikuchi de retrodispersión - son comúnmente proyectados sobre una pantalla de fósforo transparente (de aproximadamente 5 cm de diámetro), que está a unos 2 cm de distancia de la muestra. La pantalla está colocada en paralelo respecto al haz de electrones y el eje de inclinación de la muestra, y los patrones son capturados mediante una cámara de alta sensibilidad.

2.2.3.1.4 Resolución espacial

Una alta resolución espacial es requerida para la correcta caracterización por EBSD para el estudio de microestructuras de grano fino, fuertemente deformadas, procesos de recristalización y materiales nanoestructurados.

A pesar de estar acoplado a un SEM, la resolución inherente en EBSD no es gobernada por el diámetro del haz en su punto de impacto con la superficie - de ahora en más el spot size, sino por el volumen de excitación, es decir, la fracción del volumen de interacción de los electrones incidentes en la muestra de donde provienen los electrones retrodispersados. La zona sombreado en la Fig. 2.14 indica esta fracción de volumen.

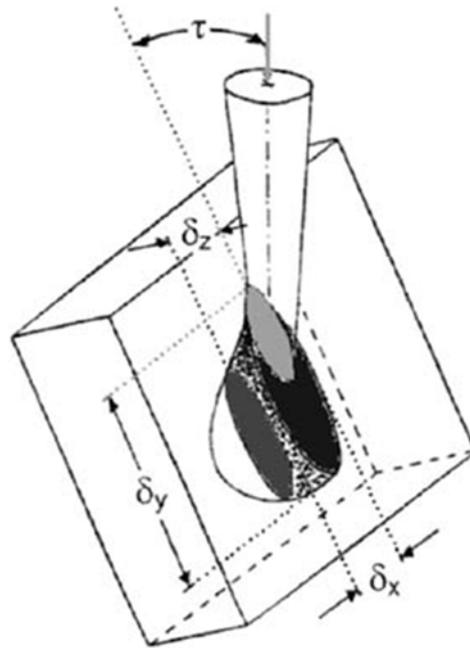


Fig. 2.14. *Volumen de interacción, volumen de excitación y las resoluciones espaciales δ , en una muestra para EBSD en SEM. El ángulo τ es, en general, igual a 20° .*

2.2.3.1.5 Especificaciones típicas para EBSD en SEM

Se requiere un haz de alta corriente, con un spot size de entre $0.02 \mu\text{m}$ a $0.5 \mu\text{m}$, a una distancia de trabajo mediana (ej.: 12 mm) para dar lugar tanto al detector del EBSD como a detectores adicionales, y tensiones de aceleración de entre 10 y 30 kV . Otro requisito esencial es la estabilidad de la corriente del haz durante varias horas.

Los equipos SEM de emisión de campo (Field Emisión Gun SEM, FEG SEM) permiten a altas corrientes, de varias decenas de nA en un spot size de unos pocos nm . Por el contrario, la corriente en el haz cae drásticamente al reducir el tamaño del spot size en emisores termoiónicos. Por lo tanto, los FEG SEM son la primera opción para la caracterización por EBSD.

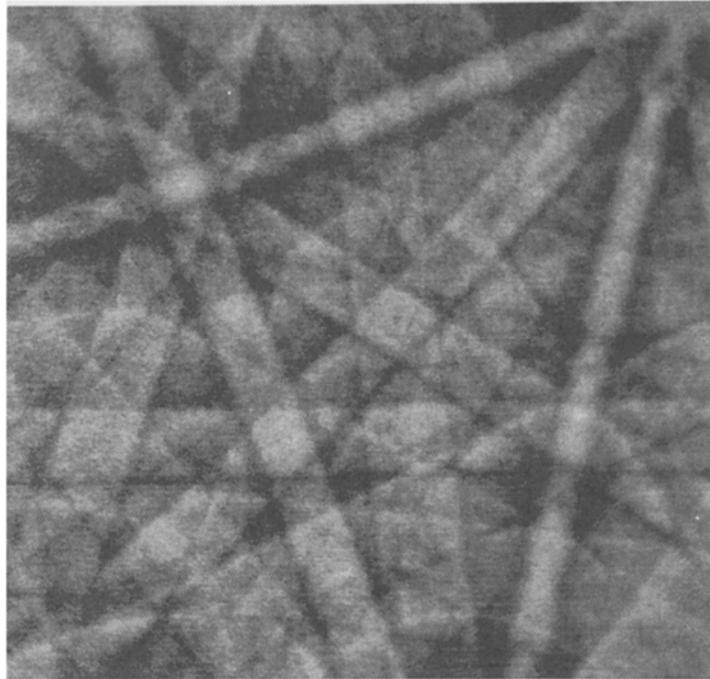
2.2.3.1.6 Indexación

Las bandas así localizadas se clasifican de acuerdo a sus intensidades y anchos. La indexación se basa en la comparación de los ángulos interplanares (que se corresponden a los ángulos entre las bandas de Kikuchi) y espaciamentos interplanares (que están representados por

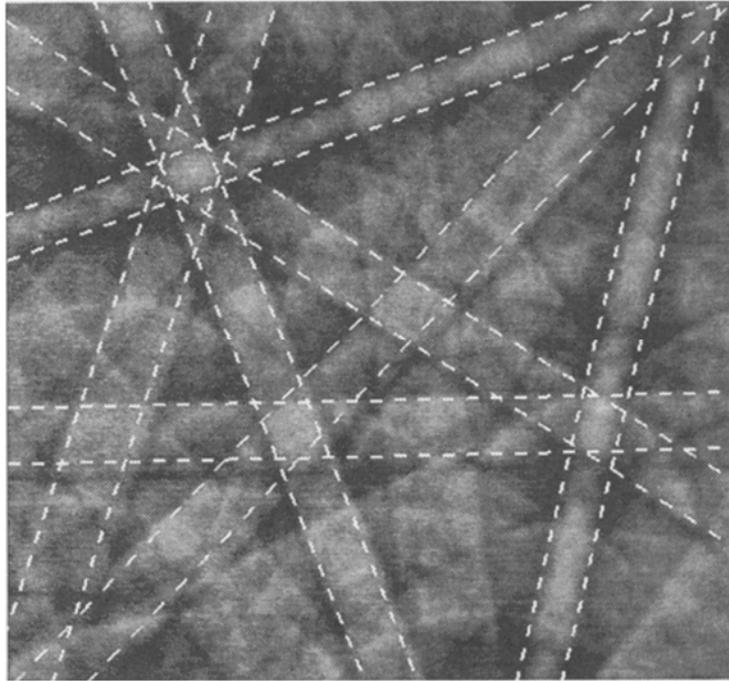
el ancho de las bandas) medidos con los valores teóricos en una tabla de búsqueda calculada previamente para la estructura cristalina que se está analizando.

Típicamente, las bandas más intensas son seleccionadas para la rutina de indexación. La consideración de las principales familias de planos $\{hkl\}$ suele ser suficiente para resolver un patrón de Kikuchi de retrodispersión para redes cristalinas de alta simetría como la cúbica.

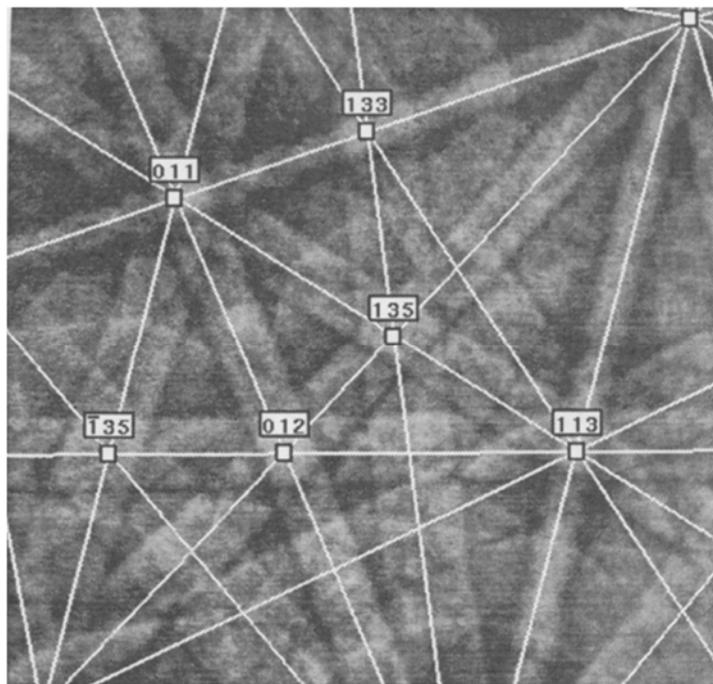
Finalmente las direcciones de referencia de la muestra son también indexadas, permitiendo la obtención de la orientación cristalográfica del grano respecto de la misma, la cual se expresa de manera conveniente. Un ejemplo de este proceso se ilustra en la Fig. 2.15.



(a)



(b)



(c)

Fig. 2.15. *Proceso de indexación de un patrón de Kikuchi de retrodispersión. (a) Patrón de Kikuchi de retrodispersión obtenido de la medición; (b) Selección de las principales bandas del patrón; (c) Indexación de los principales planos cristalinos [Adams 1993].*

2.2.3.1.7 Índices

A continuación se definirán dos índices muy utilizados para determinar la calidad de los datos adquiridos:

- El número máximo de bandas indexado frente al número de bandas que se han considerado para la indexación de un patrón se puede utilizar como una medida de la probabilidad de que se ha encontrado una solución correcta. A esta medida se la denomina índice de confianza (Confidence Index, CI).
- Cuanto menos perfecto es el volumen de difracción del cristal, más difuso es el patrón de Kikuchi correspondiente. La falta de definición puede indicar una alta densidad de defectos puntuales o dislocaciones, bordes de grano, o deformación de la red cristalina, entre otros. Esta falta de definición se puede expresar mediante una magnitud conocida como calidad de imagen (Image Quality, IQ), que en general se determina con la nitidez de los bordes de las bandas. En muchos casos se realizan mapas de IQ - asignando a cada pixel un tono determinado de una escala de grises en función de su valor de IQ, correspondiendo los tonos más claros a los valores más altos y viceversa. De esta manera es posible obtener una imagen representativa de la microestructura, como se muestra en la Fig. 2.16.

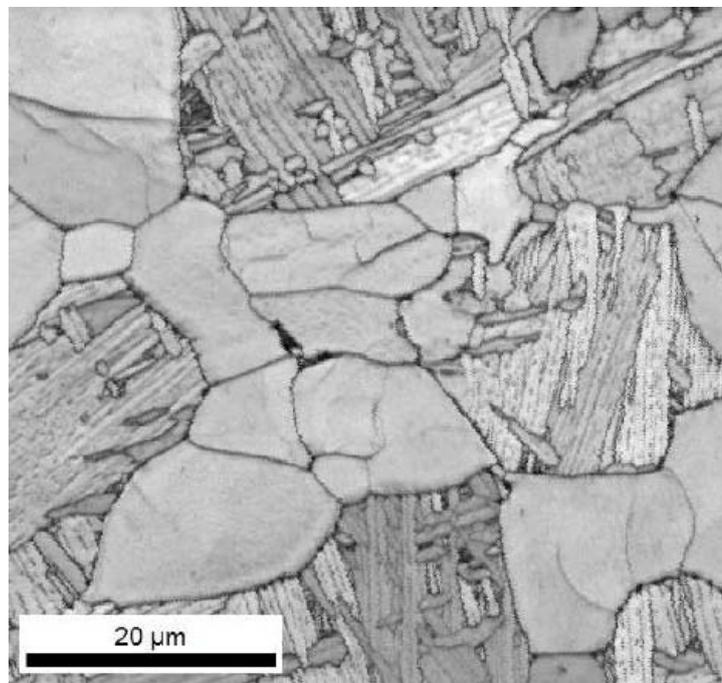


Fig. 2.16. Mapa de IQ. Se puede observar como mediante el mismo podemos revelar la microestructura del área analizada.

2.2.3.2 Descripción de las orientaciones cristalinas

2.2.3.2.1 Introducción

En la primera parte de esta sección se describió como a partir de los patrones de Kikuchi obtenidos mediante EBSD podemos encontrar la relación entre una orientación de referencia de la muestra y la orientación cristalográfica de un grano dado. Esta relación se suele expresar mediante figuras de polos inversa (Inverse Pole Figure, IPF). Sin embargo, su correcta interpretación no es trivial, por lo que se realizará una detallada descripción del problema, y de las ventajas de la utilización de las IPF.

2.2.3.2.2 Conceptos básicos

Por orientación cristalográfica se puede entender tanto a la de un cristal (o grano), que es tridimensional (3-D) y por lo tanto comprende tres variables independientes, o a un plano cristalográfico, que comprende dos variables independientes. Sin embargo, a menos que se especifique lo contrario, se entiende directamente por orientación a la orientación de un cristal dado.

Para especificar una orientación, es necesario establecer dos sistemas de coordenadas: uno relacionado con la muestra y el otro relacionado con el cristal.

Los ejes del sistema coordenado de la muestra son elegidos de acuerdo a su forma y/o direcciones destacables de la misma.

Por ejemplo, para una muestra proveniente un producto dado, tenemos direcciones definidas por la geometría de su procesamiento. Una de las más frecuentes son aquellas definidas para los productos laminados, y por lo tanto las direcciones asociadas con la forma externa son la dirección de laminado (Rolling Direction, RD), la dirección normal al plano de laminado (Normal Direction, ND), y la dirección transversal (Transversal Direction, TD).

El segundo sistema de coordenadas, el sistema de coordenadas del cristal, se especifica según las direcciones cristalinas del mismo.

Ambos sistemas se ejemplifican en la Fig. 2.17.

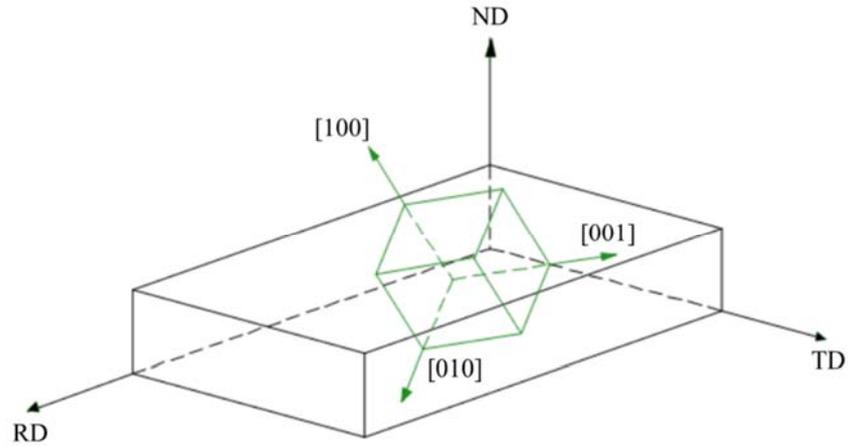


Fig. 2.17. Relación entre los ejes coordenados de la muestra ND, RD y TD para un producto laminado y el sistema de coordenadas del cristal (100, 010, 001), donde el cubo representa una celda unitaria de un cristal en la muestra.

Después de haber especificado los sistemas de coordenadas tanto de la muestra como del cristal, podemos definir una orientación como “la posición del sistema de coordenadas del cristal con respecto al sistema de coordenadas de la muestra”.

2.2.3.2.3 La esfera de referencia, la figura de polos y la figura de polos inversa

La dirección de cualquier vector 3-D en un cristal se puede describir como un punto sobre la esfera unidad que reside alrededor del cristal. Como ejemplo, en la Fig. 2.18 se muestra el plano (0001) de un cristal hexagonal. El punto de intersección de la normal a este plano con la esfera unidad, es decir, su polo, es una medida de la posición de este plano del cristal. Si la esfera unidad se fija a un marco externo, la posición del polo también proporciona información sobre la orientación cristalográfica del cristal con respecto a este marco, aunque el cristal tiene todavía un grado de libertad – rotación alrededor de este eje.

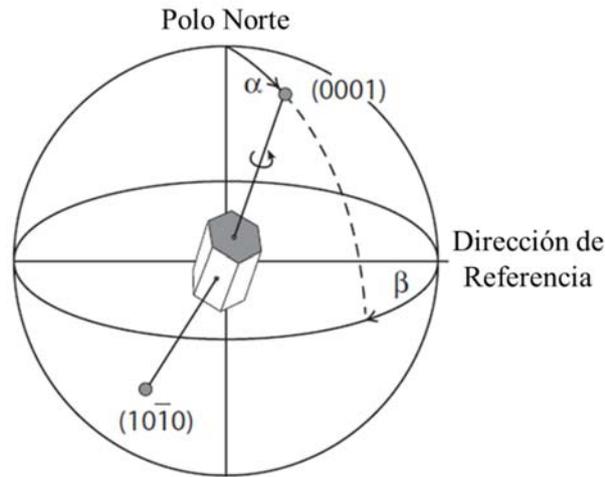


Fig. 2.18. Orientación del plano (0001) en un cristal hexagonal. La posición del polo (0001) en la esfera unidad con respecto a un marco de referencia externa se encuentra descrita por los dos ángulos α y β . Sin embargo, el cristal todavía puede girar alrededor del polo (0001). Para una única definición de la orientación del cristal más información es necesaria, como por ejemplo la posición del polo (10-10).

La representación de la información de las orientaciones en 3-D en la esfera unidad en un plano de dos dimensiones (2-D) requiere una proyección de la esfera sobre ese plano. En la cristalografía y la metalurgia, la más utilizada es la proyección estereográfica.

2.2.3.2.4 La Figura de polos

Los polos se proyectan desde la esfera unidad en la figura de polos de la siguiente manera.

La posición de un polo determinado sobre la esfera se define comúnmente en términos de dos ángulos: el ángulo α describe el acimut del polo, donde para $\alpha = 0^\circ$ es el polo norte de la esfera unidad, y el ángulo β caracteriza la rotación del polo alrededor del eje polar, a partir de una dirección de referencia especificada (Fig. 2.19). Para caracterizar la orientación cristalográfica del cristal, la disposición espacial de los polos correspondientes en términos de los ángulos α y β tiene que ser determinada con respecto a un marco de referencia externo, es decir, el sistema de coordenadas de la muestra. Por ejemplo, para productos planos, la dirección

normal al plano ND es generalmente elegida como polo norte de la esfera, de manera que $\alpha = 0^\circ$ para ND.

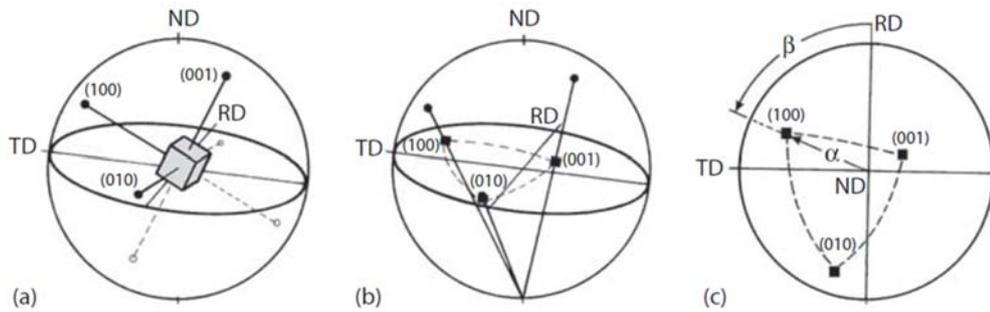


Fig. 2.19. Representación de los polos $\{100\}$ de un cristal cúbico mediante una proyección estereográfica. (a) El cristal en la esfera unidad; (b) La proyección de los polos $\{100\}$ sobre el plano ecuatorial; (c) Figura polar $\{100\}$ y definición de los ángulos α y β para el polo (100).

2.2.3.2.5 La Figura de polos inversa

En lugar de representar la orientación del cristal en el sistema de coordenadas de la muestra, es decir, mediante una figura de polos, se puede proyectar la orientación del sistema de coordenadas de la muestra sobre el sistema de coordenadas del cristal. Esta representación se llama figura de polos inversa (Inverse Pole Figure, IPF). Por lo tanto, el sistema de referencia de la IPF es el sistema de coordenadas del cristal, y la orientación es definida proyectando los ejes del sistema de coordenadas de la muestra: ND, RD y TD.

La principal ventaja de la utilización de las IPF en conjunto con las direcciones ND, RD y TD es siguiente: cada dirección se representa solamente con un punto en el sistema de coordenadas del cristal, a diferencia de una orientación cristalográfica, como vimos anteriormente.

De acuerdo con la simetría del cristal no es necesario mostrar toda la figura de polos, siendo suficiente mostrar el triángulo unidad (Fig. 2.20).

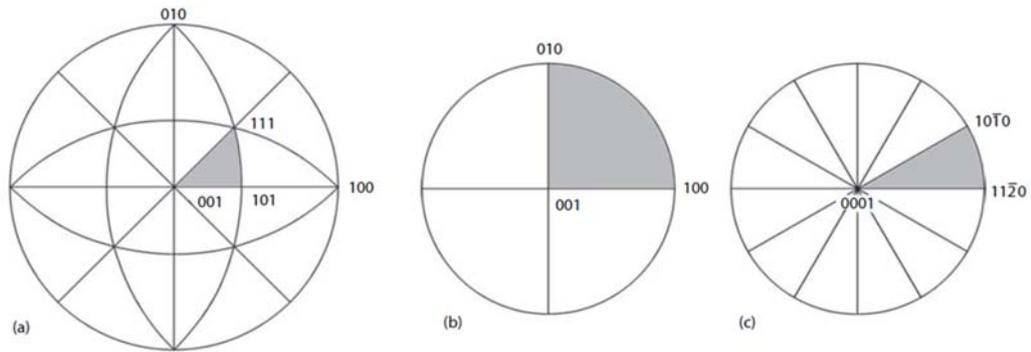


Fig. 2.20. Triángulos unidad en proyección estereográfica para simetría cristalina (a) cubica, (b) ortorrómbico, y (c) hexagonal.

2.2.3.2.6 La figura inversa de polos y el EBSD

Con lo anterior, es posible mapear una superficie de una muestra y a cada punto analizado se le puede asignar una posición en el IPF para ND, RD y TD.

Pero si además a cada punto del IPF se le asigna un color determinado, obtenemos un color para cada dirección en cada punto del mapa. Por lo tanto podemos construir tres mapas de colores de la superficie estudiada: el color de cada punto coincida con el color asignado en ese punto a ND, RD y TD, respectivamente. Y cada uno de estos mapas nos permite visualizar rápidamente la orientación de los ejes del sistema de coordenadas de la muestra respecto del sistema de coordenadas cristalino, para cada punto de la muestra, como es de práctica habitual y como se muestra en la Fig. 2.21.

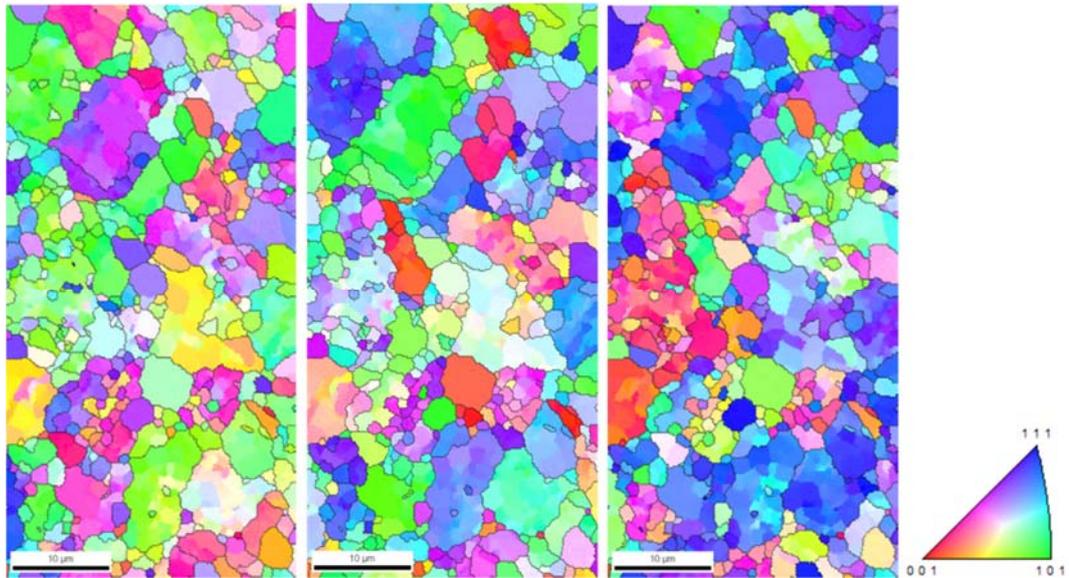


Fig. 2.21. ND, RD y TD IPF, con el correspondiente triángulo unidad. Como se puede observar, cada punto del triángulo unidad tiene asociado un color determinado, y el color de cada punto en cada mapa está representando la dirección respecto del sistema de coordenadas cristalino en ese punto. Además en negro se indican los bordes de grano.

2.2.3.3 EBSD y la clasificación de los bordes de grano

Es conveniente dividir los bordes de grano en aquellos cuya desorientación es mayor que un cierto ángulo - bordes de grano de alto ángulo (High Angle Grain Boundaries, HAGB), de aquellos cuya desorientación es menor que este ángulo - bordes de grano de bajo ángulo (Low Angle Grain Boundaries, LAGB). Este ángulo de transición entre LAGB y HAGB es de aproximadamente 15° . Como una primera aproximación podemos definir los LAGB como aquellos que pueden ser considerados compuestos por grupos de dislocaciones, y cuya estructura y propiedades varían en función de desorientación. Por el contrario, los HAGB son aquellos bordes de grano cuya estructura y propiedades no dependen generalmente de la desorientación [Rollett 2004].

2.2.3.3.1 Bordes de grano de bajo ángulo (LAGB)

Un LAGB puede ser representado por una serie de dislocaciones. El más simple es el borde de grano de inclinación simétrica, también conocido como tipo *tilt*, como se muestra Fig.

2.22, en la que las redes a ambos lados del mismo están relacionadas por una desorientación respecto de un eje que se encuentra en el plano del borde de grano. Este está formado por una pared de dislocaciones de borde.

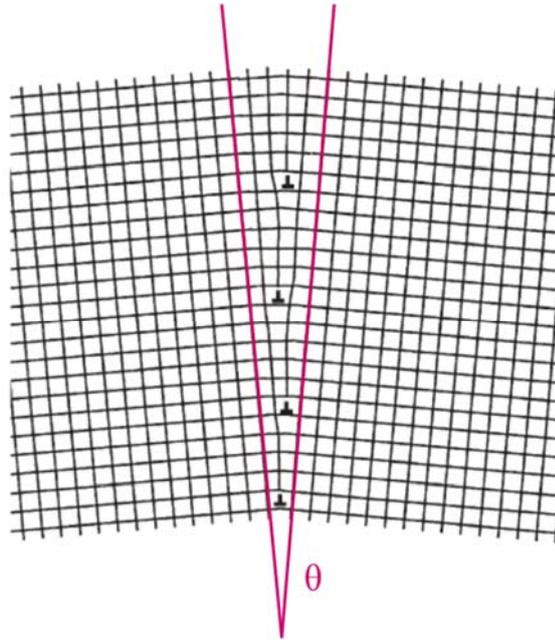


Fig. 2.22. Borde de grano de inclinación simétrica (tipo tilt). Se indica el ángulo de desorientación θ .

La energía de un borde de grano *tilt* aumenta a medida que aumenta θ . Como se muestra en la Fig. 2.23, este modelo ajusta bien con las mediciones experimentales para valores pequeños de θ , aunque no es razonable utilizar este modelo de dislocaciones para valores de θ mayores a $\sim 15^\circ$, ya que las dislocaciones se superponen y pierden su identidad, y por ende este modelo pasa a ser inapropiado.

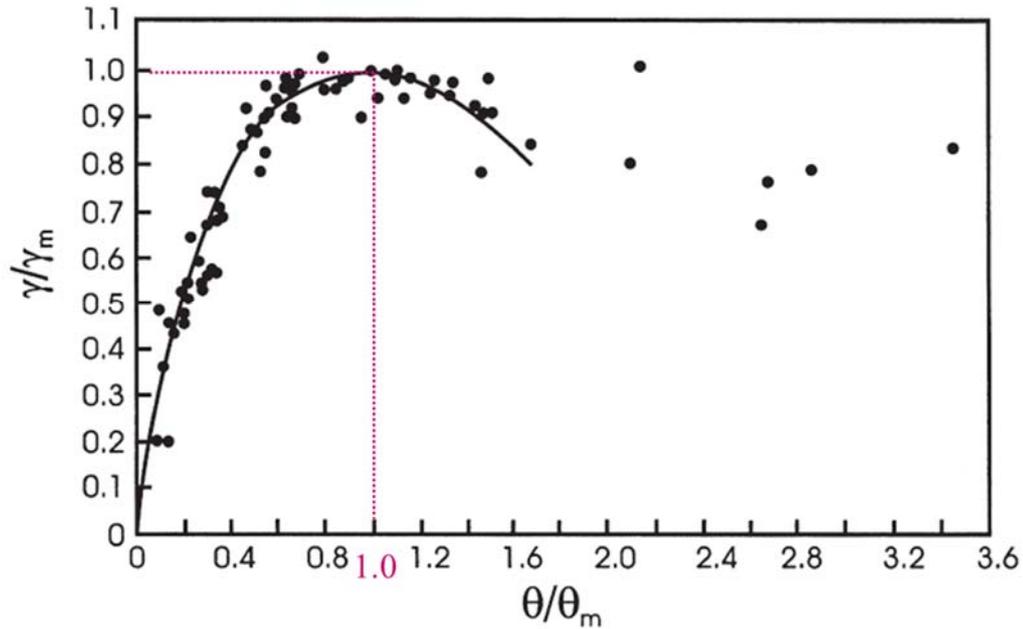


Fig. 2.23. Energía de bordes de grano tilt γ en función de θ . En trazo continuo se indican los valores calculados, mientras que los puntos indican valores medidos en distintos metales. Ambas variables se encuentran normalizadas: θ mediante θ_m : $\sim 15^\circ$, y γ mediante γ_m : $\gamma(\theta_m)$. Las líneas de puntos rojas indican los valores para cuando los valores normalizados alcanzan 1, es decir, el límite del modelo de dislocaciones.

2.2.3.3.2 Bordes de grano de alto ángulo (HAGB)

Aunque la estructura de los LAGB es razonablemente conocida, mucho menos se sabe acerca de la estructura de los HAGB. Aun así, actualmente se sabe que estos límites se componen de regiones de buen y de mal ajuste entre los dos granos. Pero fue el concepto de la red de sitios de coincidencia (Coincidence Site Lattice, CSL) uno de los principales avances en este campo.

2.2.3.3.3 Red de sitios de coincidencia (CSL)

Consideremos dos redes cristalinas que se interpenetran entre sí. Cuando una fracción finita de sitios de las redes de ambos cristales coincide, entonces podemos definir una CSL.

El recíproco de la relación de sitios de CSL a sitios de red cristalina se denota como Σ . Por ejemplo en la Fig. 2.24, se indica el caso para $\Sigma 7$.

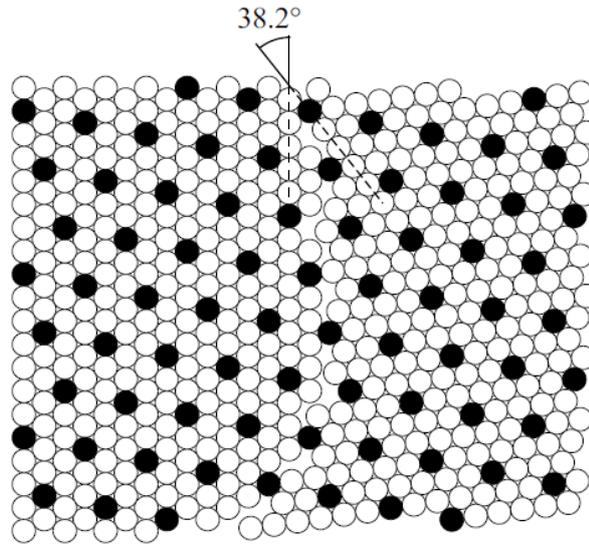
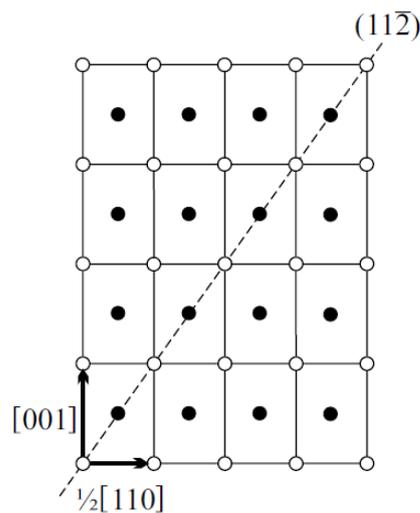


Fig. 2.24. Una CSL $\Sigma 7$ formada por dos cristales cúbicos centrados en las caras formando un ángulo de 38.2° alrededor de la dirección $[111]$. Los átomos marcados con negro indican sitios comunes a ambas redes.

En los casos donde no existe una simple relación de orientación entre los granos, Σ es grande, y en los bordes de grano que no tienen propiedades especiales, se los considera como bordes de grano aleatorios. Sin embargo, para ciertas relaciones de orientación para los que hay un buen ajuste entre los granos, Σ es pequeño y puede conferir propiedades especiales a los bordes de grano. Como ejemplo de esto último tenemos los *twins*, donde $\Sigma 3$ (Fig. 2.25).



(a)

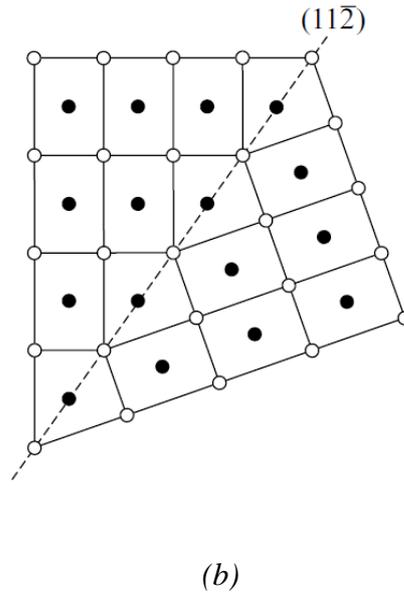


Fig. 2.25. Borde de grano twin ($\Sigma 3 - (111) <60^\circ>$). (a) Disposición atómica en un cristal cúbico centrado en las caras en el plano perpendicular a la dirección $[1-10]$; (b) Disposición atómica de dos cristales con un borde de grano twin en el plano $(11-2)$.

Una CSL es una relación geométrica, y cualquier desviación de dicha relación destruirá la CSL. Sin embargo, incluso en esta situación, la estructura de estos bordes de grano se puede mantener mediante la introducción de dislocaciones que puedan ajustar localmente las discrepancias con la relación geométrica exacta, de la misma manera que las dislocaciones lo hacen en los LAGB. Cuando una CSL se desvía de la relación exacta por un ángulo $\Delta\theta$, pero la estructura se mantiene por conjuntos de dislocaciones en los bordes de grano, puede poseer todavía las propiedades particulares de la CSL, y por lo tanto es útil definir $\Delta\theta$. Al igual que para los LAGB, el valor límite de $\Delta\theta$ se alcanza cuando las dislocaciones se solapan. El límite de esta desviación angular se toma a menudo utilizando el criterio Brandon [Brandon 1966]:

$$\Delta\theta \leq 15 \Sigma^{-1/2} \quad (2.4)$$

2.2.3.3.4 Representación de los bordes de Grano mediante EBSD

Con todo lo visto anteriormente, es usual representar tanto los LAGB como los HAGB.

En lo que respecta a los primeros, se encuentra el problema de definir el límite inferior de desorientación. Esto se debe a que el software que analiza la imagen adquirida, no puede

distinguir un borde de grano entre dos granos diferentes cuando su desorientación se encuentra por debajo de un ángulo determinado, como por ejemplo 2° para el software utilizado en este trabajo, EDAX OIM™. Además, se encuentra otro inconveniente: debido a las imperfecciones presentes en la superficie de la muestra a analizar, puede ser necesario incrementar el límite inferior de desorientación, hasta los 5° . En lo que respecta al límite superior de desorientación, se define en 15° como fue indicado anteriormente.

Para desorientaciones mayores a 15° nos encontramos con los HAGB, y en caso de que corresponda, se indican los diferentes bordes de grano que cumplan con una CSL Σ determinada.

Como ejemplo de todo lo anterior, en la Fig. 2.26 se observa una imagen obtenida por EBSD de un acero dúplex. Esta imagen es una imagen compuesta por:

- Mapa de fases: A cada pixel de la imagen se le asigna un color dependiendo del tipo de fase cristalográfica. En este caso, se le asigna verde a la ferrita (α -Fe), o azul a la austenita (γ -Fe).
- Clasificación de bordes de grano: En gris, LAGB, en negro HAGB y en rojo bordes de grano *twin* ($\Sigma 3 - (111) <60^\circ >$) en la austenita.

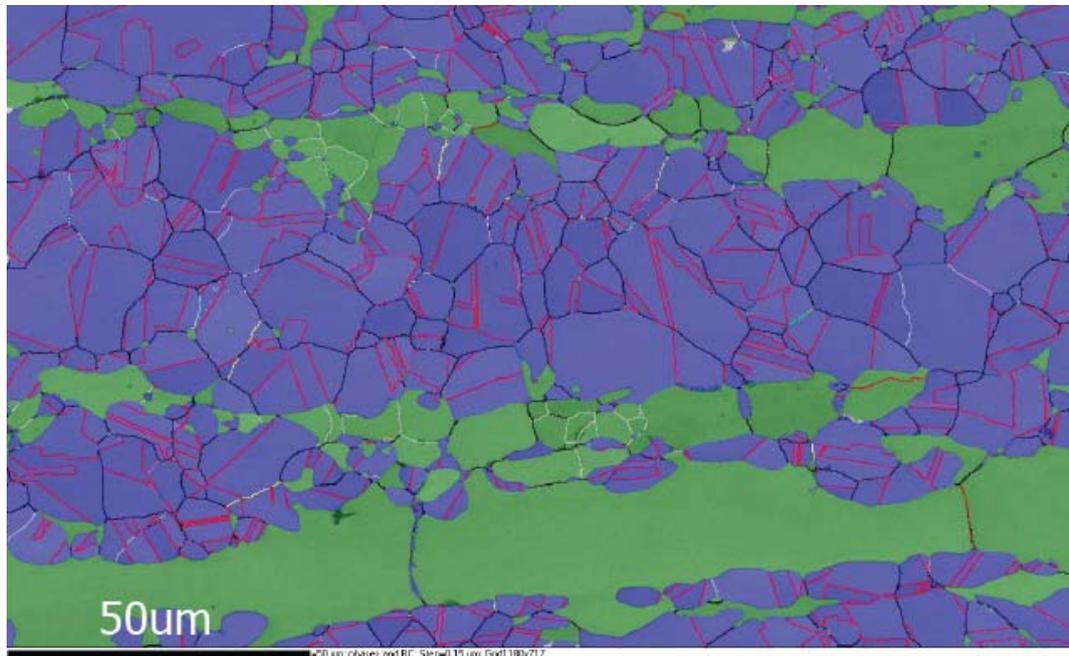


Fig. 2.26. Imagen mediante EBSD de un acero dúplex.

2.3 Técnicas de caracterización mecánicas

2.3.1 Ensayo de tracción

2.3.1.1 Introducción

La resistencia de un material puede medirse en términos de la tensión necesaria para producir una deformación dada, o la máxima tensión que el material puede soportar en un ensayo de tracción. Estas medidas de la resistencia se utilizan - de manera adecuada, mediante la introducción de factores de seguridad - para el diseño en ingeniería.

A su vez, es de suma importancia la ductilidad del material, que es la medida de cuanto puede ser deformado hasta su rotura. Si bien la ductilidad no suele ser incorporada directamente en el diseño, si es incluida en prácticamente todas las especificaciones de los materiales para ingeniería, principalmente para asegurar su calidad. Una ductilidad reducida en un ensayo de tracción en general está asociada a una reducida resistencia a la rotura bajo otras sollicitaciones distintas de la tensión uniaxial.

Por lo tanto, los resultados de los ensayos de tracción se utilizan tanto en la selección de materiales para ingeniería, como durante el desarrollo de nuevos materiales y/o procesos, de manera que diferentes materiales y/o procesos puedan ser comparados.

2.3.1.2 Aspectos generales del ensayo de tracción

2.3.1.2.1 Probetas para los ensayos de tracción

Consideremos una probeta típica de tracción, como la que se ilustra en la Fig. 2.27.

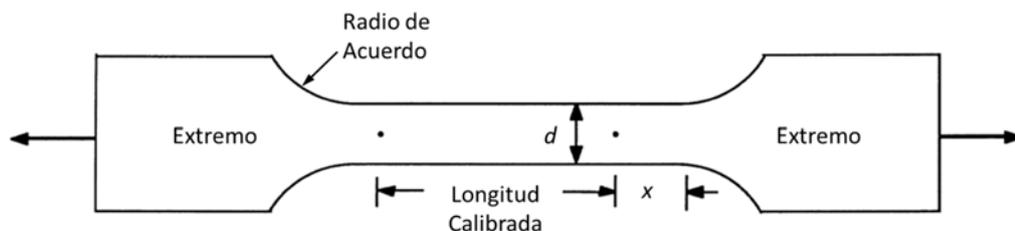


Fig. 2.27. Probeta de tracción típica, donde se destacan sus extremos, su longitud calibrada y los radios de acuerdo [Davis 2004].

La parte más importante de la probeta es la longitud calibrada. Esta se encuentra dentro de la sección reducida de la probeta, de manera de que la deformación y la rotura se localicen en esta zona. Para evitar que los extremos no limiten la deformación dentro la longitud calibrada, se debe cumplir que:

- La distancia x entre los extremos de la longitud calibrada y los radios de acuerdo.
- La relación entre la longitud calibrada y su ancho o diámetro d .

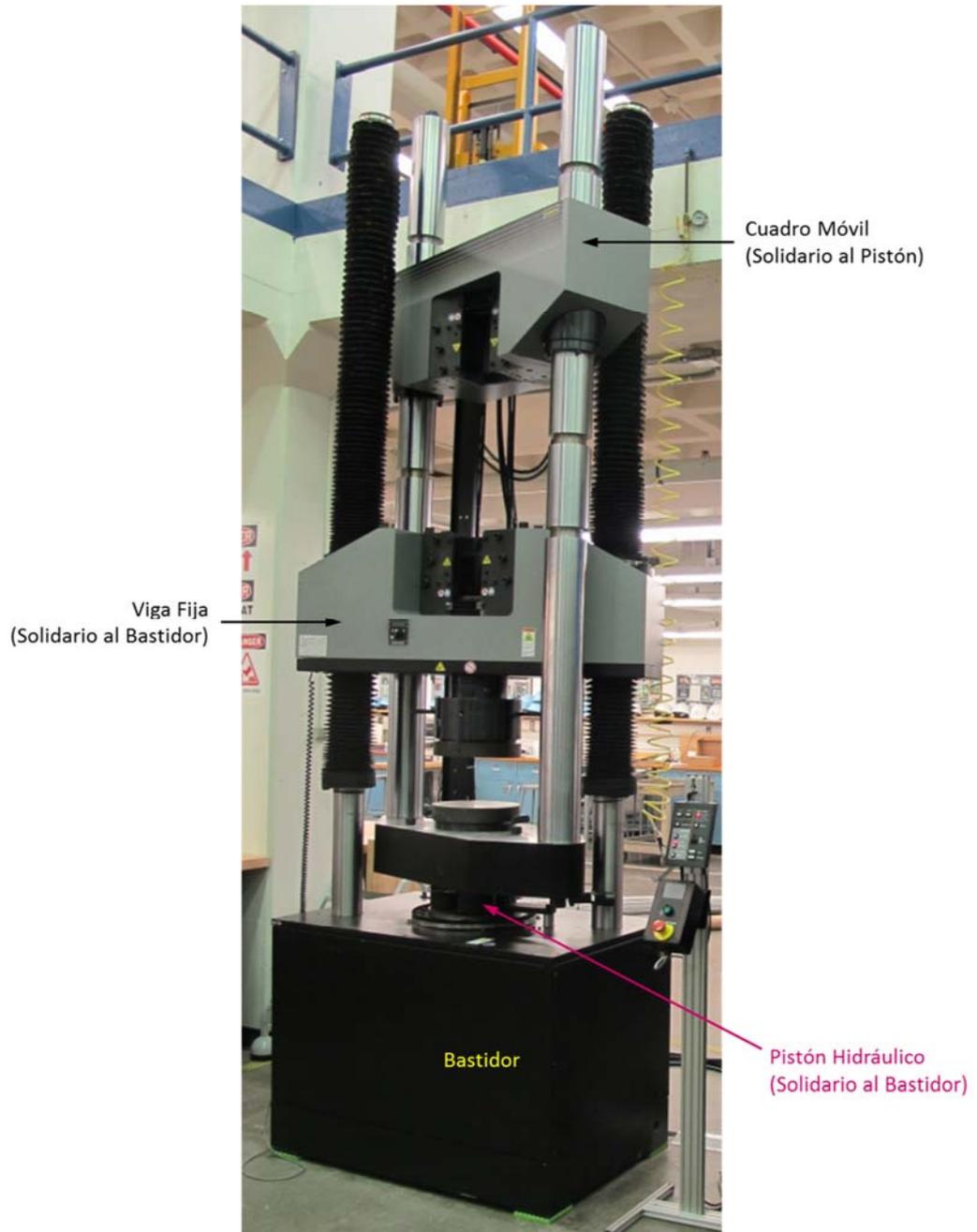
deben ser suficientemente grandes. Caso contrario, el tensor de tensiones en esta última zona será distinto al de tensión uniaxial.

2.3.1.2.2 Máquinas para los ensayos de tracción

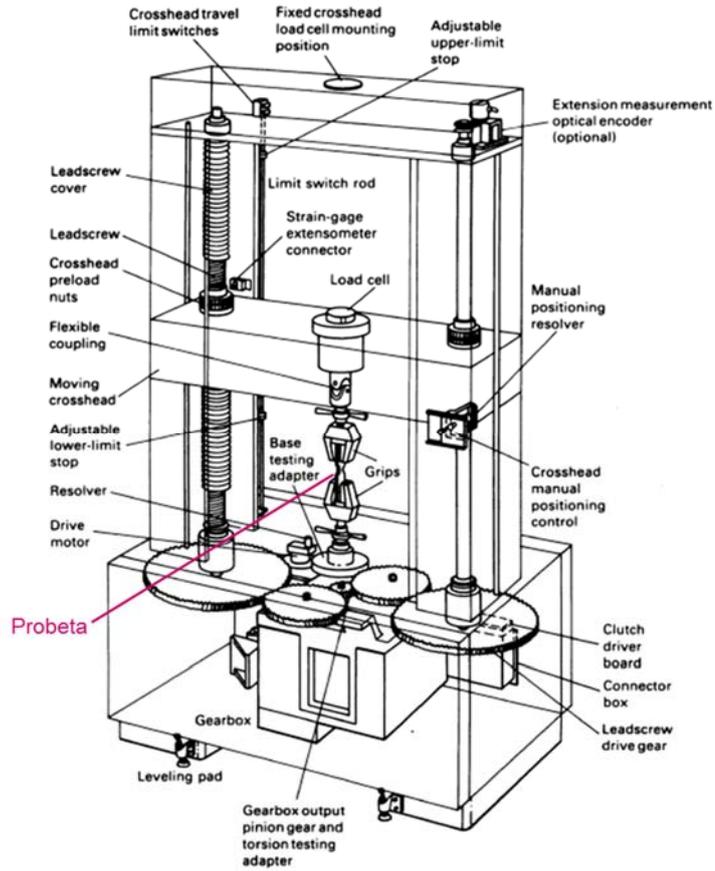
El tipo de máquina más común es la máquina universal, que puede ensayar probetas en tracción, compresión o flexión.

De acuerdo al método que se utiliza para aplicar la carga, las máquinas universales pueden ser hidráulicas o electromecánicas (Fig. 2.28).

2. Experimental



(a)



(b)

Fig. 2.28. Máquinas universales. (a) Hidráulica; (b) Electromecánica.

2.3.1.3 Datos obtenidos de los ensayos de tracción

Un ensayo de tracción consiste en montar la probeta en una máquina, para luego traccionarla. La fuerza con la que se tracciona la probeta se puede registrar en función de su alargamiento mediante la utilización de un extensómetro (Fig. 2.29).



Fig. 2.29. Extensómetro midiendo el alargamiento a la rotura en una probeta plana.

En la Fig. 2.30 (a) se muestra una típica curva para un material dúctil. Estas curvas fuerza vs alargamiento son de poco valor a menos que se normalicen respecto a las dimensiones de la probeta. A tal fin, se definen la tensión ingenieril σ y la deformación ingenieril e de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{F}{A_0} \\ e &= \frac{l - l_0}{l_0}\end{aligned}\tag{2.5}$$

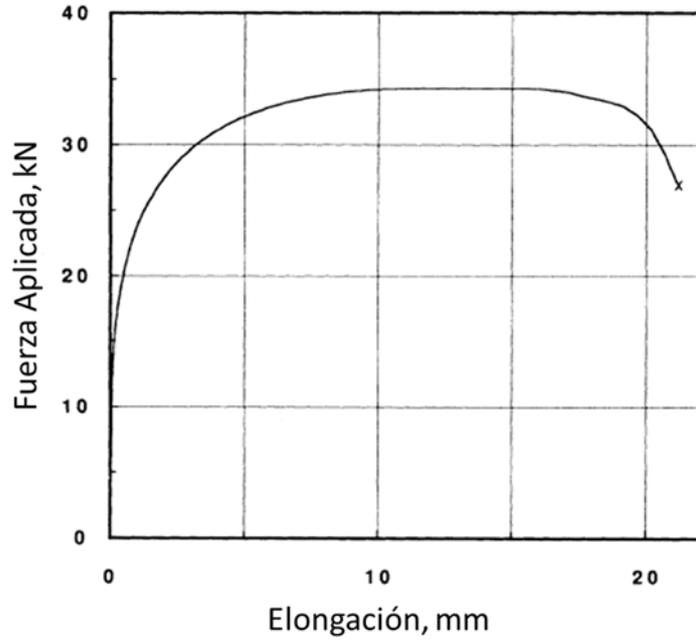
donde:

F : Fuerza de tracción aplicada sobre la probeta.

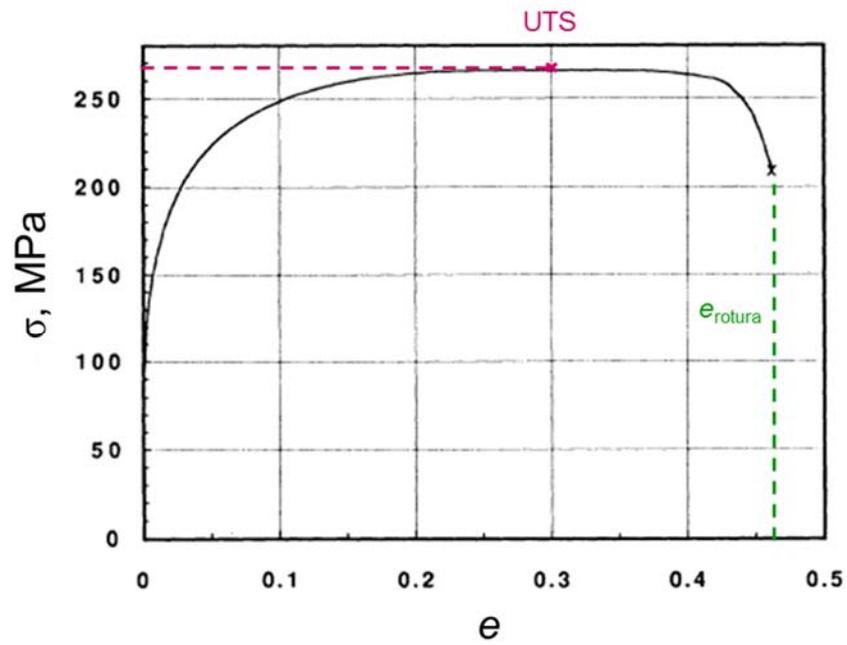
A_0 : Sección transversal inicial de la longitud calibrada.

l : Extensión de la longitud calibrada luego de aplicar la fuerza F .

l_0 : Extensión inicial de la longitud calibrada.



(a)



(b)

Fig. 2.30. Curvas obtenidas de un ensayo de tracción. (a) Fuerza aplicada vs alargamiento; (b) σ vs e . En rojo se indica la Resistencia a la tracción (Ultimate Tensile Strength, UTS) mientras que en verde se indica la elongación a la rotura e_{rotura} [Davis 2004].

Cuando los datos de fuerza aplicada *vs* alargamiento se convierten a σ *vs* e , se obtiene una curva prácticamente Fig. 2.30 (b). Sin embargo, de esta manera se logra que los datos obtenidos sean prácticamente independientes de las dimensiones de la probeta.

2.3.1.3.1 Datos extraídos de los ensayos de tracción para este trabajo

Como se describe en los Capítulos 4, 5 y 6, nos interesa conocer las propiedades mecánicas de las probetas obtenidas de las uniones TLPB, y como se encuentran relacionadas con las del metal base (BM) que se utiliza.

Al igual que en las especificaciones para las soldaduras por arco eléctrico (ej.: [API STANDARD 1104 2013]), con el ensayo de tracción se pretende determinar:

- La UTS a la que se produce la falla. El objetivo de este trabajo es que iguale o supere la UTS mínima especificada para el BM.
- La posición en la que se produce la falla: en la juntura o fuera de la misma.
- En forma complementaria, la e_{rotura} . Esto nos permite disponer de una primera aproximación de la ductilidad de la unión.

2.3.2 Ensayo de dureza

2.3.2.1 Introducción

La dureza se puede definir como la capacidad de un material para resistir la indentación cuando está en contacto con un indentador bajo carga. En general, un ensayo de dureza consiste en presionar un indentador - de geometría y propiedades mecánicas conocidas - contra el material a ensayar. La dureza del material se cuantifica utilizando una escala apropiada que relaciona directa o indirectamente la presión de contacto aplicada con la deformación provocada en el material ensayado. El indentador puede ser esférico (Dureza Brinell), piramidal (Dureza Vickers y Knoop) o cónico (Dureza Rockwell). En las durezas Brinell, Vickers y Knoop, la dureza se calcula como la carga aplicada sobre el indentador por unidad de área de la impronta, expresada en kilogramos por milímetro cuadrado (kgf/mm^2). En la dureza Rockwell, se mide la profundidad de la impronta a una carga prescrita, que convierte a un valor de dureza mediante una escala, adimensional, que es inversamente proporcional a dicha profundidad.

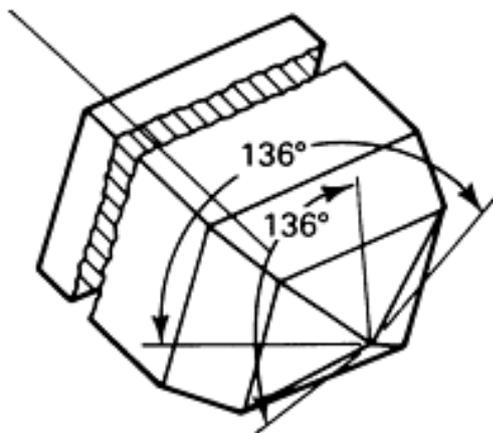
El ensayo de dureza es tal vez el método de caracterización mecánico más simple y menos costoso para un material dado, ya que no requiere una elaborada preparación de la muestra e implica la utilización de equipamiento cuyo costo no es excesivo, siendo el ensayo relativamente rápido.

Las investigaciones teóricas y empíricas han dado lugar al desarrollo de relaciones cuantitativas entre la dureza y otras propiedades mecánicas del material a ensayar, destacándose la relación existente entre la dureza y la resistencia a la tracción [ASTM A370 - 12a 2012].

2.3.2.2 Dureza Vickers

La dureza Vickers - que utiliza un indentador de diamante piramidal de base cuadrada, como se muestra en la Fig. 2.31 - se divide en dos tipos de ensayos de acuerdo con rango de fuerzas a aplicar [ASTM E384 - 11e1 2011]:

- Microindentación Vickers: de 1 a 1000 gf. Este es el ensayo de dureza utilizado en este trabajo.
- Macroindentación Vickers: de 1 a 120 kgf.



(a)

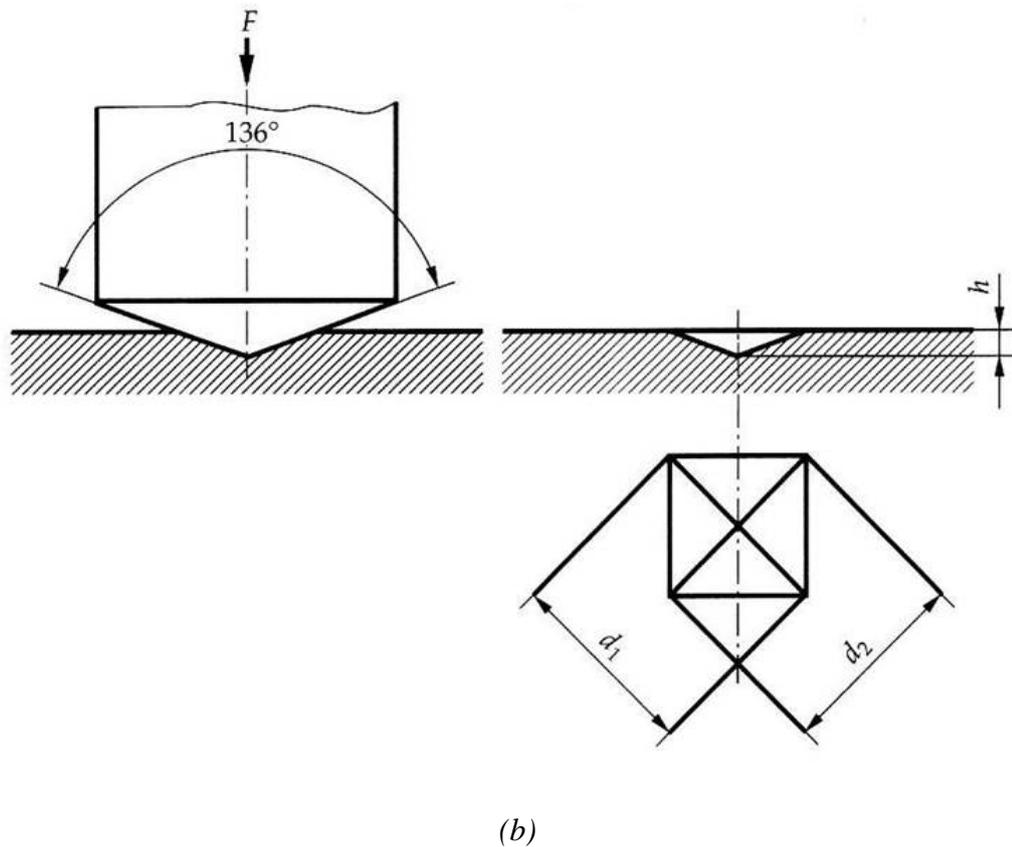


Fig. 2.31. Ensayo de dureza Vickers. (a) Detalla del indentador de diamante piramidal de base cuadrada; (b) Detalle de la impronta, indicando las diagonales a promediar.

En lo que respecta a la aplicación de la carga, una vez que la fuerza ha alcanzado el equilibrio - y por consiguiente la máxima penetración, esta se mantiene durante un tiempo determinado - 10 s en nuestro caso, para luego ser retirada.

Las diagonales de la impronta resultante son medidas y promediadas, y el número de dureza Vickers HV se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$HV = \frac{1854.4 F}{d^2} \quad (2.6)$$

donde:

- F : Fuerza aplicada, en gf.
- d : Longitud promedio de las diagonales de la impronta, en μm .

2.4 Procedimiento experimental

2.4.1 Metal base

El BM seleccionado para la realización de las uniones mediante TLPB es el acero al carbono. Esto se debe principalmente a que esta familia de aceros son los materiales para ingeniería utilizados más extensamente. Además, debido a que sus características microestructurales fueron extensamente estudiadas y reportadas (ej.: [Avner 1973], [Reed-Hill 2009], etc.), cualquier alteración microestructural introducida por el proceso TLPB puede ser fácilmente individualizada.

Se utilizaron dos productos como BM:

- Barras laminadas en caliente de acero al carbono ASTM A29 [ASTM A29 / A29M - 12e1 2012] Grado 1010 (C 0.08 - 0.13, Mn 0.30 - 0.60, P_{MAX} 0.040, S_{MAX} 0.050, en wt%), con un diámetro de 25 mm.
- Tubos sin costura de acero al carbono laminados en caliente EN 10297-1 [DIN EN 10297-1 2003] Grado E235 (C_{MAX} 0.17, Mn_{MAX} 1.2, P_{MAX} 0.030, S_{MAX} 0.035, en wt%), con un diámetro externo de 73 mm y un espesor de 9.5 mm.

Cabe destacar que las especificaciones en lo referente a la composición química son próximas, por lo que su principal diferencia radica en su geometría.

La unión de productos en forma de barras tiene la ventaja de que, una vez unidas, pueden ser mecanizadas fácilmente para obtener probetas para ser ensayadas a tracción. Esta característica se tuvo en cuenta en el *Capítulo 3. Determinación de las variables de proceso para las uniones por el método TLPB*, donde era necesario ensayar a tracción una importante cantidad de probetas.

Por otro lado, los productos tubulares sin costura son de gran importancia ingenieril tanto para usos mecánicos (ej.: industria automotriz) como para la conducción de fluidos (ej.: industria del gas y el petróleo, química, petroquímicas, etc.). Sin embargo, la obtención de probetas de los tubos unidos es mucho más engorrosa que para las barras. Por lo tanto, las uniones de tubos (Capítulos 4, 5 y 6) fueron realizadas una vez determinadas las variables de proceso óptimas para el método TLPB.

2.4.2 Material de aporte

Los siguientes materiales de aporte fueron utilizados para la unión tanto de barras como de tubos:

- Cintas amorfas del sistema Fe-B-Si Metglas® 2605 SA1 (Fe-3B-5Si, en wt% - Fe₇₈B₁₃Si₈, en at%), con un espesor de 25 µm y un ancho de 50 mm.
- Cintas amorfas del sistema Fe-B, de composición eutéctica (Fe₈₃B₁₇, at%), con un espesor de 22 µm y un ancho de 10 mm. Estas fueron provistas por el Dr. Peter Svec del Institute of Physics - Slovak Academy of Sciences.
- Láminas de Cu puro - Alfa Aesar® 99.973 wt% de Cu, con un espesor de 25 µm y un tamaño de 300 x 150 mm.

Tanto las cintas de Fe-B-Si como de Fe-B tienen la ventaja de ser base Fe, en concordancia con el BM utilizado. Si bien las cintas de Fe-B son más ricas en Fe, al no ser un producto comercial, prácticamente impide su eventual aplicación industrial. Por lo tanto, las cintas de Fe-B-Si son el material de aporte de referencia de este trabajo, y por consiguiente el utilizado para determinar las variables de proceso óptimas del método TLPB.

Paralelamente, se utilizaron láminas de Cu teniendo presente los alentadores resultados reportados por *Padron et al* [Padron 2004], y su gran disponibilidad tanto en espesores como en tamaños. Por esta última razón, el tamaño de las piezas a unir no representa un inconveniente al utilizar este material de aporte. Esto es de gran importancia en vista a su implementación en la industria.

2.4.3 Dispositivo para realizar las uniones TLPB

2.4.3.1 Consideraciones generales

Para llevar a cabo las uniones TLPB se hace necesario poder realizar las siguientes tareas:

- Posicionar correctamente las superficies a unir, y por consiguiente, las piezas a unir.
- Aplicar una presión uniaxial P sobre las piezas a unir.
- Someter a las piezas - o al menos la junta - al ciclo térmico del proceso TLPB

- Proteger a las piezas de la oxidación.

A continuación se analizará cada caso en particular.

2.4.3.1.1 Posicionamiento de las piezas a unir

En nuestro caso en particular, siempre se trabaja con piezas con simetría de revolución - barras y tubos. Además, como las superficies a unir son perpendiculares al eje de las piezas, la condición de un correcto posicionamiento de las mismas es equivalente a exigir que el dispositivo nos permita hacer coincidir los ejes de las barras o tubos a unir.

2.4.3.1.2 Aplicación de presión

La aplicación de una presión uniaxial sobre las piezas a unir es equivalente a someter a estas últimas a compresión. Por lo tanto, el dispositivo debe comportarse de manera similar a las de las máquinas universales utilizadas en ensayos de compresión uniaxial. Es decir, el dispositivo debe ser capaz de:

- Aplicar una fuerza de compresión sobre las piezas a unir.
- Mantener dicha fuerza, a pesar del acortamiento resultante de las piezas debido a esta sollicitación.

Como en las máquinas universales, esta condición se alcanza apoyando uno de los extremos de las piezas sobre el bastidor, y el otro sobre una viga móvil, cuyo grado de libertad es coincidente con la dirección en que se aplica la fuerza (Fig. 2.32).

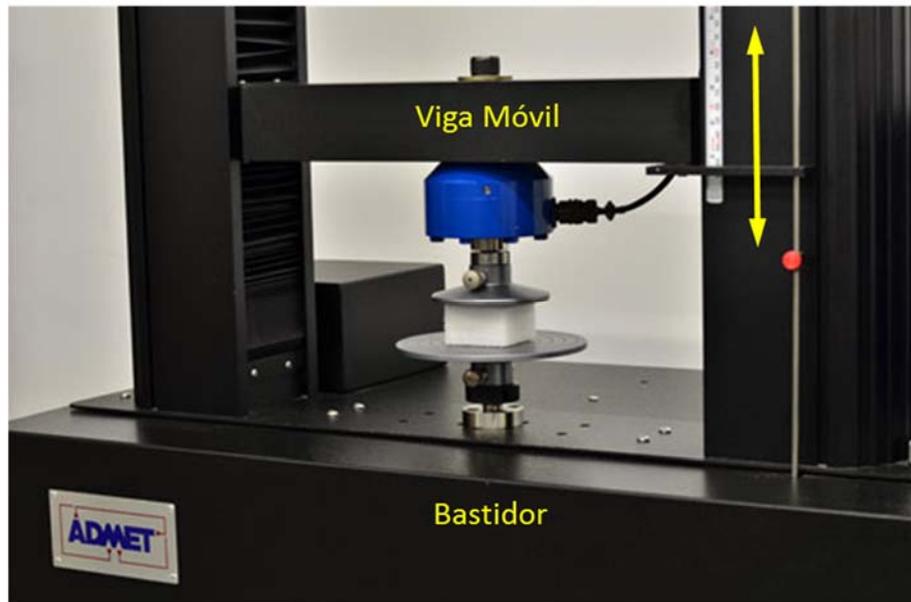


Fig. 2.32. Máquina universal durante un ensayo de compresión. Se indican el bastidor y la viga móvil. Además, con una flecha se indica el grado de libertad de la viga, y por consiguiente la dirección de la fuerza de compresión.

2.4.3.1.3 Ciclo térmico del proceso TLPB

Si bien es posible calentar todo el volumen de las piezas a unir durante el proceso TLPB, esta modalidad cuenta con una serie de desventajas, destacándose entre otras:

- A excepción de la junta, la zona afectada por el calor (Heat Affected Zone, HAZ) comprende todo el volumen de las piezas unidas.
- La zona de calentamiento del horno debe ser tan extensa como las piezas a unir. Esto es muy poco práctico para el caso de los productos tubulares en vista a su aplicación industrial, forzándonos a utilizar hornos de gran tamaño debido a su longitud (ej.: 6 m), independientemente de su diámetro.

Por las consideraciones prácticas anteriormente mencionadas, se decidió calentar sólo la junta de las piezas a unir. Para alcanzar este objetivo, se debe seleccionar correctamente la tecnología del horno a utilizar. Como el BM consta de piezas metálicas, los hornos de inducción nos permiten realizar un calentamiento selectivo en la junta, permitiendo reducir la extensión de la HAZ y concentrar la potencia entregada por el horno en esta zona [Rudnev 2002].

Por las ventajas anteriormente mencionadas, en todos los trabajos donde se reportaron uniones por el método TLPB de productos tubulares de acero - *Kishi et al* [Kishi 1999], *Hamada et al* [Hamada 2000], *Shimizu et al* [Shimizu 2003], *Epelbaum et al* [Epelbaum 2005] y *Di Luozzo et al* [Di Luozzo 2008] - el calentamiento de la junta se realizó mediante hornos de inducción.

2.4.3.1.4 Protección contra la oxidación

Para protegerlas de la oxidación, existen dos formas en las que podemos realizar las uniones por TLPB: en vacío ([Paulonis 1974], [Padron 2004]) o en una atmósfera protectora. Dentro de esta última variante tenemos:

- Gases nobles, como por ejemplo Ar (ej.: [Tuah-Poku 1988], [Di Luozzo 2008]).
- Gases inertes respecto del BM y el material de aporte durante el proceso TLPB, como por ejemplo el N₂ (ej.: [Kuntz 2006], [Shimizu 2003]).
- Mezclas de gases, como por ejemplo las mezclas reductoras (ej.: 95% N₂ - 5% H₂ [MacDonald 1998]).

Para poder realizar vacío es necesario contener las piezas a unir - o al menos la junta - en una cámara apropiada, lo cual puede volverse técnicamente engorroso.

Por lo tanto se optó por realizar las uniones en una atmósfera protectora reductora. Esta práctica permite la utilización de una cámara para la contención de esta atmósfera mucho más sencilla. En caso de que el aire, y por ende el O₂ presente en el mismo, no sea suficientemente desplazado por la atmósfera protectora, esta misma se oxidará, protegiendo el conjunto a unir. En nuestro caso en particular, utilizamos una mezcla compuesta por 90% Ar - 10% H₂.

2.4.3.2 Descripción del dispositivo

Con todas las consideraciones realizadas, se diseñó y construyó el dispositivo para la realización de uniones TLPB, tal como se muestra en la Fig. 2.33.

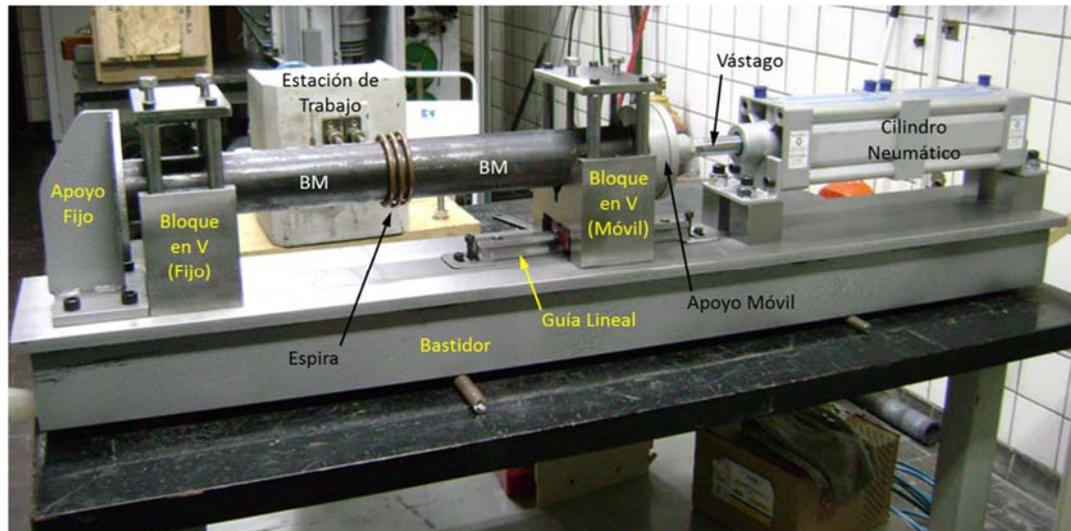


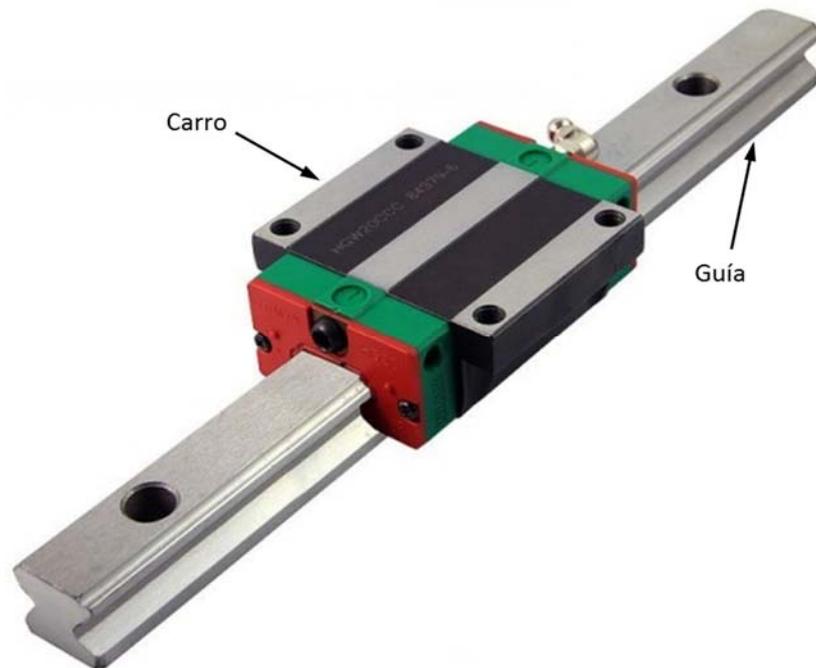
Fig. 2.33. Dispositivo para la realización de uniones TLPB. Se destacan los principales componentes del mismo. En la misma, se encuentran montados como BM tubos de acero.

El dispositivo se encuentra construido a partir de un bastidor, sobre cuya superficie superior se montaron los siguientes elementos accesorios:

- Bloques en V: Provisto de grampas, permiten la sujeción del BM, como se muestra en la Fig. 2.34 (a), para la sujeción de tubos. Uno se encuentra fijo al bastidor, mientras que el otro se encuentra fijo al carro de una guía lineal, cuya guía se encuentra fija al bastidor (Fig. 2.34 (b)). La guía lineal permite al bloque en V móvil moverse en la dirección de los ejes de las barras y tubos. De esta forma, permite sujetar las barras y tubos con sus ejes correctamente alineados, y al mismo tiempo acompañar su acortamiento debido a la presión aplicada.



(a)



(b)

Fig. 2.34. Bloque en V fijo, con sus respectivas grampas para la sujeción de tubos (a), y guía lineal utilizada para fijar el Bloque en V móvil (b).

- Apoyo Fijo: sobre este elemento, fijo al bastidor, se apoya el extremo opuesto a unir de la pieza sujeta en el Bloque en V fijo.
- Apoyo Móvil: Solidario al vástago del cilindro neumático, es el que transmite la fuerza de compresión sobre el extremo opuesto a unir de la pieza sujeta en el Bloque en V móvil. El cilindro neumático, provisto de dos cámaras de 100 mm de diámetro, permite aplicar una fuerza máxima de 12 kN, alimentando ambas cámaras con aire comprimido a 8 Bar. Regulando la presión del aire comprimido, nos permite regular la fuerza de compresión aplicada sobre las piezas a unir, y por lo tanto, la presión en la juntura.
- Espira: Conectada a la estación de trabajo, por esta circula una corriente proveniente del horno de inducción GH Electrotermia Modelo 12 PM, que puede entregar una potencia máxima de 12 kW en un rango de frecuencias de 15 a 35 kHz. Todas las uniones se realizaron en el entorno de 15 kHz, es decir, de la frecuencia más baja en la que puede operar el horno. Esto se debe a la profundidad de penetración δ , definida como la profundidad desde la superficie exterior donde se concentra el 86% de la potencia disipada por las corrientes inducidas [Rudnev 2002], que se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$\delta = 503000 \sqrt{\frac{\rho}{\mu_r f}} = [mm] \quad (2.7)$$

donde:

- ρ : Resistividad eléctrica de la pieza, en Ω m.
- μ_r : Permeabilidad relativa de la pieza.
- f : Frecuencia de las corrientes inducidas en la pieza, coincidente con la de la corriente que circula en la espira, en Hz.

De (2.7) se deduce que a medida que se disminuye f , aumenta δ , distribuyendo en forma más homogénea la potencia entregada a las piezas. En nuestro caso en particular, para el rango de temperaturas de interés, de 1250 a 1300°C - como se desarrolla en el **Capítulo 3. Determinación de las variables de proceso para las uniones por el método TLPB** - tenemos:

$$\delta = 503000 \sqrt{\frac{1.2 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 15000}} = 4.5 \text{ mm} \quad (2.8)$$

Es decir, δ representa:

- 47% del espesor de los tubos.
- 36% del radio de las barras.

Por lo tanto, con la frecuencia seleccionada se está entregando potencia en un volumen importante de las piezas, para luego difundir rápidamente en el resto de las mismas gracias a la alta conductividad térmica propia de los metales.

Este dispositivo desarrollado en el marco del presente trabajo fue motivo de la realización de la siguiente solicitud de patente de invención:

- Identificación del documento: AR078206 A1
- Número de Solicitud: P100103331
- Fecha de presentación: 13/09/2010
- Título de la invención: *Proceso de soldadura por difusión en una fase líquida transitoria y aparato para soldar tubos de acero.*

2.4.3.2.1 Detalles particulares del dispositivo para las uniones de barras

Para esta configuración, se utilizó una espira con las siguientes características geométricas:

- N° de Vueltas: 2
- Diámetro Interno de la espira: 47 mm
- Entrehierro (con una barra de 25 mm): 11 mm
- Diámetro del tubo de Cobre de la espira: 1/4" (6.35 mm)
- Distancia entre espiras: 8 mm
- Longitud de la espira: 35 mm

En la Fig. 2.35 podemos ver la espira descrita montada en la estación de trabajo.

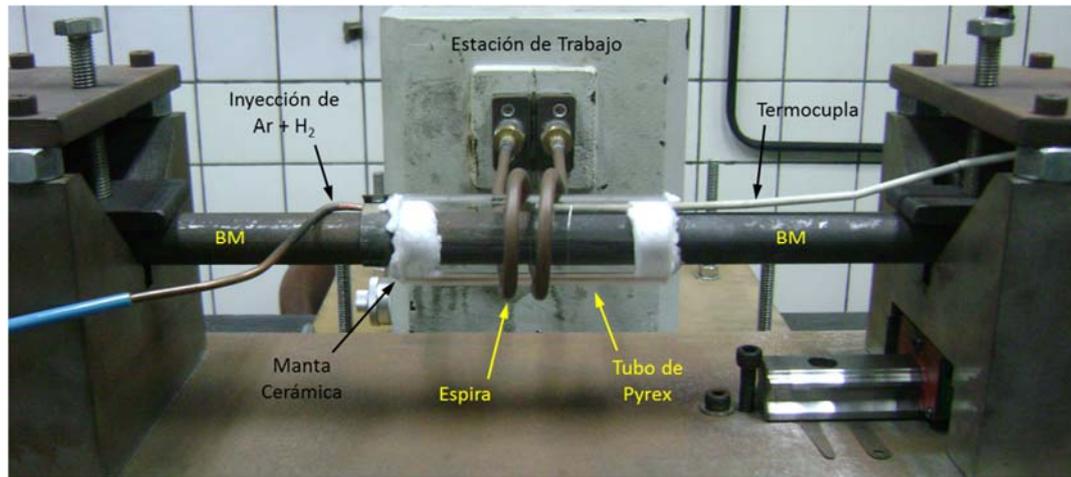


Fig. 2.35. Espira utilizada para la unión de barras montada en la estación de trabajo.

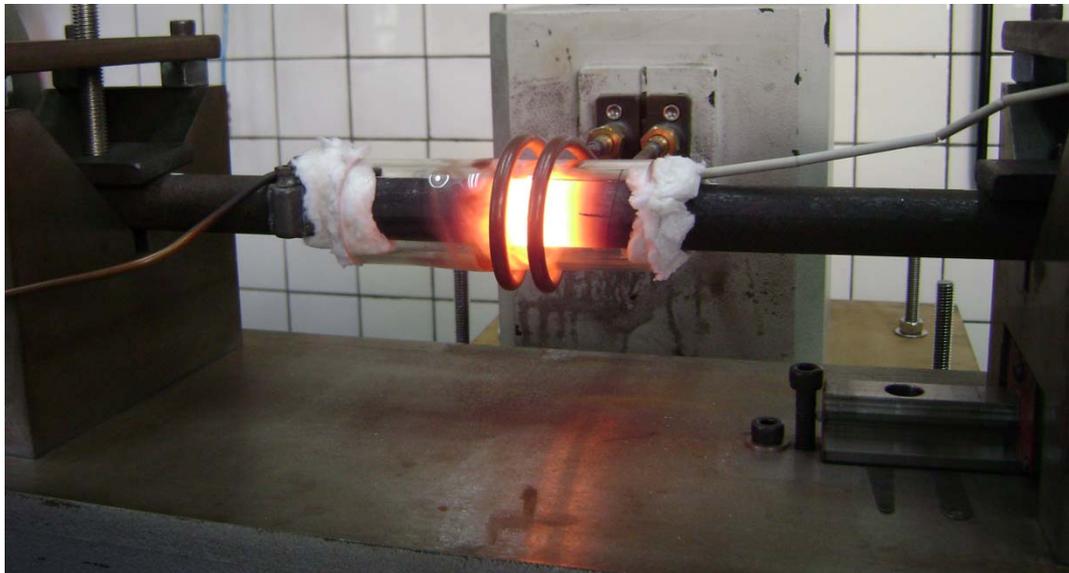
Al disponer de un entrehierro de 11 mm, nos permite solucionar el problema del diseño de la cámara para contener la atmósfera protectora de una manera muy sencilla. Esta consiste en colocar un tubo de Pyrex®, con un diámetro externo de 38 mm y un espesor de 3 mm, entre las barras a unir y la espira, como se muestra en la Fig. 2.36. Además, en la figura se destaca:

- El tubo de inyección de la mezcla reductora de Ar + H₂.
- La termocupla tipo K, cuyo extremo se encuentra en contacto con las superficies a unir de las barras, envainada con aislantes eléctricos.

Finalmente, para cerrar los extremos de los tubos, se utiliza una manta de fibra cerámica de alúmina.



(a)



(b)

Fig. 2.36. Unión de barras utilizando el dispositivo diseñado. (a) Detalle de todos los elementos utilizados; (b) Imagen obtenida en pleno proceso de unión por TLPB.

2.4.3.2.2 Detalles particulares del dispositivo para las uniones de tubos

Para esta configuración, se utilizó una espira con las siguientes características geométricas:

- N° de Vueltas: 3
- Diámetro Interno de la espira: 83 mm

2. Experimental

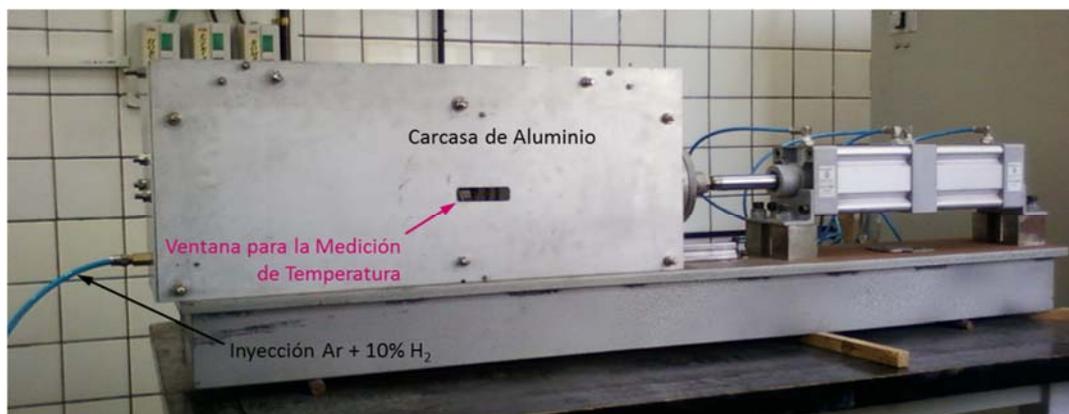
- Entrehierro (con un tubo de 73 mm): 5 mm
- Diámetro del tubo de Cobre de la espira: 5/16" (7.94 mm)
- Distancia entre espiras: 9 mm
- Longitud de la espira: 59 mm

En lo que respecta al diseño de la espira, la principal característica que la diferencia de la anteriormente descrita es la disminución del entrehierro, de 11 a 5 mm. Esto se encuentra asociado al aumento de la masa de acero a calentar:

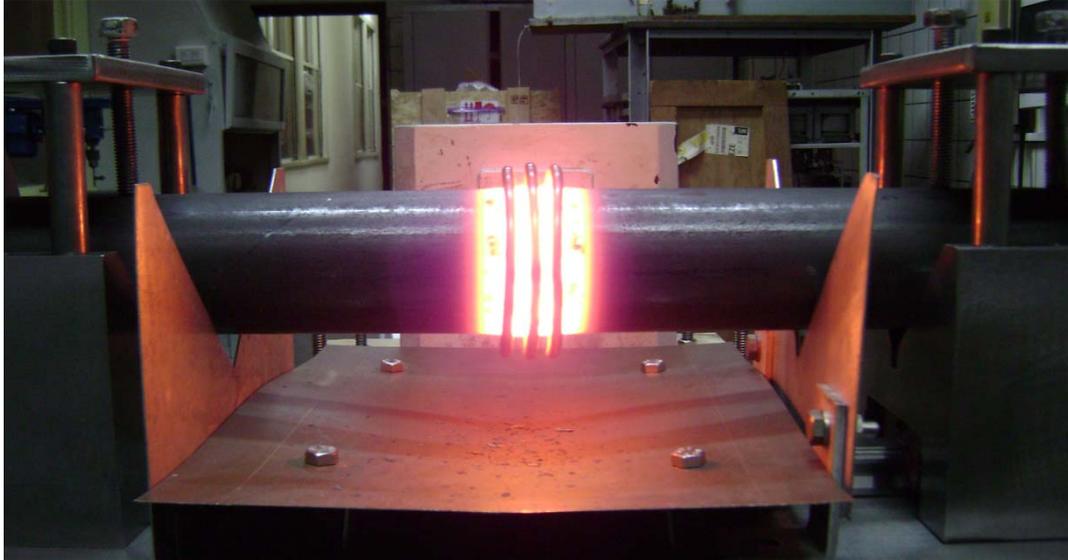
- 3.98 kg/m para barras de acero de 25 mm de diámetro.
- 14.88 kg/m para tubos de acero de 73 mm de diámetro con un espesor de 9.5 mm.

Por lo tanto, el entrehierro fue reducido para compensar el fuerte aumento de la masa a calentar, de manera que el tiempo necesario para alcanzar T_P se encuentre en el orden de los 5 min.

De esta forma, no es posible utilizar la solución presentada para las barras en lo que respecta a la cámara que contiene la atmósfera reductora. Como consecuencia, para las uniones de los tubos se utilizó una carcasa construida con chapas de aluminio - de manera de reducir al mínimo las corrientes inducidas fuera de las piezas a calentar, al tratarse de metal paramagnético - para contener a la atmósfera reductora. Esta contiene tanto los tubos a unir como los elementos de sujeción, como se muestra en la Fig. 2.37.



(a)



(b)

Fig. 2.37. Unión de tubos utilizando el dispositivo diseñado. (a) Detalle de la carcasa de aluminio utilizada para contener la atmósfera protectora; (b) Imagen obtenida durante el calentamiento de tubos. La carcasa fue removida para poder apreciar los detalles del dispositivo utilizado. Se aprecia claramente la reducción del entrehierro.

Para la medición de la temperatura, se utilizó un pirómetro Micro-Epsilon CTLM-2HSF300-C3, cuyo sensor en el infrarrojo cercano - 1600 nm - permite medir temperaturas en el rango de 385 a 1600°C. La utilización de esta tecnología de medición de temperatura sin contacto es particularmente práctica en productos de acero laminados en caliente, debido a que su superficie oxidada - conocida comúnmente como *cascarilla* - se caracteriza por tener una emisividad de 0.85 [DeWitt 1988]. Además, permite medir la temperatura en tiempo real, debido a que su tiempo de respuesta es de ~ 1 mseg. Para poder realizar las mediciones mediante esta técnica, se realizó una abertura en la carcasa de aluminio, como se indica en la Fig. 2.37 (a).

Cabe destacar que en la medición de la temperatura de las barras no era posible la utilización de un pirómetro, debido a que el tubo de Pyrex - que se interpone entre el sensor del pirómetro y las barras - impide la realización de una medida con suficiente precisión y repetitividad.

2.4.4 El metal base y la preparación de las superficies a unir

Tanto para las barras como para los tubos, las piezas a unir constan de tramos de 300 mm de longitud, y las superficies a unir son perpendiculares al eje de las mismas, tal como se muestra en la Fig. 2.38.

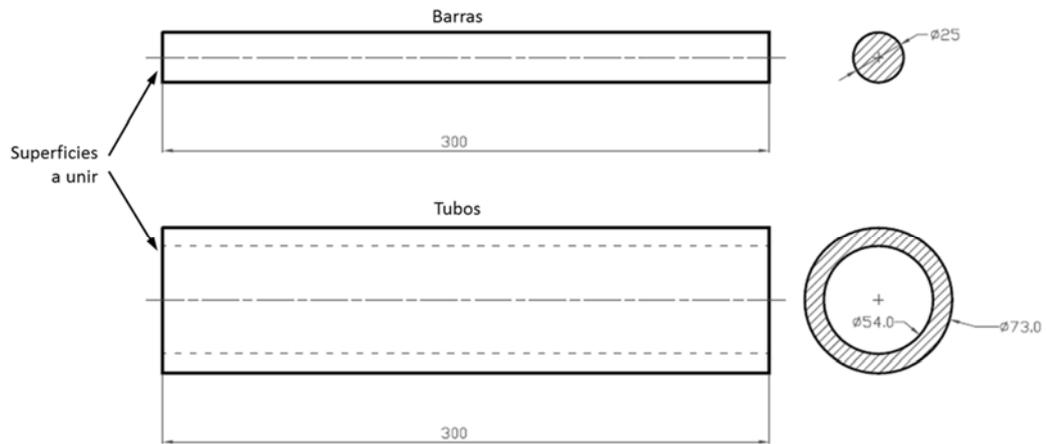


Fig. 2.38. Esquema de los BM. Dimensiones y secciones transversales de las barras y los tubos a unir.

En lo que respecta a su preparación para ser unidos por el método TLPB, las barras y los tubos fueron utilizados en condiciones de despacho, a excepción de las superficies a unir, que se obtuvieron mediante las siguientes operaciones de mecanizado:

- Barras: freteadas en un torno de control numérico, obteniéndose una rugosidad R_a de 1.6 μm , sin ser sometidas a ninguna operación adicional.
- Tubos: freteadas en un torno paralelo, obteniéndose una rugosidad R_a de 10.8 μm . Este fuerte aumento en la rugosidad obtenida en las superficies a unir de los tubos respecto de la obtenida en las barras se encuentra asociado a que, debido a su diámetro, no se pudieron introducir dentro del husillo del torno, por lo que se debieron mecanizar en voladizo, incidiendo directamente en las características de las superficies obtenidas.

Nota: La rugosidad media aritmética, R_a , se define como la media aritmética de los valores absolutos de las desviaciones y respecto de la línea media, en los límites de la longitud de evaluación l (Fig. 2.39):

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \quad (2.9)$$

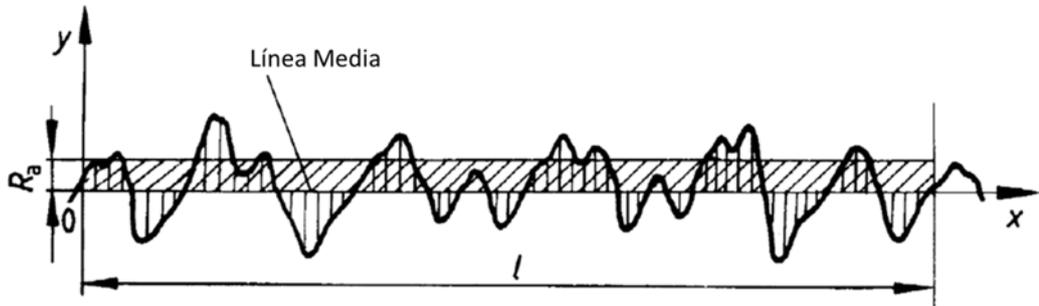


Fig. 2.39. Definición de la rugosidad R_a de una superficie.

En nuestro caso en particular, las mediciones se realizaron en la dirección radial y el rango de l utilizado se encuentra entre 4 y 7.5 mm. En la Fig. 2.40 se muestra los resultados obtenidos para uno de los perfiles realizados en las superficies a unir de los tubos, donde pueden apreciarse claramente las crestas y los valles de la misma.

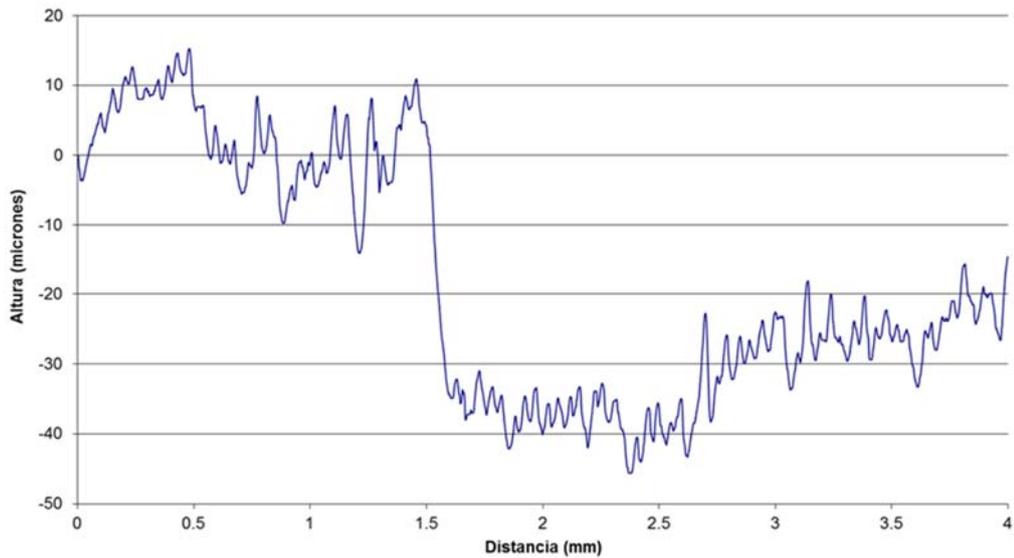
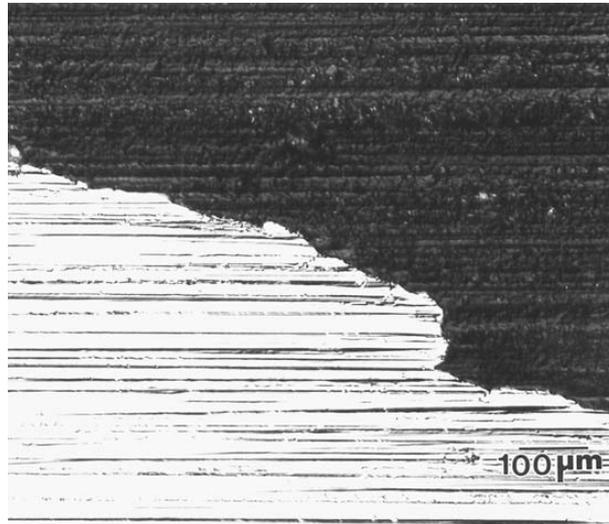


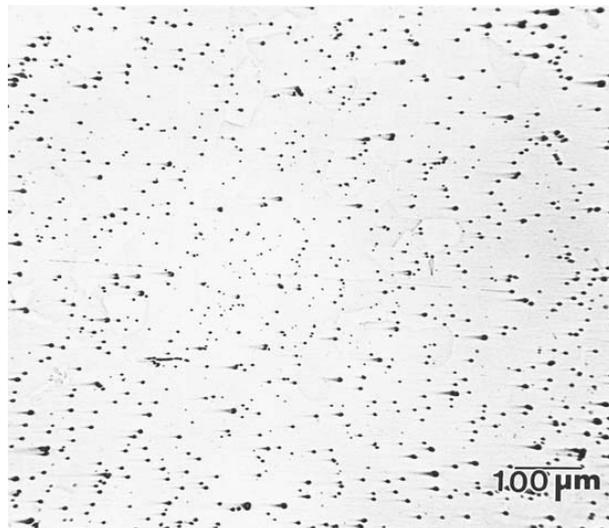
Fig. 2.40. Perfil de rugosidad de las superficies a unir. En la figura se muestra uno de los perfiles radiales obtenidos para una de las superficies a unir de los tubos.

2.4.5 Preparación de muestras para su caracterización microestructural

Para poder realizar una correcta caracterización, la presencia de defectos en las superficies a observar (ej.: rayas y cometas, como se muestra en la Fig. 2.41) debe ser reducida en la medida de lo posible.



(a)



(b)

Fig. 2.41. Ejemplos de defectos en las superficies pulidas: rayas (a) y cometas (b) [Bramfitt 2001].

A tal fin, las muestras fueron sometidas a un pulido mecánico, que consta de las siguientes etapas:

- Aplanado con lija al agua de granulometría P100
- Pulido con lija al agua P220 y P400
- Pulido con papel de SiC P600, P1200, P2000 y P4000
- Pulido con paño y suspensión de diamante de 6 μm y 1 μm
- Pulido con paño y suspensión de alúmina de 0.3 μm y 0.05 μm

En lo que respecta a la preparación final de cada muestra para una determinada técnica de caracterización, se tiene:

- Tanto para EDS como para WDS, las muestras pueden ser caracterizadas una vez finalizado el pulido mecánico, sin necesidad de una preparación adicional.
- Para obtener más información mediante SEM - en particular en modo SE, luego del pulido mecánico las muestras fueron atacadas con Nital al 2% - 2 mL de HNO_3 en 100 ml de etanol o metanol [ASTM E407 - 07e1 2007].
- Para su caracterización por EBSD, las muestras deben ser sometidas a una operación adicional de pulido mecánico, que se realiza con paño y suspensión de sílica coloidal de 0.05 μm .

2.4.5.1 Preparación de muestras para su caracterización por XRD

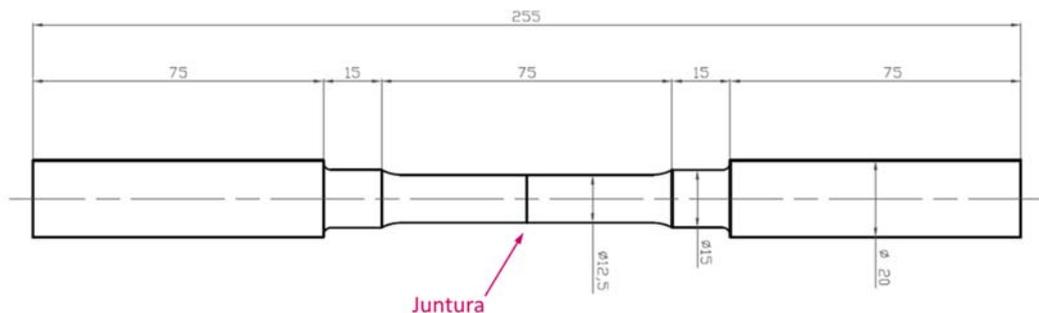
Este es el único caso en que se modificó la secuencia de pulido mecánico, ya que sólo interesa reducir el espesor de la muestra de manera controlada hasta $\sim 25 \mu\text{m}$, para que esta pueda ser caracterizada en transmisión, tal como se describe en el *Capítulo 4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte*. Por lo tanto, las etapas del pulido mecánico empleado son las siguientes:

- Aplanado con lija al agua de granulometría P100
- Pulido con lija al agua P220 y P400
- Pulido con papel de SiC P600 hasta reducir el espesor a $\sim 500 \mu\text{m}$
- Pulido con papel de SiC P1200 hasta reducir el espesor a $\sim 25 \mu\text{m}$

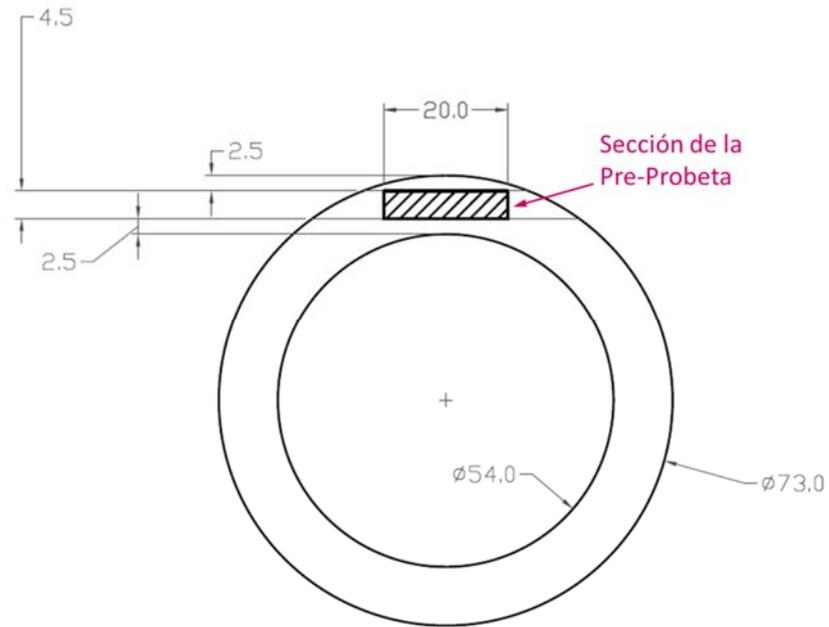
Como se deduce de lo anterior, antes de alcanzar el final de pulido mecánico la muestra se va a convertir en una lámina, frágil y difícil de manipular. Por lo tanto, la muestra inicial - de espesor milimétrico - se fija mediante cera a un bloque auxiliar, cuyo tamaño y forma facilitan su manipulación. Una vez concluido el pulido mecánico, la lámina resultante puede ser fácilmente removida del bloque auxiliar ablandando la cera mediante la aplicación de calor.

2.4.6 Obtención de las probetas para los ensayos de tracción

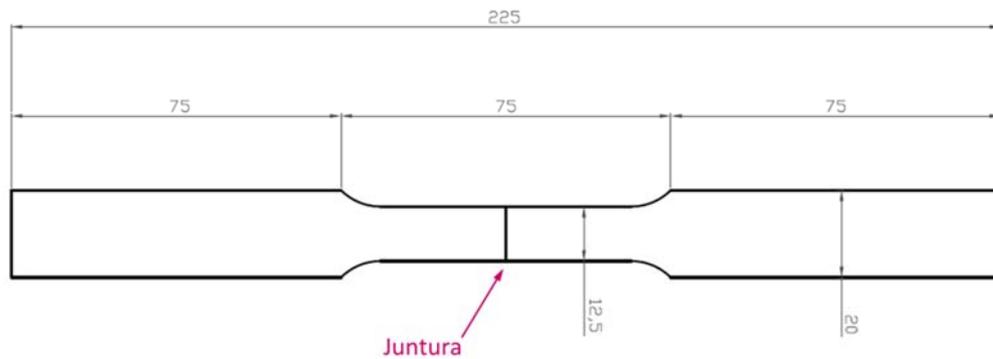
A partir de las barras unidas de 25 mm de diámetro, directamente se mecanizaron probetas de sección circular de 12.5 mm de diámetro en su sección calibrada, según la norma ASTM E8M [ASTM E8 / E8M - 13a 2013], con sus extremos en la variante *Specimen 5* (Fig. 2.42 (a)).



(a)



(b)



(c)

Fig. 2.42. Esquema de las probetas para ser ensayadas a tracción. (a) Probeta de sección circular para ensayar las barras unidas; (b) Pre-Probeta obtenida de los tubos; (c) Probeta plana para ensayar los tubo unidos.

En lo que respecta a las probetas obtenidas de los tubos unidos, primero se mecaniza una pre-probeta del núcleo del tubo (Fig. 2.42 (b)), para luego obtener probetas planas según la norma ASTM E8M [ASTM E8 / E8M - 13a 2013], con un ancho de 12.5 mm en la sección calibrada (Fig. 2.42 (c)).

En ambos casos, la longitud calibrada es de 50 mm.

2.5 Referencias

- [Adams 1993] B. L. Adams, S. I. Wright y K. Kunze, “Orientation imaging: The emergence of a new microscopy”, *Metallurgical Transactions A*, vol. 24, no. 4. pp. 819–831, 1993. doi:10.1007/BF02656503.
- [API STANDARD 1104 2013] API STANDARD 1104, “Welding of Pipelines and Related Facilities”, *21st Ed.*, 2013.
- [ASTM A29 / A29M - 12e1 2012] ASTM A29 / A29M - 12e1, “Standard Specification for General Requirements for Steel Bars, Carbon and Alloy, Hot-Wrought”, 2012. doi:10.1520/A0029_A0029M.
- [ASTM A370 - 12a 2012] ASTM A370 - 12a, “Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products”, 2012. doi:10.1520/A0370-12A.
- [ASTM E384 - 11e1 2011] ASTM E384 - 11e1, “Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials”, 2011. doi:10.1520/E0384-11E01.
- [ASTM E407 - 07e1 2007] ASTM E407 - 07e1, “Standard Practice for Microetching Metals and Alloys”, 2007. doi:10.1520/E0407-07E01.
- [ASTM E8 / E8M - 13a 2013] ASTM E8 / E8M - 13a, “Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials”, 2013. doi:10.1520/E0008_E0008M.
- [Avner 1973] S. H. Avner y L. L. Aracama, *Introducción a la Metalurgia Física*. Ediciones del Castillo, 1973. ISBN: 9788421900260.
- [Bearden 1967] J. A. Bearden, “X-Ray Wavelengths”, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 39, no. 1, pp. 78–124, 1967. doi:10.1103/RevModPhys.39.78.
- [Bramfitt 2001] B. L. Bramfitt, *Metallographer’s Guide: Practice and Procedures for Irons and Steels*. ASM International, 2001, p. 205. ISBN: 9781615031467.
- [Brandon 1966] D. Brandon, “The structure of high-angle grain boundaries”, *Acta Metall.*, pp. 1479–1484, 1966.
- [Davis 2004] J. R. Davis, *Tensile Testing*. ASM International, 2004, p. 1. ISBN: 9781615030958.
- [DeWitt 1988] D. P. DeWitt y G. D. Nutter, *Theory and Practice of Radiation Thermometry*. Wiley, 1988, p. 861. ISBN: 9780471610182.
- [DIN EN 10297-1 2003] DIN EN 10297-1, “Seamless circular steel tubes for mechanical and general engineering purposes - Technical delivery conditions - Part 1: Non-alloy and alloy steel tubes”, 2003.

- [Engler 2009] O. Engler y V. Randle, *Introduction to Texture Analysis: Macrotexture, Microtexture, and Orientation Mapping, Second Edition*. Taylor & Francis, 2009, p. 175. ISBN: 9781420063660.
- [Epelbaum 2005] C. Epelbaum, M. Fontana, F. Audebert y B. Arcondo, “Joining steel tubes employing Fe-Si-B metallic glasses as filling material”, *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 18, pp. 4867–4871, 2005. doi:10.1007/s10853-005-3883-6.
- [Goldstein 2003] J. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*. Springer US, 2003. ISBN: 9780306472923.
- [Goodhew 1988] P. J. Goodhew y F. J. Humphreys, *Electron Microscopy And Analysis*. Taylor & Francis, 1988, p. 181. ISBN: 9780850664140.
- [Hamada 2000] M. Hamada, Y. Fukada, M. Ueda y Y. Komizo, “US6059175 - Method for joining metallic materials by diffusion bonding and joined structure thereby”. USPTO, 2000.
- [Kikuchi 1928] S. Kikuchi y S. Nishikawa, “Diffraction of Cathode Rays by Calcite.”, *Nature*, 1928.
- [Kishi 1999] S. Kishi, T. Maenosono y M. Sato, “US5875954 - Bonded pipe and method for bonding pipes”. USPTO, 1999.
- [Klug 1954] H. P. A. Klug, *X-Ray Diffraction Procedures - For Polycrystalline and Amorphous Materials*. Wiley, 1954, p. 120.
- [Kuntz 2006] M. Kuntz, Y. Zhou y S. Corbin, “A study of transient liquid-phase bonding of Ag-Cu using differential scanning calorimetry”, *Metall. Mater. Trans. A*, 2006.
- [Di Luozzo 2008] N. Di Luozzo, M. Fontana y B. Arcondo, “Transient liquid phase bonding of steel using an Fe–B interlayer: microstructural analysis”, *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 14, pp. 4938–4944, 2008. doi:10.1007/s10853-008-2720-0.
- [MacDonald 1998] W. MacDonald y T. Eagar, “Isothermal solidification kinetics of diffusion brazing”, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 29, no. January, 1998.
- [Padron 2004] T. Padron, T. I. Khan y M. J. Kabir, “Modelling the transient liquid phase bonding behaviour of a duplex stainless steel using copper interlayers”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 385, no. 1–2, pp. 220–228, 2004. doi:10.1016/j.msea.2004.06.034.
- [Paulonis 1974] D. F. Paulonis, D. S. Duvall y W. A. Owczarski, “TLP Bonding: a New Method for Joining Heat Resistant Alloys”, *Weld. J.*, vol. 53, pp. 203–214, 1974.
- [Reed-Hill 2009] R. Reed-Hill y R. Abbaschian, *Physical Metallurgy Principles*. Cengage Learning, 2009, p. 348. ISBN: 9780495438519.
- [Rollett 2004] A. Rollett, F. J. Humphreys y G. S. Rohrer, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. Elsevier Science, 2004, p. 91. ISBN: 9780080540412.

- [Rudnev 2002] V. Rudnev, D. Loveless, R. L. Cook y M. Black, *Handbook of Induction Heating*. Taylor & Francis, 2002, p. 99. ISBN: 9781420028904.
- [Schwartz 2010] A. J. Schwartz, M. Kumar, B. L. Adams y D. Field, *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*. Springer Science+Business Media, 2010, p. 1. ISBN: 9780387881362.
- [Shimizu 2003] T. Shimizu, H. Horio, K. Kito, S. Inagaki y R. Yamada, “US6592154 - Metal-pipe bonded body, pipe expansion method of metal-pipe bonded body, and method for inspecting metal-pipe bonded body”. USPTO, 2003.
- [Tuah-Poku 1988] I. Tuah-Poku, M. Dollar y T. Massalski, “A study of the transient liquid phase bonding process applied to a Ag/Cu/Ag sandwich joint”, *Metall. Trans. A*, vol. 19, no. March, pp. 675–686, 1988.

Capítulo 3

Determinación de las variables de proceso para las uniones por el método TLPB

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos al utilizar el método TLPB para la unión de barras de acero al carbono, utilizando como material de aporte cintas amorfas del sistema Fe-B-Si Metglas® 2605 SA1, para distintas presiones P , temperaturas de proceso T_P y tiempos de permanencia t . De las barras unidas resultantes, se obtuvieron probetas que fueron sometidas a ensayos de tracción. En función de los resultados obtenidos, se proponen los valores óptimos para P , T_P y t .

Para estas variables de proceso, además se realizaron uniones de las mismas barras, pero utilizando como material de aporte cintas amorfas del sistema Fe-B y láminas de Cu Alfa Aesar®, de las cuales también se obtuvieron probetas para posteriormente ser ensayadas a tracción.

Finalmente, una conclusión final de este capítulo repasa los aspectos más destacados del mismo.

3.1 Resultados y Discusión

3.1.1 Introducción

Para las uniones por el método TLPB, como para cualquier otro proceso gobernado por un conjunto de variables, es de gran interés determinar un conjunto de variables de proceso donde se obtiene los resultados más convenientes, al que denominamos *set*. Pero además, nos interesa conocer que es lo que sucede cuando las variables de proceso son modificadas en el entorno de este *set*. A esta característica se la conoce como robustez, y se considera que el sistema es más robusto cuanto menos sensible es a variaciones de las variables de proceso en el entorno al *set*.

Por lo tanto, primero debemos encontrar un *set* para el cual se obtienen resultados satisfactorios, a partir del cual se analizará la robustez del proceso TLPB.

3.1.2 Principales variables de proceso

En el proceso TLPB, para un determinado BM y material de aporte, se tiene que las variables de proceso que más influyen en la solidificación isotérmica son las siguientes [Cook 2011]:

- Preparación de las superficies a unir.
- Atmósfera en que se realizan las uniones TLPB.
- Velocidad de calentamiento hasta la temperatura de proceso T_P .
- Tiempo de permanencia a T_P , t .
- Presión aplicada P .
- Velocidad de enfriamiento hasta temperatura ambiente.

Por consideraciones prácticas, cada una de estas variables tiene un determinado rango en los que se pueden obtener resultados satisfactorios, o al menos aceptables.

En nuestro caso en particular, determinaremos el *set* utilizando como:

- BM: barras laminadas en caliente de acero al carbono ASTM A29 [ASTM A29 / A29M - 12e1 2012] Grado 1010 (C 0.08 - 0.13, Mn 0.30 - 0.60, P_{MAX} 0.040, S_{MAX} 0.050, wt%), con un diámetro de 25 mm.
- Material de aporte: Cintas amorfas del sistema Fe-B-Si Metglas® 2605 SA1 (Fe-3B-5Si, wt%), con un espesor de 25 µm.

En lo que respecta al rango de las principales variables de proceso, analizaremos cada una en particular.

3.1.2.1 Preparación de las superficies a unir

Estas fueron frenteadas, teniendo como resultado una rugosidad R_a de 1.6 µm, tal como se expuso en el *Capítulo 2. Experimental*.

Por lo tanto, esta variable quedó fijada al decidir cuál es la forma en que se prepararían las superficies a unir.

3.1.2.2 Atmósfera en que se realizan las uniones TLPB

Por las consideraciones expuestas en el *Capítulo 2. Experimental*, en las uniones TLPB realizadas en el presente trabajo, se utilizó como atmósfera protectora una mezcla reductora compuesta por 90% Ar - 10% H₂.

Por lo tanto, esta variable quedó fijada al seleccionar la manera en que se protegería las piezas a unir.

3.1.2.3 Calentamiento hasta la temperatura de proceso T_P

El calentamiento hasta T_P se realizó en un horno de inducción, por las razones expuestas en el *Capítulo 2. Experimental*. En particular, este se realizó a la máxima velocidad posible para optimizar el tiempo total consumido por el proceso, práctica normal para este método de unión [Kishi 1999].

3. Determinación de las variables de proceso para las uniones por el método TLPB

Por lo tanto, para un dado horno y una dada geometría de las piezas a unir, queda fijada la velocidad de calentamiento hasta la temperatura de proceso T_P .

3.1.2.4 Temperatura de proceso T_P , tiempo de permanencia a $T_P - t$ - y presión aplicada P

Como reportaron *Di Luozzo et al* [Di Luozzo 2008], se realizaron uniones de tubos de acero al carbono - trefilados, ASTM A106 Grado A [ASTM A106 / A106M - 13 2013] - utilizando como material de aporte cintas amorfas del sistema Fe-B ($Fe_{83}B_{17}$, de 22 μm de espesor), con el siguiente conjunto de parámetros de proceso:

- Temperatura de proceso (T_P): 1250°C
- Tiempo de permanencia a T_P (t): 420 s (7 min)
- Presión aplicada (P): 4 MPa

Con estos parámetros se pudo concluir el proceso de solidificación, el cual fue verificado mediante inspección metalográfica, utilizando tanto OM como SEM (Fig. 3.1).

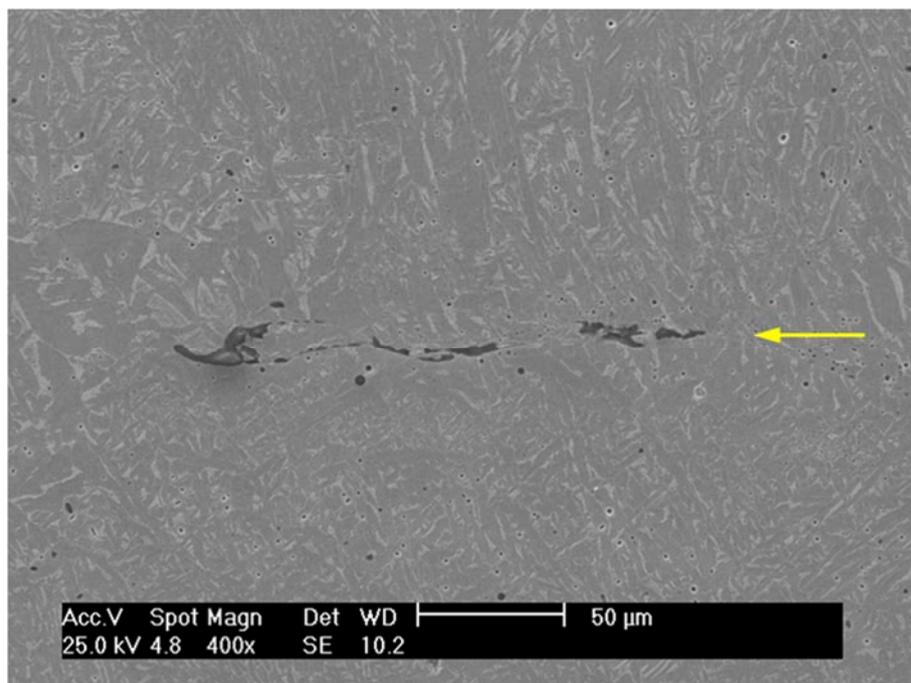


Fig. 3.1. TLPB de tubos de acero trefilado utilizando cintas amorfas de Fe-B. La solidificación isotérmica se completó en casi la totalidad de la junta. En la imagen se indican unas de las pocas trazas de LSNI [Di Luozzo 2008] (Nital 2%).

En lo que respecta a la selección de estas variables, podemos indicar lo siguiente:

- T_P debía ser superior al punto de fusión del material de aporte, de 1174°C [ASM 1991]. Por otro lado, se deseaba limitar en la medida de lo posible el crecimiento de grano, que es un proceso activado térmicamente. Por lo tanto, se fijó T_P en 1250°C.
- t se fijó en 420 s (7 min), ya que era comparable al tiempo necesario para alcanzar T_P .
- P se limitó a 4 MPa, para evitar deformaciones plásticas excesivas en la junta, las cuales pueden comenzar a desarrollarse con presiones desde los 5 MPa [Hamada 2000].

Teniendo en cuenta que en el presente trabajo se deseaban realizar uniones también en piezas de acero al carbono - barras laminados en caliente, utilizando cintas amorfas de Fe-B-Si, de 25 μm de espesor, las variables de proceso se modificaron de la siguiente forma:

- T_P se incrementó a 1300°C, para facilitar la difusión del Si en Fe, muy inferior a la del B (teniendo en cuenta que es un proceso activado térmicamente).
- t no fue modificado - 420 s - debido a que nuevamente es un valor comparable al tiempo necesario para alcanzar T_P , y no es excesivo para una aplicación industrial.
- P se incrementó hasta 5 MPa. La disminución del tiempo total necesario para finalizar el proceso de solidificación isotérmica con el aumento de P ya fue anteriormente demostrado [Di Luozzo 2008].

3.1.2.5 Enfriamiento hasta temperatura ambiente

En este trabajo nos interesa en particular las propiedades mecánicas que se obtienen al dejar enfriar las piezas unidas por convección natural dentro de la cámara, una vez apagado el horno de inducción. Esta velocidad de enfriamiento se la considera como la de referencia, ya que para modificarla debemos realizar acciones adicionales durante el enfriamiento.

De esta forma, queda fijada la velocidad de enfriamiento de la junta.

3.1.3 Análisis del *set* propuesto

De lo anterior queda en evidencia que las únicas variables que no quedan fijadas son T_P , t y P . Por lo tanto, se realizó la unión de barras mediante el método TLPB para el *set* definido anteriormente:

- T_P : 1300°C
- t : 420 s (7 min)
- P : 5 MPa

De esta unión nos interesa saber:

- El grado de avance de la solidificación de la fase líquida transitoria
- La posición donde se produce la falla en una probeta extraída de las piezas unidas, al ser ensayada a tracción. En general, en las normas para uniones soldadas por arco eléctrico es una condición necesaria que la falla se produzca fuera de la soldadura. Entre ellas, se encuentra la American Petroleum Institute API Standard 1104 [API STANDARD 1104 2013]

En lo que respecta al ciclo térmico al que fue sometida la junta, en la Fig. 3.2 se grafica la temperatura de la misma en función del tiempo, observándose el calentamiento hasta la temperatura de proceso T_P , la permanencia a T_P , y su posterior enfriamiento.

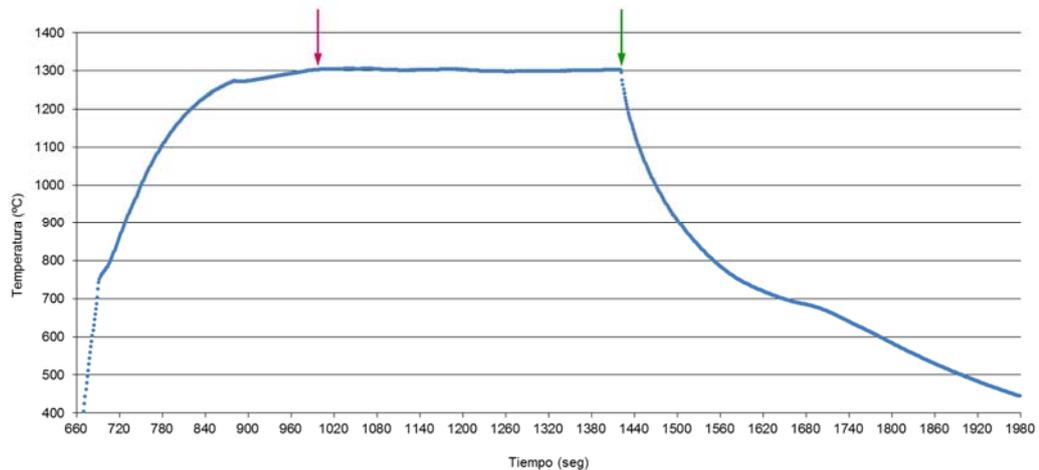


Fig. 3.2. Ciclo térmico al que fue sometida la junta. Con una flecha roja se indica cuando esta alcanza T_P , de 1300°C. La flecha verde indica el momento en que se apagó el horno, luego de permanecer 7 min a T_P .

3. Determinación de las variables de proceso para las uniones por el método TLPB

A pesar del incremento tanto en P como T_P , en la Fig. 3.3 podemos observar que sólo se desarrolla una ligera deformación plástica en la junta.



Fig. 3.3. Barras unidas por el método TLPB. Se observa sólo una ligera deformación plástica en la junta.

Con este *set* de variables de proceso, se pudo concluir que se finalizó la solidificación isotérmica. Esto fue verificado por inspección metalográfica mediante SEM (Fig. 3.4).

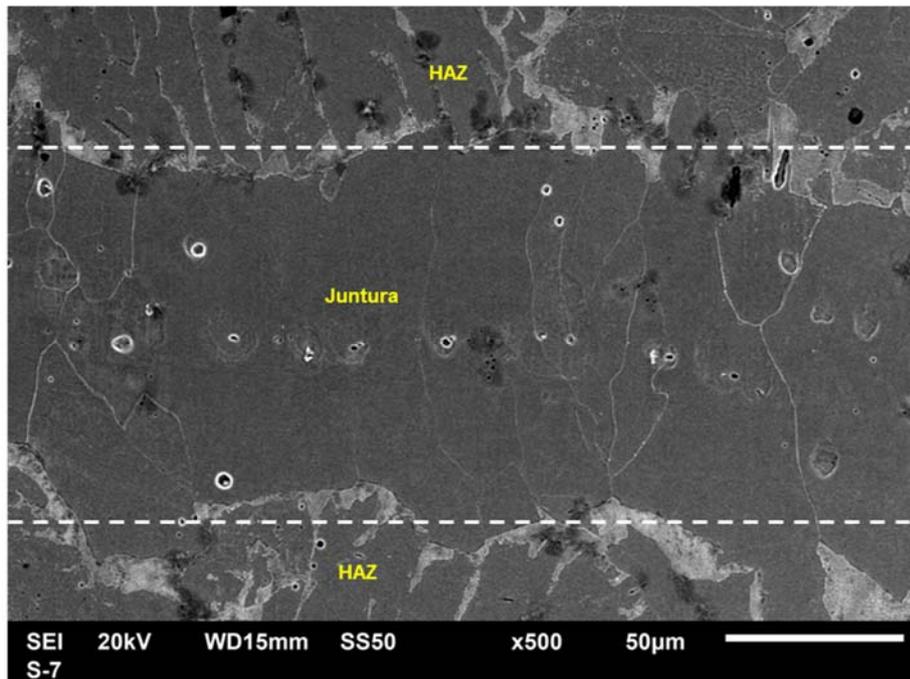


Fig. 3.4. Imagen SEM en modo SE de la junta para el set de variables propuesto (Nital 2%).

3. Determinación de las variables de proceso para las uniones por el método TLPB

De esta última imagen podemos destacar la finalización del proceso TLPB. Además, se observa un fuerte contraste entre la microestructura de la junta - compuesta únicamente de ferrita, y la HAZ - compuesta por ferrita y perlita.

Por otro lado, de las barras de unidas se mecanizó una probeta de sección circular de 12.5 mm de diámetro según la norma ASTM E8M [ASTM E8 / E8M - 13a 2013] para ser ensayada a tracción. A su vez, se mecanizó una probeta de una barra del mismo lote de barras que se unieron por TLPB - es decir, el BM - para ser utilizada como referencia. El resultado obtenido se muestra en la Tabla 3-1.

	UTS (N/mm ²)	UTS/UTS _{BM} (%)	e	e / e_{BM} (%)	Tipo de fractura - Ubicación
BM	467	100.0	41.5	100.0	Dúctil
Fe-B-Si	453	97.0	38.0	91.6	Dúctil - HAZ

Tabla 3-1. Ensayo de tracción de una probeta de barras unidas con cintas de Fe-B-Si. Resultados obtenidos y su comparación con los del BM.

Se obtiene que en la probeta de las barras unidas mediante el método TLPB utilizando el *set* propuesto, la falla en el ensayo de tracción se produce en la HAZ, fuera de la junta, en forma dúctil (Fig. 3.5). Es decir, la junta tiene una UTS mayor que la HAZ. También se observa cierta degradación de las propiedades mecánicas de la HAZ respecto del BM - principalmente en e . Esto último se desarrollará en el **Capítulo 4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte.**



Fig. 3.5. Probeta obtenida de las barras unidas utilizando el *set* propuesto, luego de ser ensayada a tracción. Se destaca la fractura dúctil fuera de la junta, la cual se marca con línea de puntos blanca.

3.1.4 Robustez del sistema en el entorno del *set*

Para poder estudiar esta característica del proceso TLPB, se analizó como influyen las variaciones en el entorno de las variables que no se encuentran fijadas: T_P , t y P . Por lo tanto se realizaron uniones de barras para cada una de las combinaciones utilizando los siguientes valores para estas variables:

- T_P : 1250°C y 1300°C
- t : 300 s (5 min), 420 s (7 min) y 660 s (11 min)
- P : 4 MPa y 5 MPa

Los valores adicionados al *set* propuesto fueron cuidadosamente seleccionados.

Con una T_P : 1250°C y una P : 4 MPa, en conjunto con un t : 420 s, se finalizó la solidificación isotérmica en las uniones de tubos trefilados de acero al carbono con cintas de Fe-B como material de aporte [Di Luozzo 2008].

En lo que respecta a t , fueron considerados dos valores adicionales:

- t : 300 s (5 min): Con este valor se intenta reducir lo máximo posible el tiempo total del proceso TLPB, pero a su vez mantenerlo dentro de un valor razonable teniendo en cuenta que el tiempo necesario para calentar la junta hasta T_P es de ~ 5 - 6 min, como podemos ver en la Fig. 3.2.
- t : 660 s (11 min): El objetivo de extender t hasta 11 min tiene la finalidad de dar una cantidad de tiempo adicional para finalizar la solidificación isotérmica, ya que para t : 7 min todavía se encuentra la presencia de restos de LSNI (Fig. 3.6). A su vez, y tal como se muestra en la Fig. 3.2, se decide limitar este valor a uno próximo al tiempo demandado para el enfriamiento de las piezas unidas hasta temperatura ambiente.

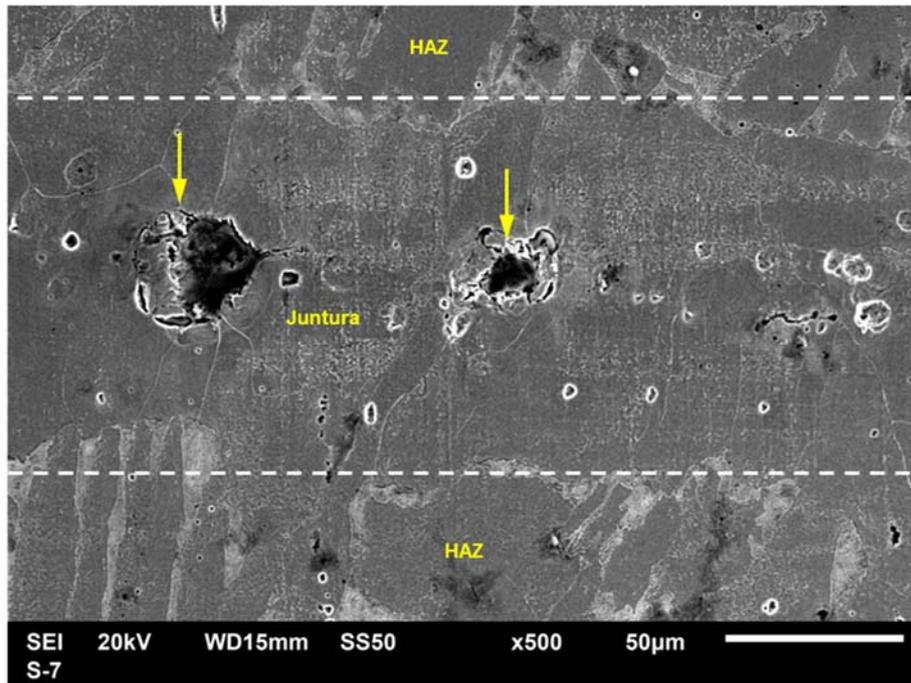


Fig. 3.6. Restos de LSNI (indicados con flechas amarillas) en la juntura para la unión realizada con el set propuesto.

Una vez realizadas las 12 uniones para las distintas combinaciones de T_P , t y P , nuevamente se mecanizaron probetas de sección circular de 12.5 mm de diámetro según la norma ASTM E8M [ASTM E8 / E8M - 13a 2013] para luego ser ensayadas a tracción. Las variables de proceso para cada una de las 12 uniones se indican en la Tabla 3-2. Los resultados se muestran en la Fig. 3.7. En la misma se distinguen 4 series:

- P : 5 MPa, T_P : 1250°C
- P : 5 MPa, T_P : 1300°C
- P : 4 MPa, T_P : 1250°C
- P : 4 MPa, T_P : 1300°C

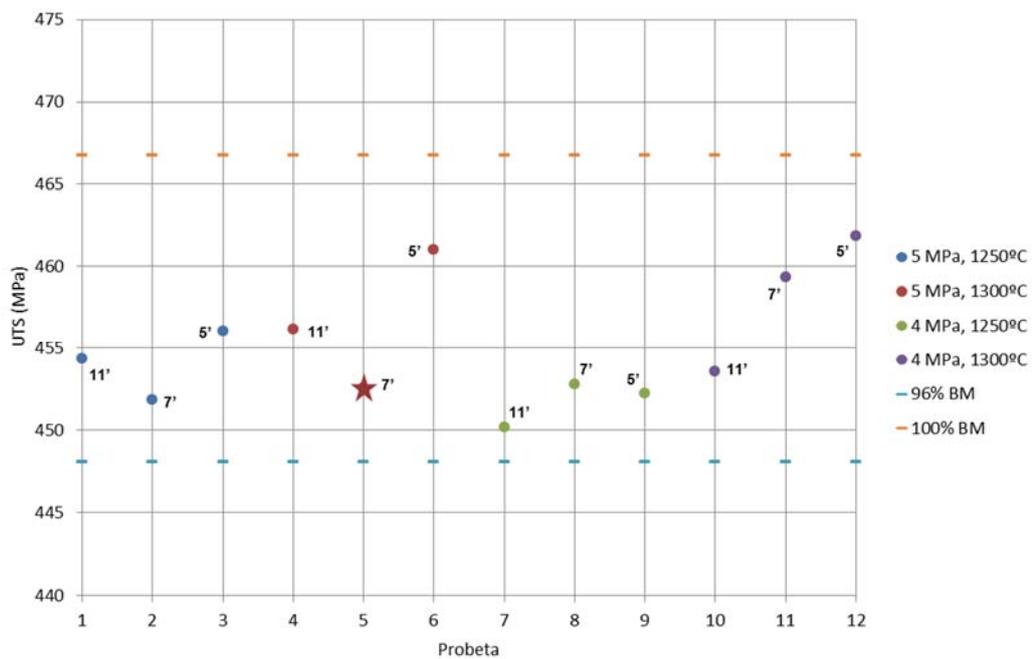
y para cada una tenemos los resultados obtenidos con t : 11, 7 y 5 min.

	P (MPa)	T_P (°C)	t (min)
Probeta 1	5	1250	11
Probeta 2	5	1250	7

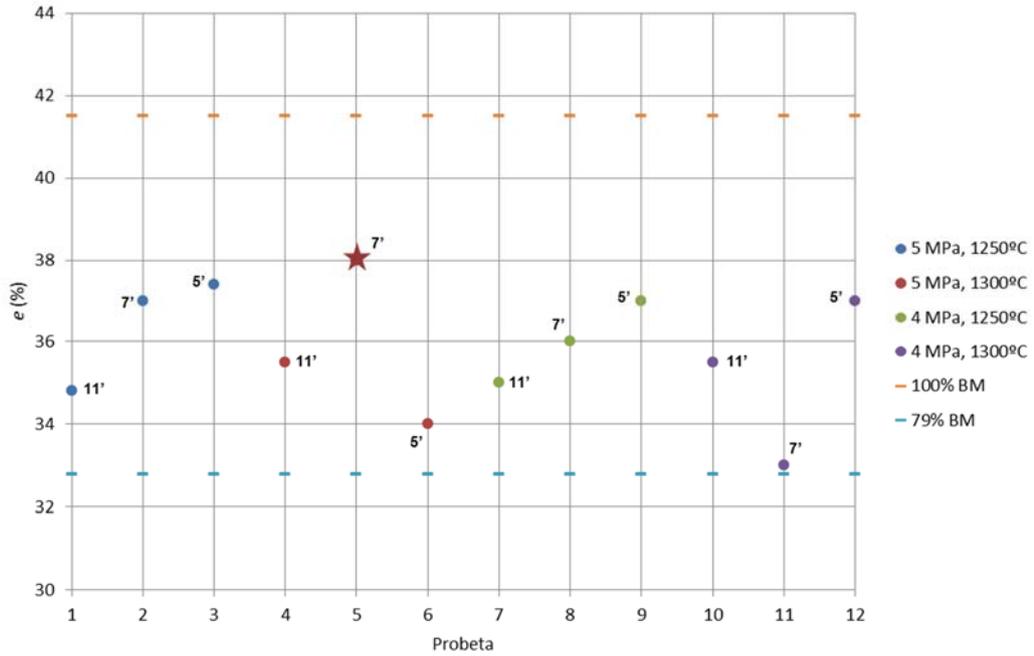
3. Determinación de las variables de proceso para las uniones por el método TLPB

Probeta 3	5	1250	5
Probeta 4	5	1300	11
Probeta 5	5	1300	7
Probeta 6	5	1300	5
Probeta 7	4	1250	11
Probeta 8	4	1250	7
Probeta 9	4	1250	5
Probeta 10	4	1300	11
Probeta 11	4	1300	7
Probeta 12	4	1300	5

Tabla 3-2. Variables de proceso - T_p , t y P - para cada una de las uniones realizadas para estudiar la robustez del set propuesto - T_p : 1300°C, t : 7 min, y P : 5 MPa (Probeta 5).



(a)



(b)

Fig. 3.7. Uniones realizadas para las 12 combinaciones de T_P , t y P , en el entorno del set propuesto - T_P : 1300°C, t : 7 min, y P : 5 MPa (Probeta 5). (a) UTS para cada probeta. En línea de trazo marrón se indica la UTS_{BM} (100% BM), mientras que con línea de trazos azul se indica el 96% de esta última; (b) e para cada probeta. En línea de trazo marrón se indica la e_{BM} (100% BM), mientras que con línea de trazos azul se indica el 79% de esta última. Con una estrella se marca el set propuesto.

En todos los casos, la falla en los ensayos de tracción se produce en la HAZ, fuera de la junta y en forma dúctil, de la misma manera que la de la Fig. 3.5. De la Fig. 3.7 (a) podemos ver como la UTS de la probetas ensayadas alcanzó al menos el 96% UTS_{BM} . Por otro lado, en la Fig. 3.7 (b) se muestra cómo la probetas fallaron con un e de al menos del 79% e_{BM} . De esta forma se demostró que en el entorno del set propuesto, el sistema es completamente robusto.

3.1.5 Uniones con distintos materiales de aporte

Teniendo en cuenta que, con el set propuesto, se unieron tubos de acero al carbono – como se muestra en los Capítulos 4, 5 y 6 - utilizando cintas amorfas de Fe-B-Si, pero también

cintas amorfas de Fe-B y láminas de Cu, también se unieron barras con estos últimos materiales de aporte, para luego ser ensayadas a tracción.

De esta manera tenemos una primera aproximación en lo que respecta a sus propiedades mecánicas tanto en relación al BM como a las uniones utilizando cintas de Fe-B-Si, de las que se obtuvieron resultados altamente satisfactorios.

3.1.5.1 Uniones con cintas de Fe-B

En estas uniones se utilizaron cintas amorfas del sistema Fe-B, con un espesor de 22 μm , como material de aporte. Las mismas fueron realizadas utilizando el *set* propuesto:

- T_P : 1300°C
- t : 420 s (7 min)
- P : 5 MPa

También se procedió a mecanizar una probeta de sección circular de 12.5 mm de diámetro según la norma ASTM E8M [ASTM E8 / E8M - 13a 2013] de las barras unidas, para luego ensayarla a tracción. En la Tabla 3-3 se muestran los resultados obtenidos y su comparación con los del BM.

	UTS (N/mm ²)	UTS/UTS _{BM} (%)	e	e / e_{BM} (%)	Tipo de fractura - Ubicación
BM	467	100.0	41.5	100.0	Dúctil
Fe-B	458	98.0	38.8	93.8	Dúctil - HAZ

Tabla 3-3. Ensayo de tracción de una probeta de barras unidas con cintas de Fe-B. Resultados obtenidos y su comparación con los del BM.

Al igual que en las uniones utilizando cintas de Fe-B-Si, la falla se produjo fuera de la junta, en la HAZ, en forma dúctil. En lo que respecta a la relación entre la UTS y el e obtenidos con los del BM, estos se encuentran en el mismo rango que para las probetas

utilizando cintas de Fe-B-Si. En la Fig. 3.8 se observa que la probeta falló en forma idéntica a la de la Fig. 3.5.

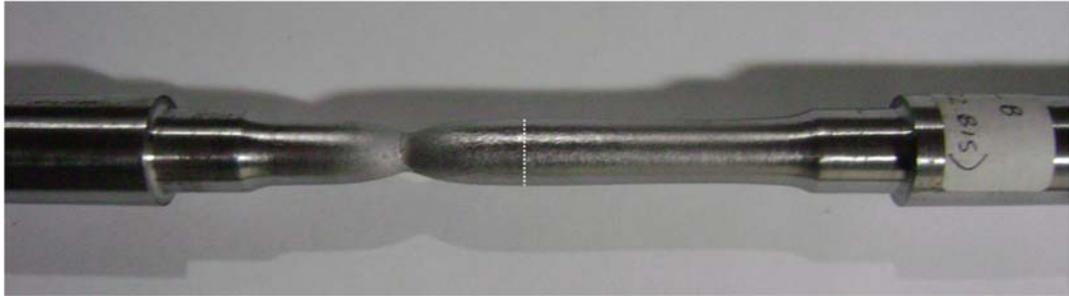


Fig. 3.8. *Probeta obtenida de las barras unidas utilizando cintas de Fe-B y el set propuesto, luego de ser ensayada a tracción. Se destaca la fractura dúctil fuera de la junta, la cual se marca con línea de puntos blanca.*

Finalmente podemos concluir que la junta posee una UTS superior a la de la HAZ. Sin embargo, este ensayo no nos brinda información alguna en lo que respecta a la finalización de la solidificación de la brecha líquida, tema que se aborda en el **Capítulo 5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte.**

3.1.5.2 Uniones con láminas de Cu

Finalmente se unieron barras utilizando láminas de Cu - Alfa Aesar® 99.973 wt% de Cu, con un espesor de 25 μm como material de aporte. Las mismas fueron realizadas utilizando también el *set* propuesto:

- T_P : 1300°C
- t : 420 s (7 min)
- P : 5 MPa

Nuevamente se procedió a mecanizar una probeta de sección circular de 12.5 mm de diámetro según la norma ASTM E8M [ASTM E8 / E8M - 13a 2013] de las barras unidas, para luego ensayarla a tracción. En la Tabla 3-4 se muestran los resultados obtenidos y su comparación con los del BM.

3. Determinación de las variables de proceso para las uniones por el método TLPB

	UTS (N/mm ²)	UTS/UTS _{BM} (%)	e	e / e_{BM} (%)	Tipo de fractura - Ubicación
BM	467	100.0	41.5	100.0	Dúctil
Cu	439	94.2	9.6	23.1	Frágil - Juntura

Tabla 3-4. Ensayo de tracción de una probeta de barras unidas con láminas de Cu. Resultados obtenidos y su comparación con los del BM.

A diferencia de todos los casos anteriores, la probeta falló de forma frágil en la juntura (Fig. 3.9). Por falla frágil nos referimos a que no se observa en forma evidente deformación plástica en la sección de falla. A su vez, en la sección de falla encontramos la presencia de una nueva fase color cobre - un fuerte indicio que se trata de LSNI, teniendo en cuenta que el material de aporte consta únicamente de Cu. Es decir, que el proceso de solidificación isotérmico se encuentra incompleto. Esta temática se discute extensamente en el **Capítulo 6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte.**



(a)



(b)

Fig. 3.9. Barras unidas utilizando láminas de Cu. Las probetas fallan con la práctica ausencia de deformación plástica (a), y en la en la sección de falla - es decir, en la junta (b), podemos observar cómo se extiende una fase color cobre, que se presupone que se trata de LSNI.

Finalmente podemos concluir que, a pesar de la fractura frágil y de la fuerte reducción de la elongación a la rotura, se alcanzó una UTS de al menos del 94.2% comparada con la UTS_{BM} .

3.2 Conclusiones

El objetivo del trabajo descrito en este capítulo fue la determinación de un *set* óptimo, es decir, de un conjunto de variables adecuado para la obtención de resultados satisfactorios en las uniones por el método TLPB. En particular, utilizando barras de acero al carbono como BM y cintas de Fe-B-Si como material de aporte.

Primero se realizó la determinación de las principales variables del proceso, y posteriormente se distinguió entre ellas cuáles no quedaban fijadas por las distintas soluciones tecnológicas adoptadas para la realización de las uniones. Como resultado se obtuvo que las variables reales del proceso son T_P , t y P .

Se prosiguió con un detallado análisis para proponer un *set* de T_P , t y P , con el cual se realizó la unión de barras. Como resultado se obtuvo que la solidificación isotérmica prácticamente se completó en toda la junta, y que esta última alcanzó una UTS mayor que la HAZ. Es decir, el *set* propuesto fue seleccionado satisfactoriamente.

Luego se analizó la robustez del proceso, realizando uniones con valores de T_P , t y P en el entorno del *set* propuesto, para luego ensayar a tracción las probetas obtenidas de las barras unidas. Nuevamente se obtuvo que la junta fue siempre más resistente que la HAZ, por lo que la robustez del proceso quedó demostrada.

Finalmente, y teniendo en cuenta su posterior utilización en las uniones de tubos, se realizaron uniones utilizando tanto cintas de Fe-B como láminas de Cu como material de aporte. Al ser ensayadas a tracción, las uniones utilizando cintas de Fe-B se comportaron de manera idéntica a las uniones utilizando cintas de Fe-B-Si. Por el contrario, las uniones realizadas utilizando láminas de Cu fallaron en la junta, con la práctica ausencia de deformación plástica en la sección de falla. Además, de la inspección de esta última, se distingue una fase diferente - que se presume LSNI - extendiéndose en casi toda la sección. Esto último es un fuerte indicio de una solidificación isotérmica incompleta.

3.3 Referencias

[API STANDARD 1104 2013] API STANDARD 1104, “Welding of Pipelines and Related Facilities”, *21st Ed.*, 2013.

[ASM 1991] ASM, *ASM METALS HANDBOOK VOLUME 3 Alloy Phase Diagrams*. ASM, 1991, p. 460. ISBN: 0871703777.

[ASTM A106 / A106M - 13 2013] ASTM A106 / A106M - 13, “Standard Specification for Seamless Carbon Steel Pipe for High-Temperature Service”, 2013. doi:10.1520/A0106_A0106M.

[ASTM A29 / A29M - 12e1 2012] ASTM A29 / A29M - 12e1, “Standard Specification for General Requirements for Steel Bars, Carbon and Alloy, Hot-Wrought”, 2012. doi:10.1520/A0029_A0029M.

[ASTM E8 / E8M - 13a 2013] ASTM E8 / E8M - 13a, “Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials”, 2013. doi:10.1520/E0008_E0008M.

[Cook 2011] G. O. Cook y C. D. Sorensen, “Overview of transient liquid phase and partial transient liquid phase bonding”, *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 16, pp. 5305–5323, 2011. doi:10.1007/s10853-011-5561-1.

[Hamada 2000] M. Hamada, Y. Fukada, M. Ueda y Y. Komizo, “US6059175 - Method for joining metallic materials by diffusion bonding and joined structure thereby”. USPTO, 2000.

[Kishi 1999] S. Kishi, T. Maenosono y M. Sato, “US5875954 - Bonded pipe and method for bonding pipes”. USPTO, 1999.

[Di Luozzo 2008] N. Di Luozzo, M. Fontana y B. Arcondo, “Transient liquid phase bonding of steel using an Fe–B interlayer: microstructural analysis”, *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 14, pp. 4938–4944, 2008. doi:10.1007/s10853-008-2720-0.

Capítulo 4

Uniones por TLPB utilizando tubos
acero como metal base y cintas amorfas
de Fe-B-Si como material de aporte

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos al utilizar el método TLPB para la unión tubos sin costura de acero al carbono, utilizando como material de aporte cintas amorfas del sistema Fe-Si-B Metglas® 2605SA1. Las técnicas utilizadas fueron las siguientes: SEM, EDS, EPMA, EBSD y XRD de alta resolución y alta energía.

Posteriormente se realiza una extensiva discusión de cada uno de los resultados, con sus respectivas conclusiones.

Finalmente, una conclusión final de este capítulo repasa los aspectos más destacados del mismo.

4.1 Resultados

4.1.1 Introducción

Las uniones de tubos sin costura de acero al carbono, utilizando como material de aporte cintas amorfas del sistema Fe-Si-B tienen la particularidad de que al ser observadas mediante OM o SEM, la junta se puede visualizar rápidamente, gracias al abrupto contraste entre su microestructura y la microestructura de la zona afectada por el calor (Heat Affected Zone, HAZ), como se observa en la Fig. 4.1.

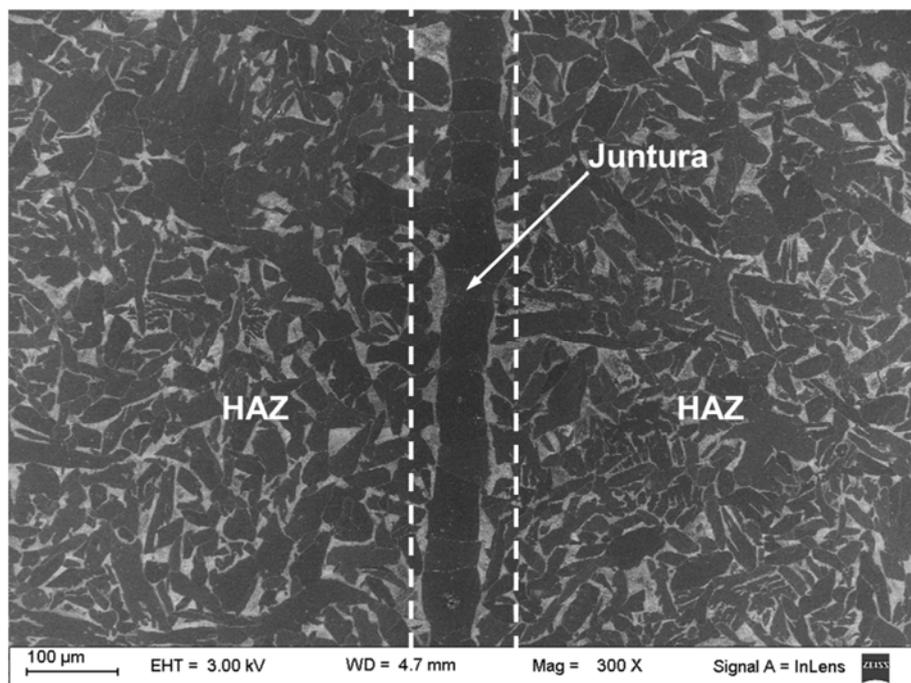


Fig. 4.1. Microestructura de la junta y de la HAZ, obtenida mediante SEM. La junta se encuentra entre las líneas de trazo (Nital 2%).

Los parámetros del proceso TLPB utilizados para las uniones realizadas son los siguientes:

- Metal Base (BM): Tubos de acero al carbono E235.
- Material de aporte: Cintas amorfas del sistema Fe-B-Si Metglas® 2605 SA1.
- Presión remota aplicada, P : 5 MPa.
- Temperatura de proceso, T_P : 1300°C.

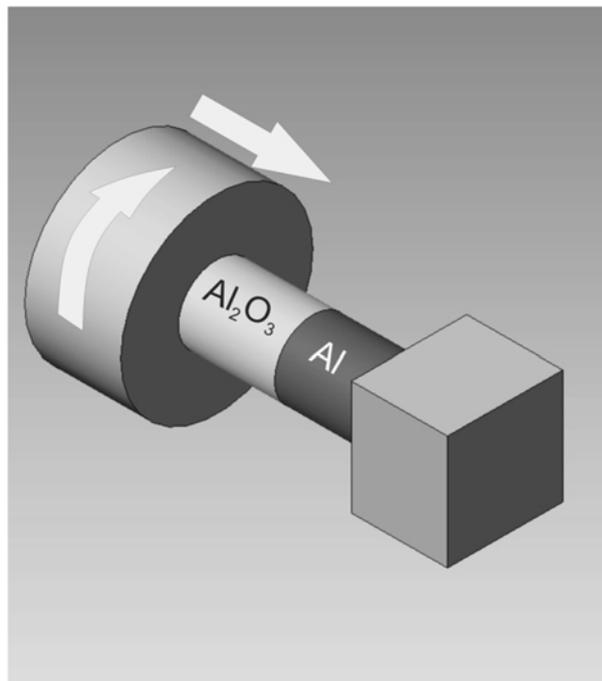
4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

- Tiempo de permanencia a T_P , t : 7min.

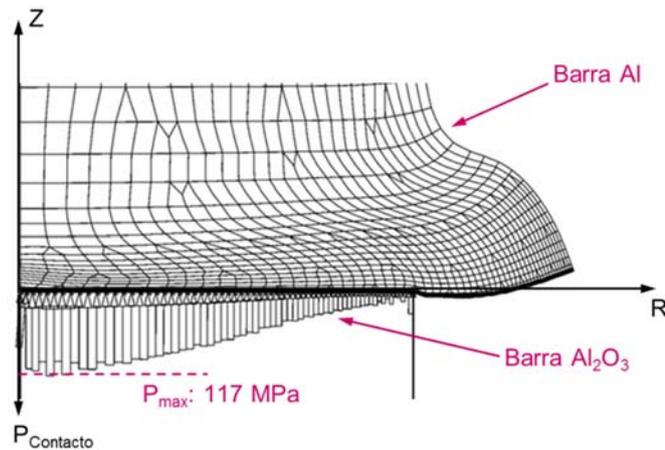
4.1.2 La presión de contacto

Antes de continuar con la caracterización microestructural, vamos a realizar una serie de consideraciones respecto de cómo se distribuye presión de contacto en las superficies a unir, que está relacionada, pero que no es coincidente, con la presión aplicada.

Zimmerman et al [Zimmerman 2009] realizó un análisis numérico de la distribución de la presión de contacto para la unión entre barras de aleación de aluminio 6061-T6 y de alúmina mediante friction welding (FRW), empleando el software comercial ADINA [ADINA]. En este trabajo se reportó que la presión de contacto no es constante, y disminuye a medida que aumenta el radio, siendo prácticamente nula en la intersección entre las superficies a unir y la superficie exterior de las barras, como se muestra en la Fig. 4.2.



(a)



(b)

Fig. 4.2. (a) Esquema del proceso FRW modelado; (b) Distribución de la presión de contacto en función del radio de las barras. Se observa una deformación plástica masiva en la barra de aluminio.

A pesar de sus diferencias, ambos procesos FRW y TLPB comparten la forma en que se genera la presión de contacto: mediante una presión aplicada en forma remota. Por lo tanto, podemos esperar el mismo comportamiento en lo que respecta a su distribución: la caída de la presión de contacto a medida que nos acercamos a una superficie libre de carga, es decir, la superficie externa para el caso de las barras, y la superficie externa e interna para el caso de los tubos.

4.1.3 Caracterización microestructural

Para facilitar la descripción de la microestructura en la juntura, definiremos tres direcciones características de la muestra, que tienen su origen en la caracterización por EBSD.

En la Fig. 4.3 se muestra el corte longitudinal de un tubo, donde se indica su radio interno R_i y el radio externo R_e . El plano de corte, en verde, contiene al eje de simetría del tubo, y por ende es un plano radial del tubo. Por lo tanto las secciones de corte, en rojo, son parte del plano radial del tubo.

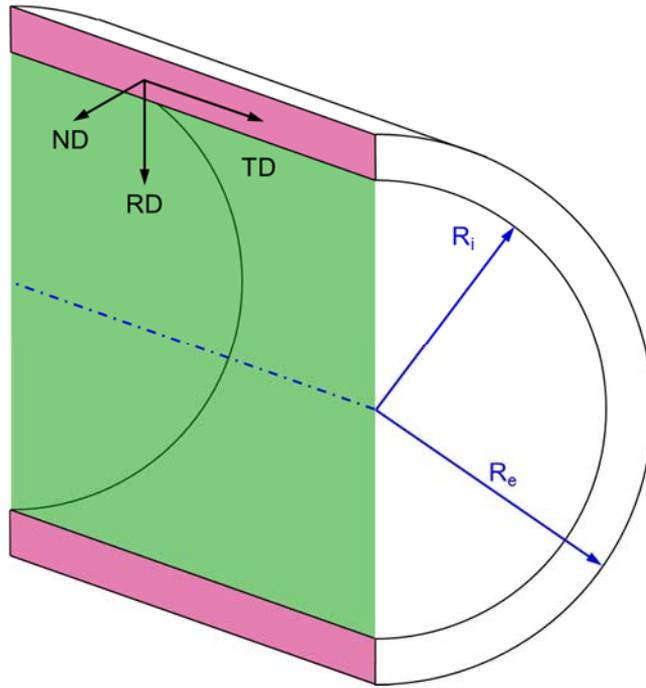


Fig. 4.3. Definición de los ejes coordenados ND, RD y TD.

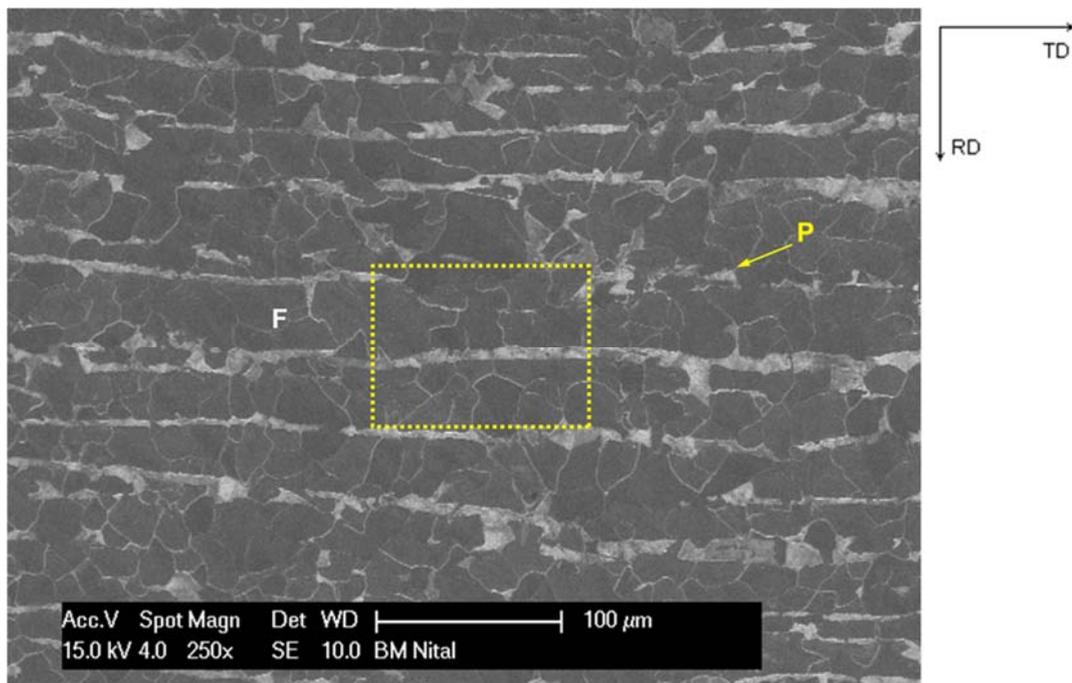
Con toda esta información en lo referente a tubo y sus secciones de corte, vamos a definir un sistema de coordenadas que utilizaremos para orientarnos en las micrografías. Los ejes coordenados de este sistema se definen a continuación:

- ND: Es la normal a la sección de corte (conocida como la *Normal Direction*).
- RD: Se encuentra en el plano de la sección de corte, en la dirección radial del tubo (conocida como la *Radial Direction*).
- TD: También se encuentra en el plano de la sección de corte, pero esta es perpendicular a la anterior (conocida como la *Transverse Direction*). En nuestro caso en particular, TD es coincidente con la dirección de laminación del tubo.

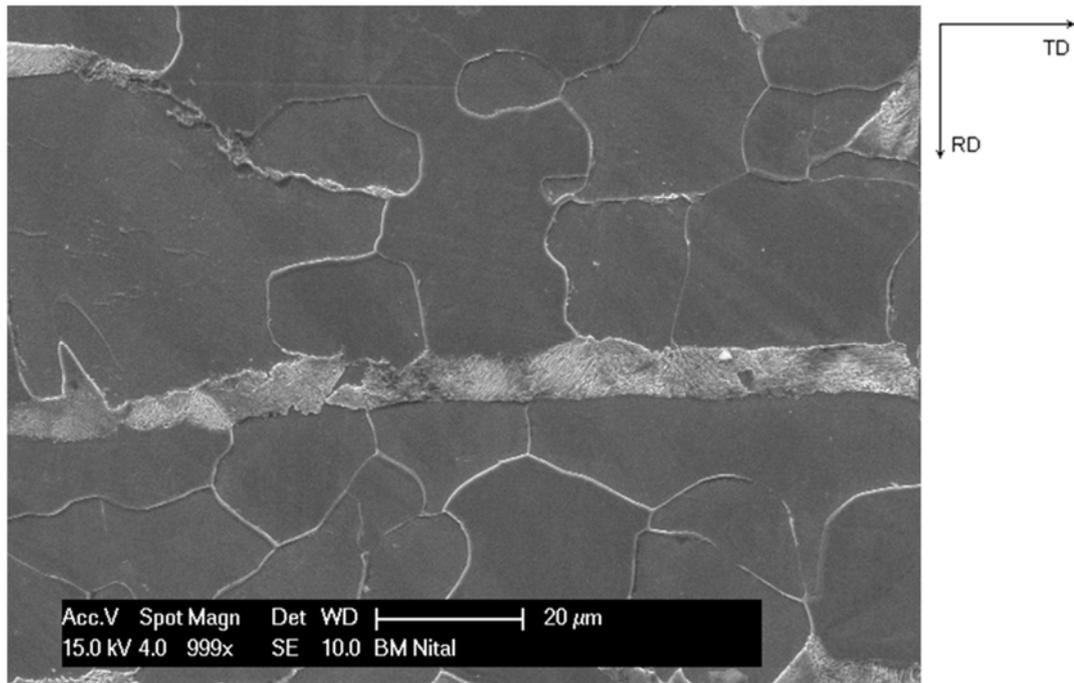
Cabe notar que todas las muestras extraídas de los tubos para su posterior caracterización fueron cortadas de manera tal que la superficie observada siempre es coincidente con una sección de corte tal como se especificó en la Fig. 4.3.

4.1.3.1 Caracterización microestructural del metal base

El BM consta de una microestructura ferrítica/perlítica en la que se aprecia claramente el fenómeno de *banding* [Krauss 2002], tal como se indica en la Fig. 4.4, típica de los aceros al carbono laminados en caliente. Esto está de acuerdo a las especificaciones del tubo, del grado de acero no aleado E235 según la norma EN 10297-1 “Tubos de acero sin costura para usos mecánicos e ingeniería en general” [DIN EN 10297-1 2003].



(a)



(b)

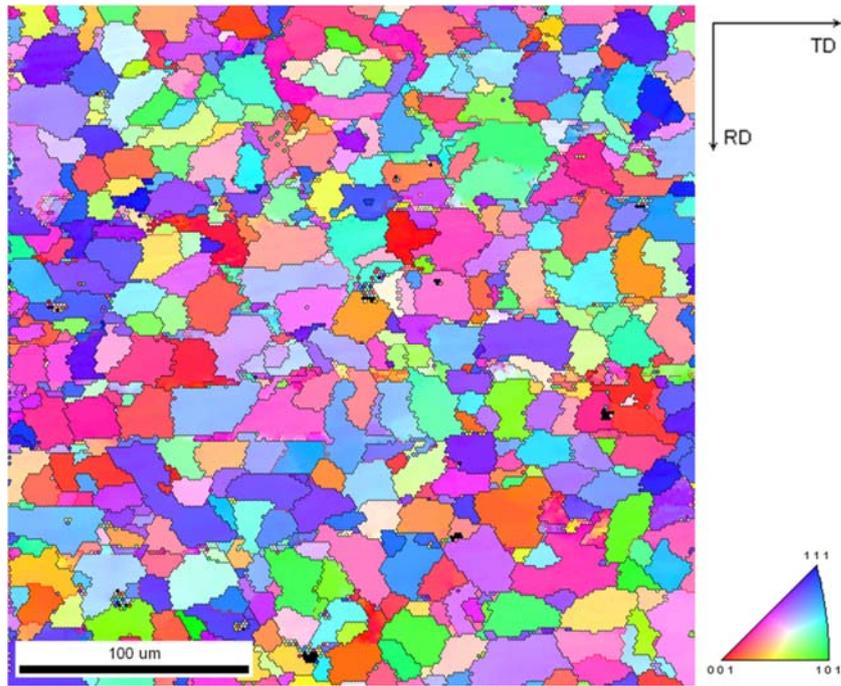
Fig. 4.4. Microestructura del BM. Imagen SEM en modo SE. (a) Se indican los distintos microconstituyentes: la ferrita (obscura) y la perlita (clara). Se aprecia cómo se alternan formando bandas; (b) Detalle de (a), según lo indicado con la línea de puntos. Se observa claramente la perlita, de muy fino interespaciado (Nital 2%).

Una de las características que se suele indicar es el tamaño de grano austenítico previo. Sin embargo, en muchas ocasiones resulta muy difícil realizar dicha tarea.

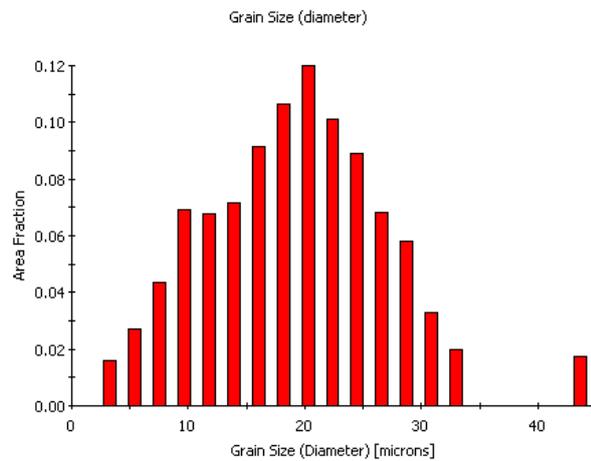
Sin embargo, mediante EBSD es posible obtener una distribución del tamaño de los granos de ferrita, la cual puede utilizarse como referencia al analizar las microestructuras de la HAZ y de la junta.

En la Fig. 4.5 podemos ver que cuando se gráfica el tamaño de grano en función de la fracción de área, se obtiene una curva similar a una distribución normal, con un valor medio de 19 μm. Cabe destacar que con el software utilizado, el tamaño de grano es el diámetro del círculo cuya área es igual al área del grano en cuestión.

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte



(a)

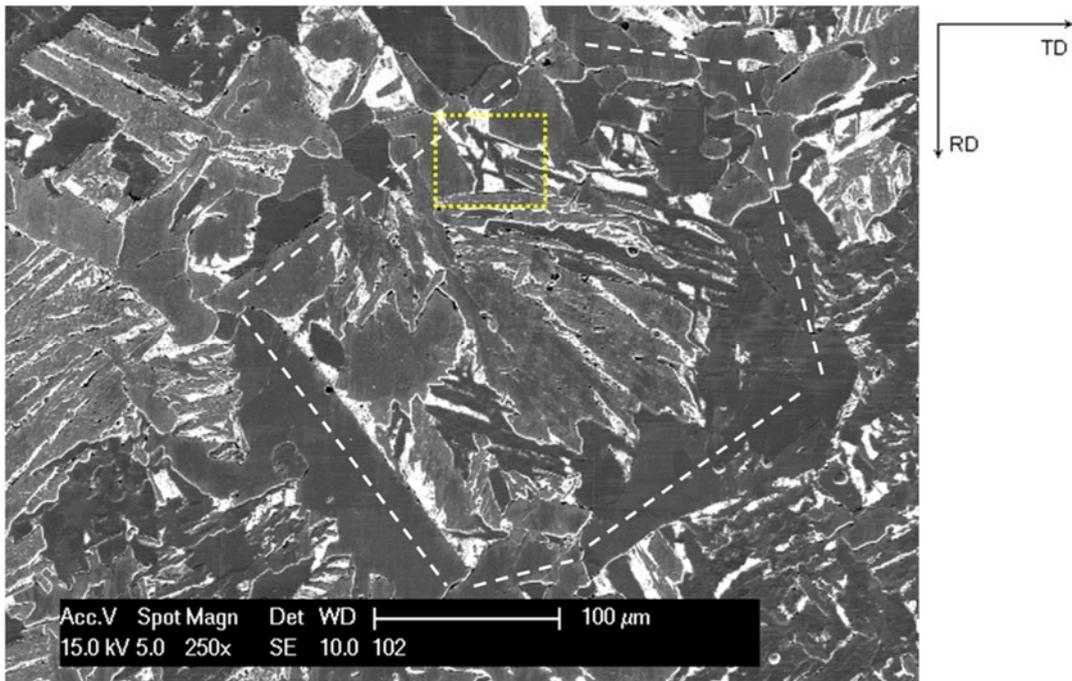


(b)

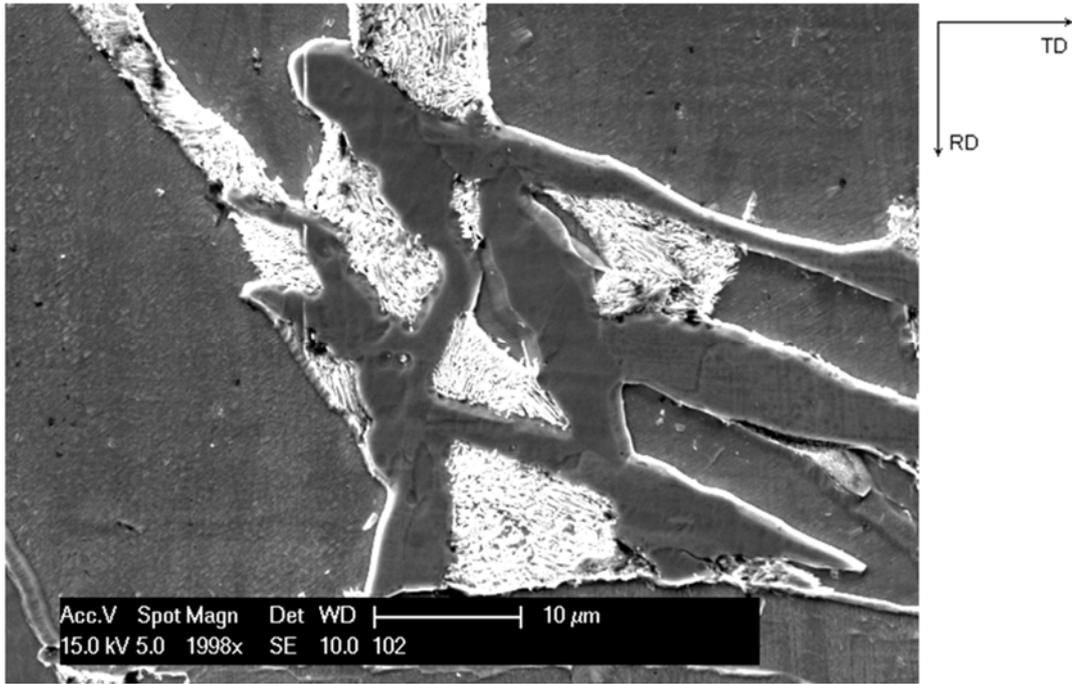
Fig. 4.5. EBSD en el BM. (a) IPF de la ND. Con líneas negras, bordes de grano de alto ángulo (High Angle Grain Boundaries, HAGB, $\theta > 15^\circ$) mientras que con líneas rojas se indican los bordes de grano de bajo ángulo (Low Angle Grain Boundaries, LAGB, $\theta \leq 15^\circ$); (b) Tamaño de grano vs. Fracción de área.

4.1.3.2 Caracterización microestructural de la HAZ

La HAZ nuevamente consta de una microestructura ferrítica/perlítica, pero debido al fuerte crecimiento de grano, no se observa el fenómeno de *banding*. Esto sucede cuando el tamaño de grano austenítico previo es al menos 2 veces el espaciado entre las bandas, que podía alcanzar hasta los 50 μm [Krauss 2002]. Al no encontrarse presente el efecto de *banding*, es posible identificar bordes de grano austenítico al identificar la ferrita proeutectoide que se nucleó en ellos, destacándose por su longitud, del orden de los 200 μm (Fig. 4.6).



(a)



(b)

Fig. 4.6. Microestructura de la HAZ. Imagen SEM en modo SE. (a) Con línea de trazos se indica la posición de la ferrita proeutectoide que se formó en el borde de grano austenítico previo; (b) Detalle de (a), según lo indicado con la línea de puntos. Se observa claramente la perlita, de muy fino interespaciado (Nital 2%).

Mediante EBSD también podemos ver como los granos de ferrita se alinean a lo largo de los bordes de grano austenítico previo (Fig. 4.7). Estos se distinguen por la ausencia de perlita, a diferencia del interior de grano. La cementita de la perlita aparece como una fase oscura en el mapa de IQ ya que no es indexada, pero si la ferrita que la rodea, lo que permite su rápida identificación. Además, se observa una microestructura menos refinada y menos equiaxiada al compararla con la del BM.

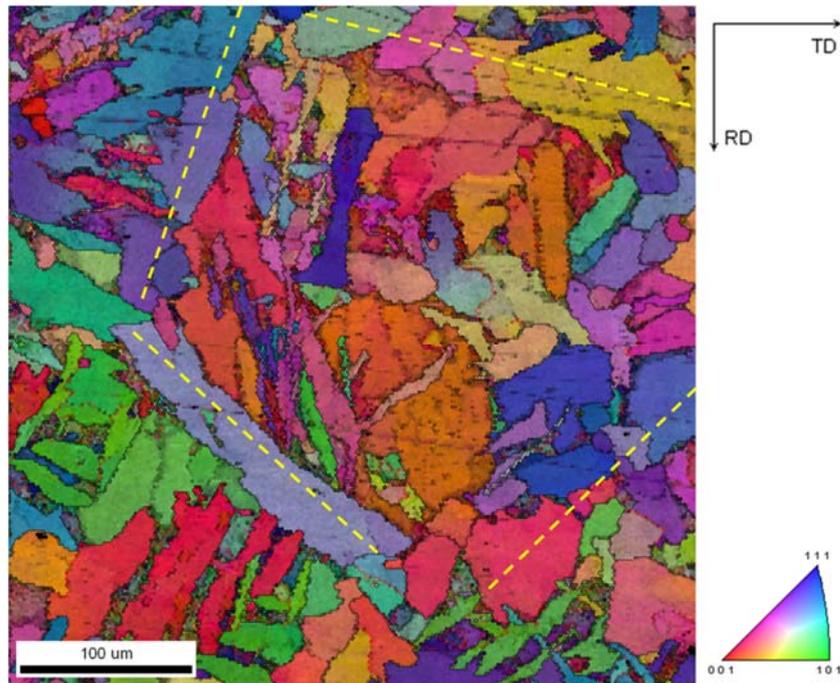


Fig. 4.7. EBSD en la HAZ - Mapa de IQ + IPF de la ND. Con líneas negras se indican los HAGB ($\theta > 15^\circ$) mientras que con líneas rojas se indican los LAGB ($\theta \leq 15^\circ$). Con línea de trazos se indica la posición de la ferrita proeutectoide que se formó en el borde de grano austenítico previo.

Al igual que el BM, se puede graficar el tamaño de grano en función de la fracción de área en la HAZ. A diferencia del primero, se observa que un amplio rango de tamaños de grano contribuye al área total con un valor medio de $47 \mu\text{m}$ (Fig. 4.8).

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

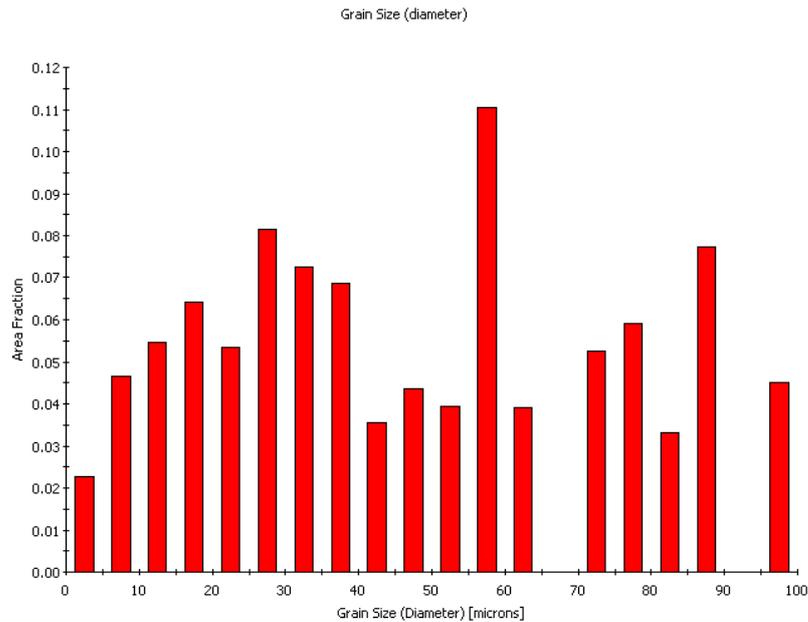


Fig. 4.8. EBSD en la HAZ - Tamaño de grano vs. Fracción de área.

4.1.3.3 Caracterización microestructural de la junta

La microestructura en la junta se presenta de dos formas, dependiendo en que parte del tubo nos encontremos:

- La Zona Exterior, que se extiende desde la superficie externa y tiene una profundidad de aproximadamente 2.5 mm, es decir, prácticamente el 25% del espesor del tubo, siendo este último de $9.5 \text{ mm} \pm 12.5 \%$ [DIN EN 10297-1 2003]. Se caracteriza por la presencia intermitente de defectos, asociados con un proceso de solidificación isotérmico incompleto.
- La Zona Interior, que comprende todo el resto de la junta hasta la superficie interna. En dicha zona, el proceso de solidificación isotérmico se completó prácticamente en su totalidad.

Cabe aclarar que no se indica *en su totalidad* debido a que, por inspección metalográfica, se analiza sólo un plano radial de los infinitos que posee el tubo.

4.1.3.3.1 Zona interior

Vamos a comenzar con la zona más extensa de ambas, en donde se completó el proceso TLPB, y que además se utilizará como referencia para cuando se describa la Zona Exterior.

En esta zona toda la junta tiene el aspecto que se muestra en la Fig. 4.9. Está compuesta exclusivamente por granos de ferrita, a diferencia de la HAZ con su microestructura ferrítica/perlítica.

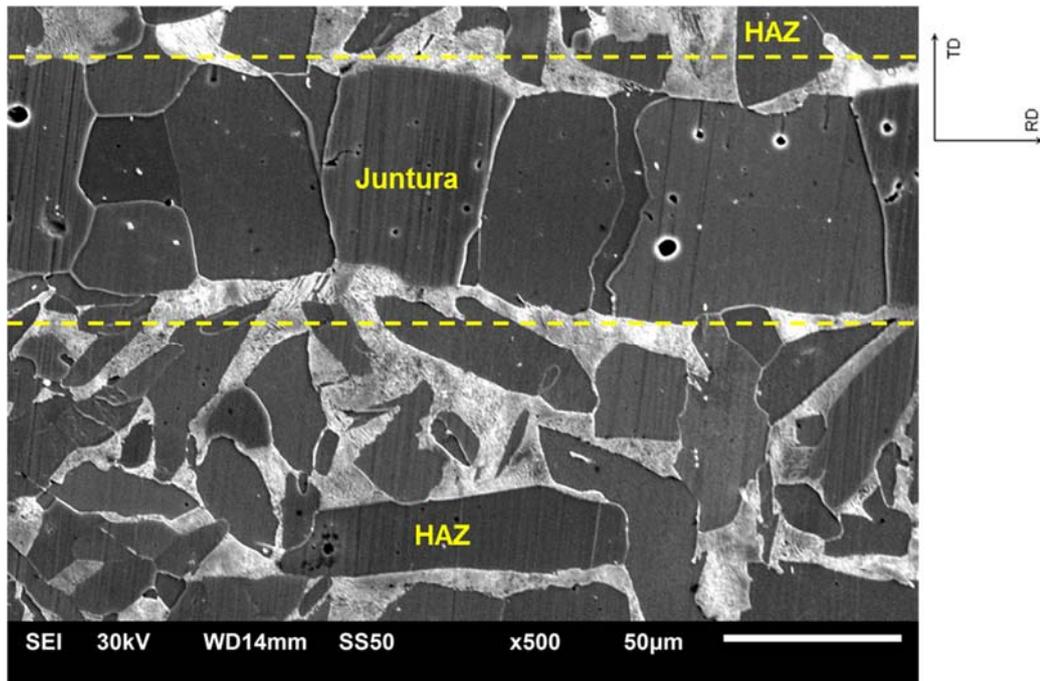


Fig. 4.9. Microestructura de la junta, obtenida mediante SEM. Entre líneas de trazo se observan claramente los granos de ferrita, que contrastan fuertemente con la HAZ, compuesta por ferrita y perlita (Nital 2%).

4.1.3.3.1.1 Caracterización por SEM

Por inspección metalográfica se encontraron tres tipos de microestructura en la junta:

- Tipo A: Granos de ferrita que se extienden sobre todo el ancho de la junta, es decir, a lo largo de TD (Fig. 4.10).

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

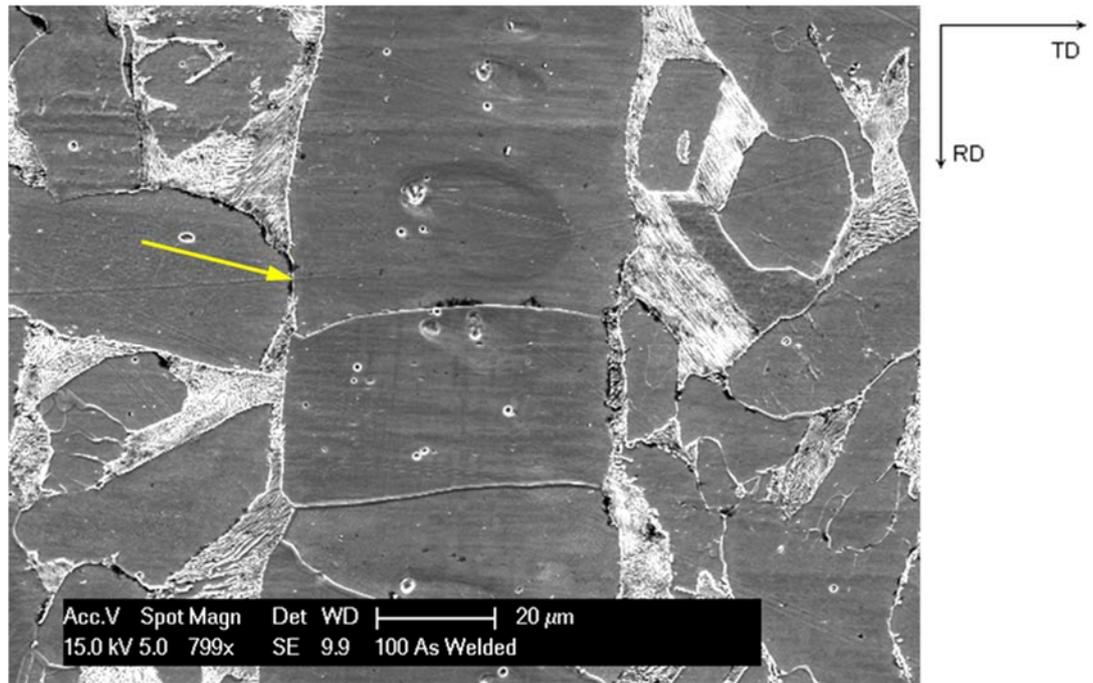


Fig. 4.10. Microestructuras encontradas en la junta cuando se completó el proceso TLPB - Tipo A. Las flechas amarillas indican los bordes de grano que pudieron distinguirse entre la junta y la HAZ (Nital 2%).

Sólo es posible distinguir algunos bordes de grano entre la junta y la HAZ. En general encontramos los granos de ferrita de la junta limitados por estructuras perlíticas de la HAZ. Por lo tanto, no es posible determinar si estos granos de ferrita comparten la misma orientación cristalográfica respecto a granos en la HAZ.

Este es el tipo de microestructura más frecuente.

- Tipo B: Se observan dos o más granos en el ancho de la junta (Fig. 4.11).

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

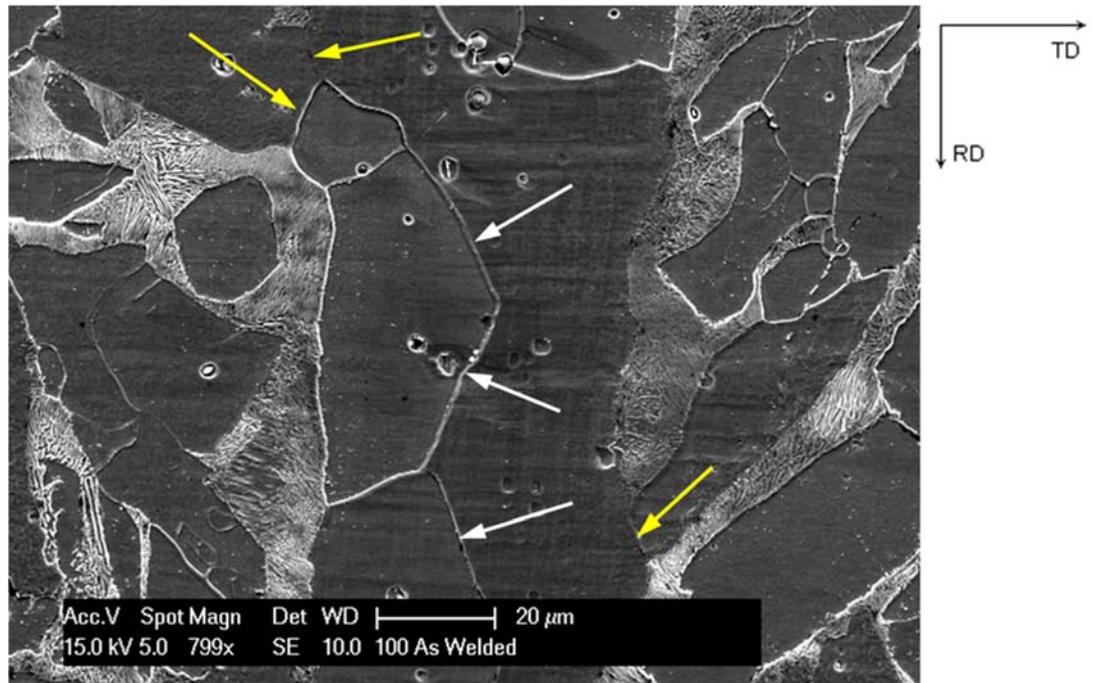


Fig. 4.11. Microestructuras encontradas en la junta cuando se completó el proceso TLPB - Tipo B. Las flechas amarillas indican los bordes de grano que pudieron distinguirse entre la junta y la HAZ mientras que las flechas blancas indican bordes de grano de ferrita en el interior de la junta (Nital 2%).

Este tipo de microestructura sólo se encontró en forma intermitente. También en este caso, como en el Tipo A, es posible distinguir sólo algunos bordes de grano entre la junta y la HAZ.

- Tipo C: Se observan granos de ferrita que son compartidos entre la junta y la HAZ, es decir, comparten la misma orientación cristalográfica (Fig. 4.12). Este tipo de microestructura es el menos frecuente.

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

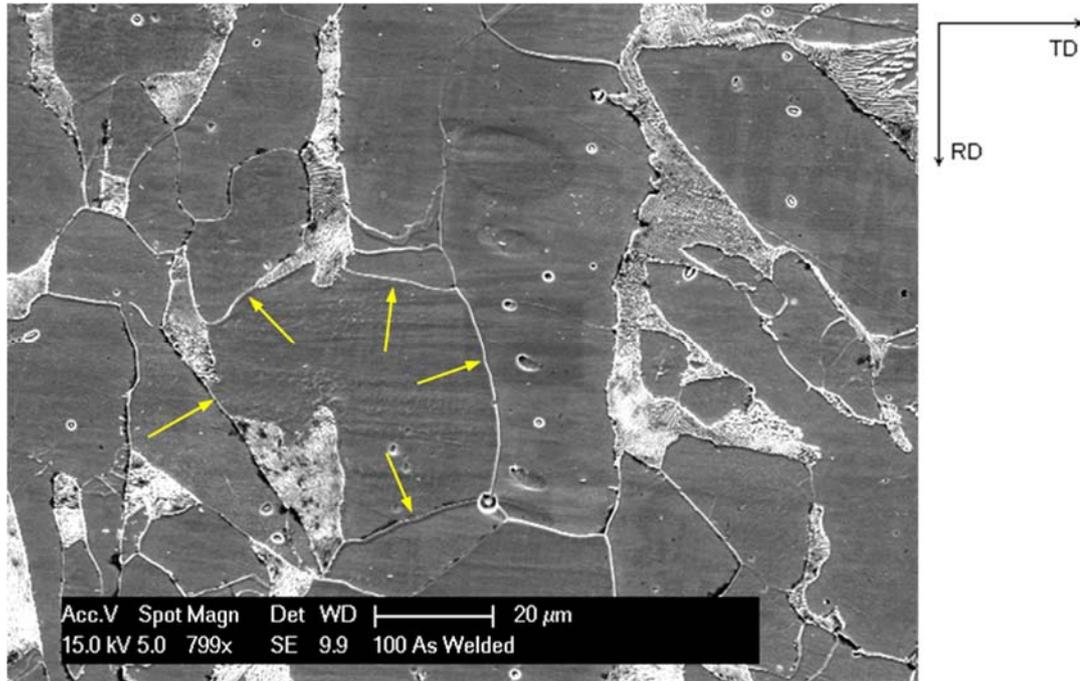


Fig. 4.12. Microestructuras encontradas en la junta cuando se completó el proceso TLPB - Tipo C. Las líneas amarillas indican los bordes de grano de un grano de ferrita compartido entre la junta y la HAZ (Nital 2%).

Cabe destacar que cuando la junta alcanza la superficie interna, no se observa que esta cambie de aspecto respecto de otras posiciones dentro de la Zona Interior, a excepción de una delgada capa sobre la superficie interna, de aproximadamente 50 μm, la cual fue oxidada durante el ciclo térmico (Fig. 4.13). Recordemos que el volumen interior del tubo no es protegido por atmósfera alguna.

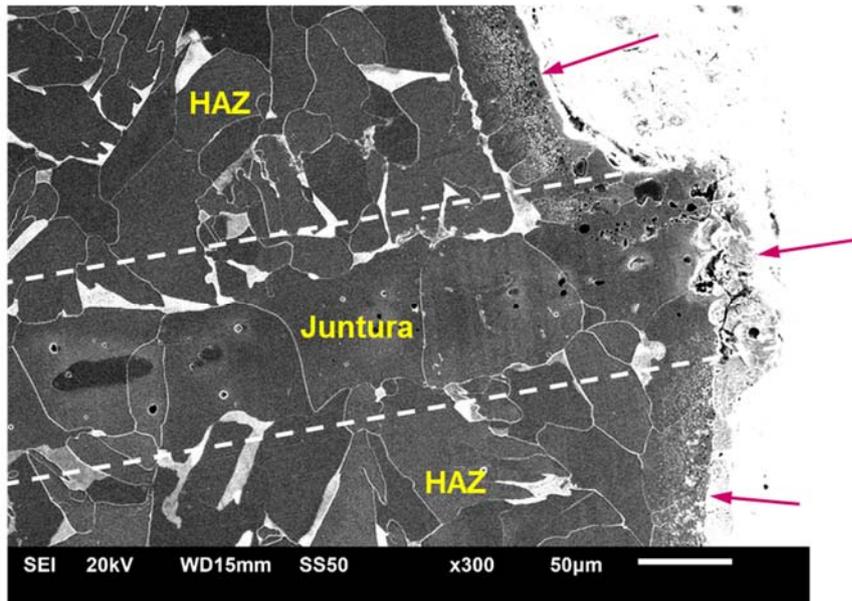


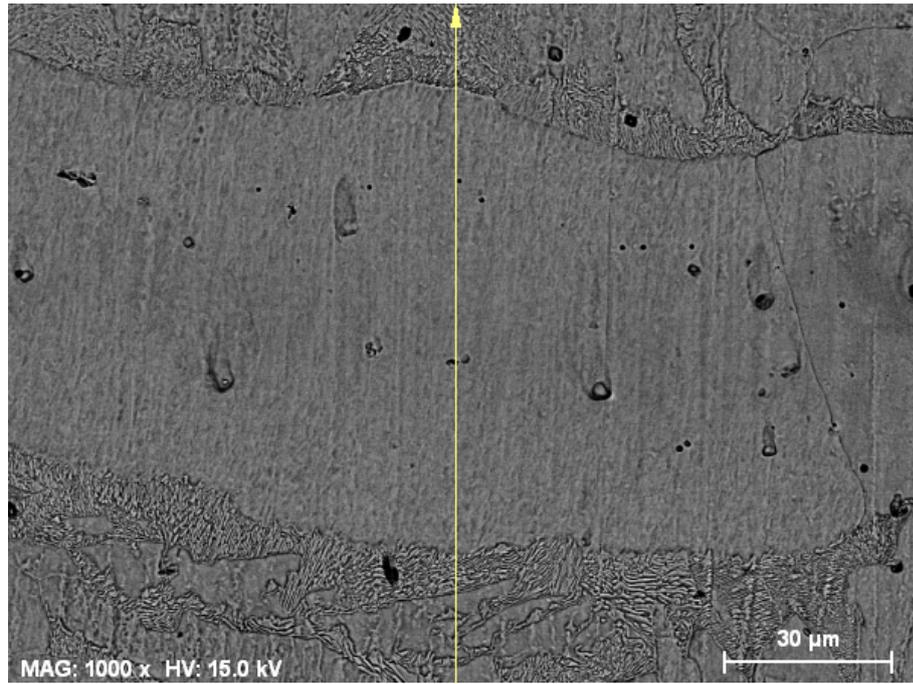
Fig. 4.13. Intersección de la junta con la superficie interna del tubo. Se observa que la junta tiene una microestructura Tipo A, es decir, que finalizó el proceso de solidificación isotérmico. Con flechas rojas se indican las zonas afectadas por la oxidación (Nital 2%).

4.1.3.3.1.2 Caracterización por EDS y EPMA

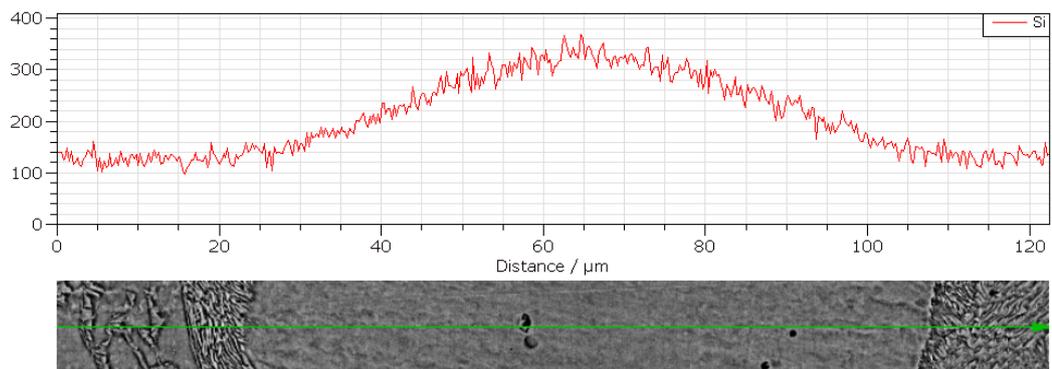
Se realizaron perfiles de composición química a través de los granos de ferrita de la junta, y la HAZ adyacente a ella, tanto por EDS como por EPMA. De esta manera, se puede estudiar cómo se llevó a cabo el proceso de interdifusión de los distintos elementos en la unión, tanto de aquellos que provienen del material de aporte como del BM.

En lo que respecta a los resultados obtenidos por EDS, se obtuvieron perfiles de concentración de Si tal como los ilustrados en la Fig. 4.14.

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte



(a)



(b)

Fig. 4.14. Perfil de Si obtenido por EDS. (a) Imagen SEM en modo BSE de la zona donde se realizó la medición (Nital 2%); (b) Perfil obtenido de Si junto con un detalle de la zona donde se realizó la medición. Tanto la línea amarilla como la verde indican la posición y extensión del perfil.

En lo que respecta a su forma, el perfil de Si es prácticamente simétrico respecto del semiespesor de la junta, y su forma es coincidente con los perfiles de difusión en estado sólido con una fuente finita. Esto último se encuentra en coincidencia con los modelos teóricos del proceso TLPB.

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

En cuanto a la relación de los valores medidos con la microestructura observada, se puede distinguir claramente que cuando la composición de Si se encuentra por encima de un valor umbral mínimo - correspondiente a la concentración en la HAZ - no se observa la presencia de perlita. En otras palabras, la junta es la zona donde la concentración de Si se encuentra siempre por encima de este valor umbral.

Para disponer de información cuantitativa de mayor precisión, se realizaron perfiles mediante EPMA. En la Fig. 4.15 se presentan los resultados obtenidos para el Si - proveniente del material de aporte - y el Mn - proveniente del BM.

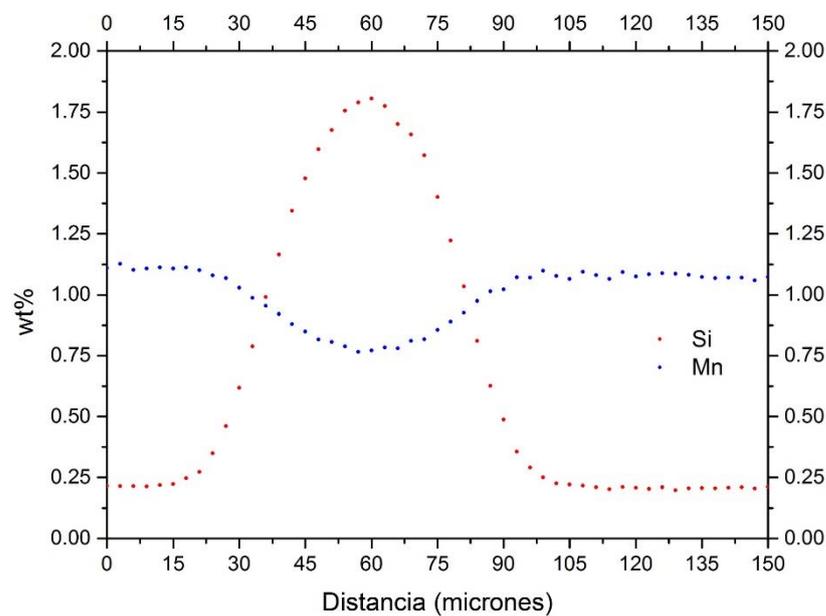


Fig. 4.15. Perfiles de Si y Mn obtenidos mediante EPMA.

Se destaca que el perfil de Mn tiene la misma forma que el de Si, pero en sentido inverso, es decir, nos está mostrando un empobrecimiento de Mn en la junta.

Se observa un alto contenido de Si en el máximo del perfil - 1.81 wt%, junto con un ligero empobrecimiento de Mn, con un valor mínimo de 0.77 wt%. Además, los valores medidos en la base de los perfiles de Si y Mn son 0.24 y 1.09 wt% respectivamente, coincidentes con los valores indicados para el BM por el fabricante.

4.1.3.3.1.3 Caracterización por EBSD

Para obtener más información de los granos de ferrita en la junta, se caracterizó a esta región mediante EBSD. Esta técnica posee la ventaja de permitir visualizar la orientación de cada grano de ferrita así como de las estructuras perlíticas, ya que se posee la capacidad de indexar la orientación de la ferrita entre las lamelas de cementita.

Las mismas zonas donde se realizaron los análisis por EBSD fueron posteriormente observadas por SEM en modo BSE. De esta manera podemos obtener información combinada sobre la orientación cristalográfica de la microestructura caracterizada.

El resultado a destacar de estas observaciones combinadas es que cuando la microestructura de la junta se presenta como Tipo A o Tipo B, el abrupto cambio en la microestructura de ferrita a perlita entre la junta y la HAZ es coincidente con un borde de grano (Fig. 4.16 y Fig. 4.17). En otras palabras, en la junta tenemos granos de ferrita que no son compartidos con la HAZ. Además, se puede apreciar que estos granos de ferrita en la junta tienen orientaciones cristalográficas diferentes entre sí, con una gran mayoría de HAGB entre los mismos.

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

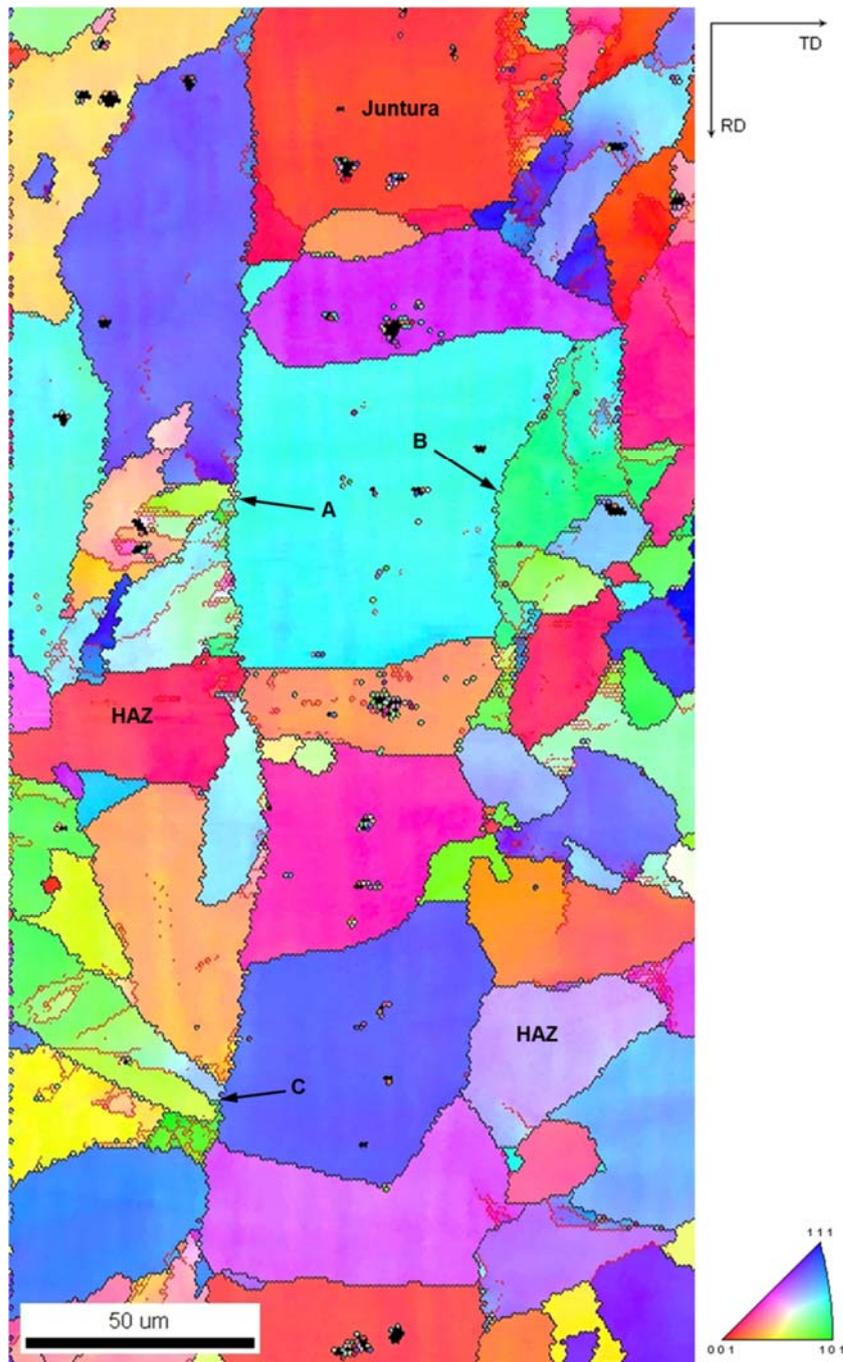
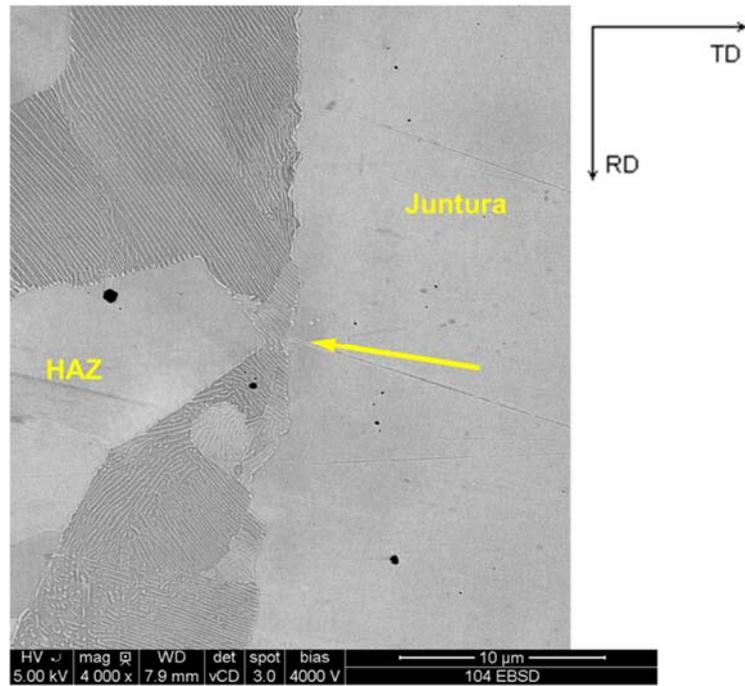
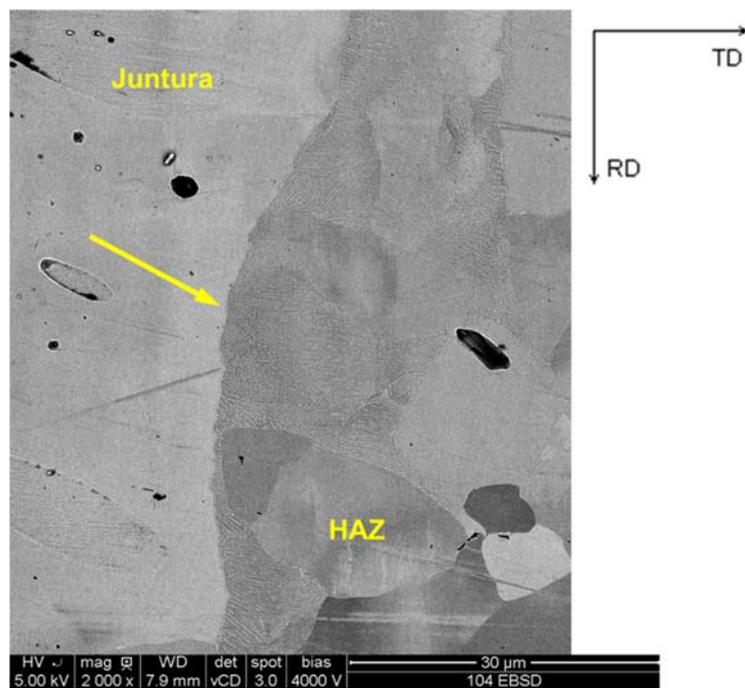


Fig. 4.16. IPF de la ND en la junta. Las flechas A, B y C indican las posiciones que fueron posteriormente observadas mediante SEM en la Fig. 4.17. En trazo negro se indican los HAGB ($\theta > 15^\circ$), mientras que en trazo rojo se indican los LAGB ($\theta \leq 15^\circ$).

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

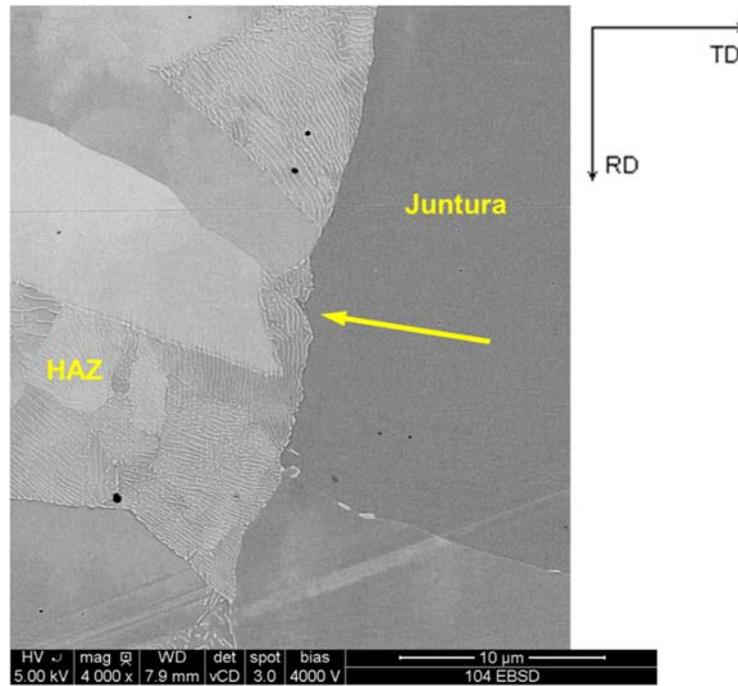


(a)



(b)

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte



(c)

Fig. 4.17. Caracterización por SEM en modo BD en la Posiciones A (a), B (b) y C (c) de la Fig. 4.16. Se observa claramente la coincidencia entre la transición microestructural entre ferrita y perlita con los bordes de grano observados por EBSD. La microestructura de la juntura es del Tipo A (Sílica Coloidal).

Cabe destacar el predominio de los HAGB por sobre los LAGB. En particular, los HAGB que separan granos con una orientación cristalográfica aleatoria entre sí. Por el contrario, las redes de sitios de coincidencia (Coincidence Site Lattice, CSL) apenas alcanzaron el 1% de la extensión total de los bordes de grano detectados, prácticamente en su totalidad del tipo $\Sigma 3$ (Fig. 4.18).

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

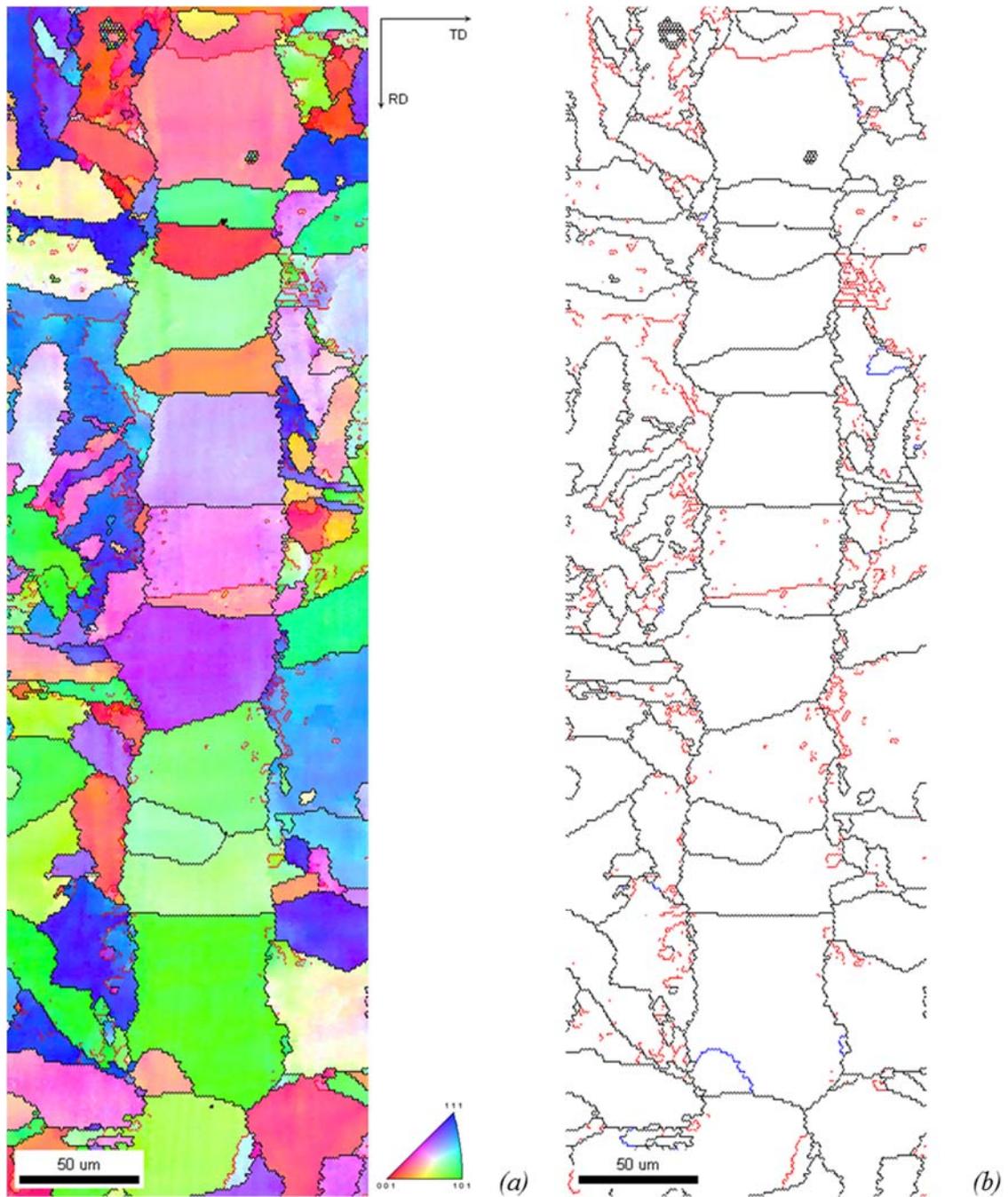
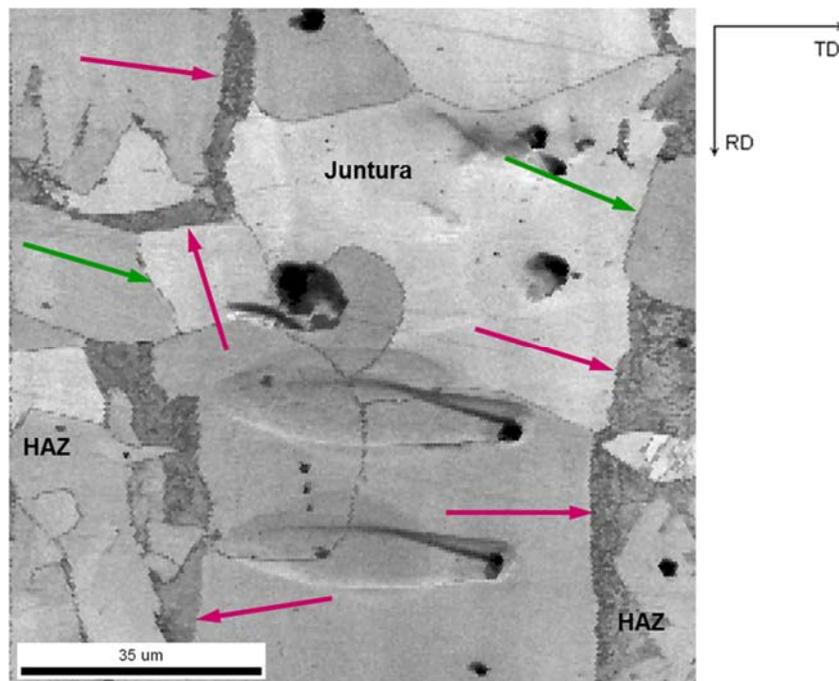


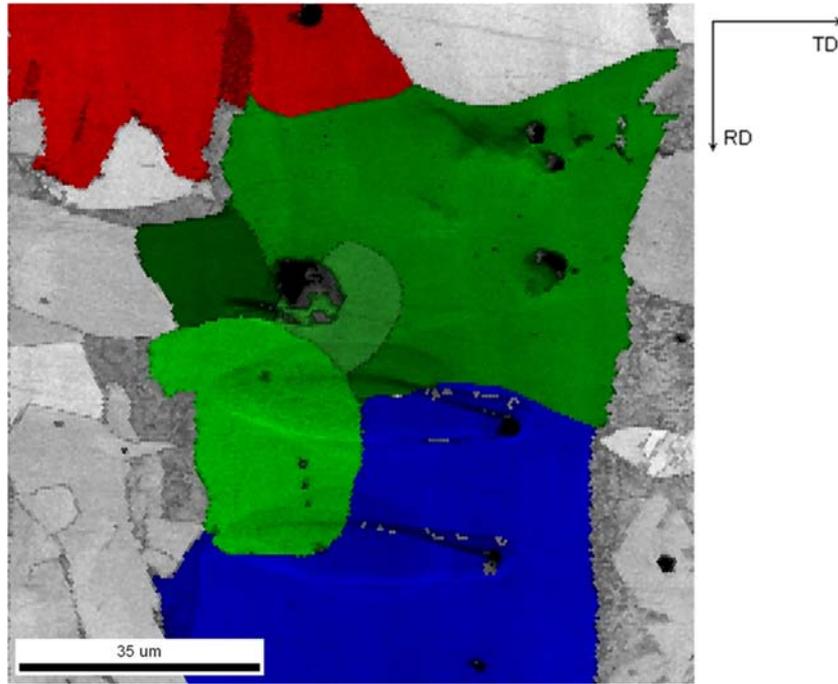
Fig. 4.18. EBSD en la juntura. (a) IPF de la ND en la juntura. En trazo negro se indican los HAGB, mientras que en trazo rojo se indican los LAGB. Se destaca como prevalecen los primeros; (b) Detalle de (a), donde solo se indican los bordes de grano, discriminando los HAGB entre aquellos que corresponden a una determinada CSL - en este caso particular $\Sigma 3$, en azul - de aquellos que separan granos con una orientación cristalográfica aleatoria entre sí.

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

Por otro lado en la Fig. 4.19 podemos ver los tres Tipos de microestructuras de la junta en una misma imagen: un grano de ferrita extendiéndose en todo el ancho de la junta (Tipo A), para luego cubrir ese mismo ancho con otros granos de ferrita (Tipo B). Ninguno de estos granos se comparte con la HAZ. También puede divisarse claramente un borde de grano entre dos granos de ferrita, uno de la junta y el otro de la HAZ. Finalmente, podemos distinguir como un mismo grano de ferrita es compartido por la junta y la HAZ, es decir, comparten la misma orientación cristalográfica (Tipo C).



(a)



(b)

Fig. 4.19. EBSD en la junta. (a) Mapa de IQ de la zona analizada. Las flechas rojas indican zonas de bajo IQ (más oscuras) asociadas con la presencia de estructuras perlíticas. Las flechas verdes indican bordes de grano entre granos de ferrita de la junta y de la HAZ; (b) Mapa de IQ junto con granos en correspondencia con las distintos tipos de microestructuras. En azul, un grano del Tipo A, en distintos tonos de verde granos conformando una microestructura del Tipo B, y en rojo un grano Tipo C.

Mediante esta técnica también se observó la junta en la adyacencias de la superficie interna - a $\sim 300 \mu\text{m}$ desde esta última. Como se muestra en la Fig. 4.20, se observa claramente una microestructura del Tipo A en la junta, es decir, que a pesar de la proximidad con la superficie interna, que se encuentra descargada, el proceso de solidificación isotérmico no se vio afectado.

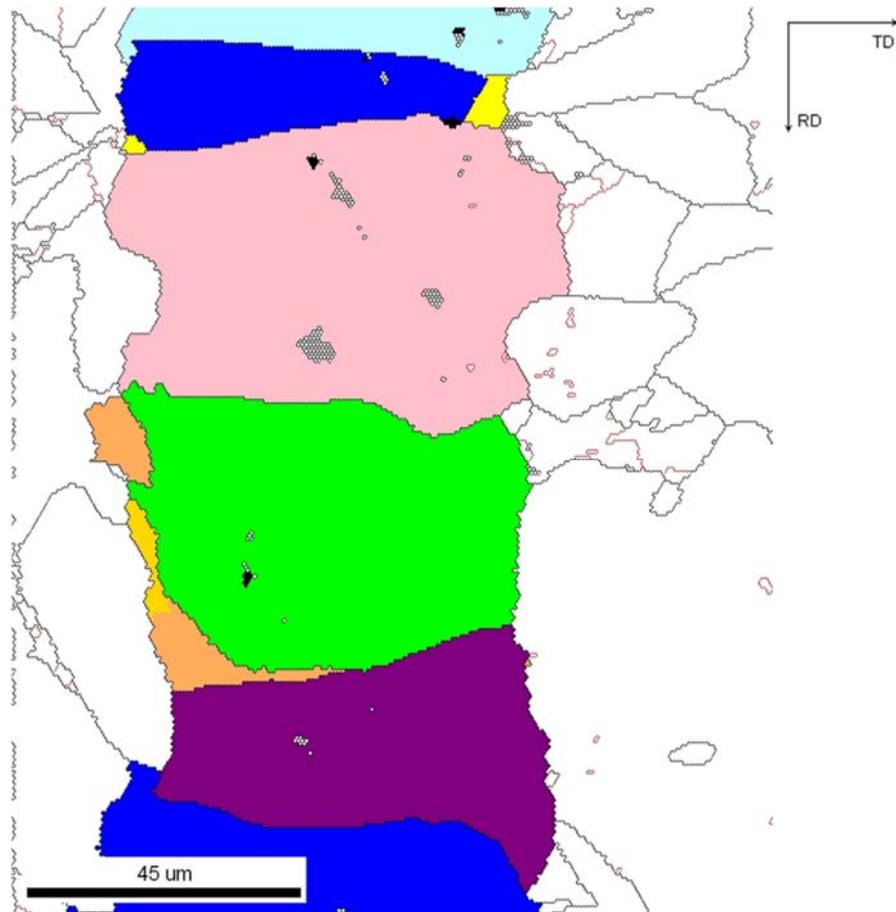


Fig. 4.20. EBSD en la junta, próxima a la superficie interna. En color, los granos pertenecientes a la junta. No se aprecian diferencias sustanciales respecto a otras posiciones en la junta, con una solidificación isotérmica prácticamente completa y una microestructura preponderante del Tipo A.

4.1.3.3.2 Zona Exterior

Se continuará el estudio en las adyacencias a la zona externa del tubo. En esta región encontramos inclusiones en forma intermitente, las cuales tienen dos orígenes:

- Inclusiones presentes en el acero, que se formaron durante su proceso de aceración. Este fenómeno se debe a que los frentes de solidificación van arrastrando las inclusiones que encuentran en su camino, favoreciendo su aglomeración [Di Luo 2008].
- Líquido solidificado no isotérmicamente (LSNI), es decir, es el resultado de un proceso incompleto de solidificación isotérmico.

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

A su vez, observamos que, a medida que nos acercamos a la superficie exterior, las inclusiones se encuentran con mayor frecuencia y tamaño.

En esta zona también encontramos una junta similar a la de la Zona Interior, compuesta principalmente por ferrita, aunque no se encuentra tan bien definida y en la proximidad de los defectos se dificulta aún más su delimitación.

4.1.3.3.2.1 Caracterización por SEM

En la Fig. 4.21 y Fig. 4.22 podemos ver el aspecto típico de la junta en las cercanías de la superficie externa. En ellas se observan dos tipos de inclusiones:

1. Tipo 1: De forma aproximadamente circular o ligeramente elípticas, con su eje mayor alineado con RD. Sus tamaños son comparables con el ancho de la junta, cuya longitud dominante puede alcanzar hasta los 40 μm . Este es el caso de las inclusiones provenientes del acero.
2. Tipo 2: Elongadas en la dirección RD, y en algunos casos comenzando a partir de inclusiones del Tipo 1. En ellas, se observa una microestructura no uniforme, con ciertas similitudes a la de un eutéctico (Fig. 4.23). Este es el caso del LSNI.

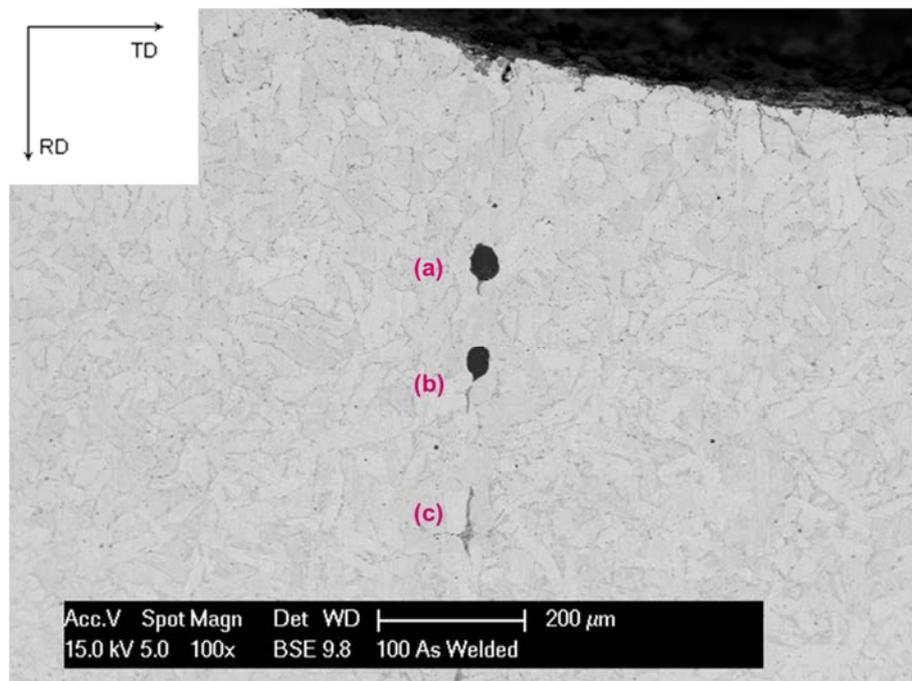
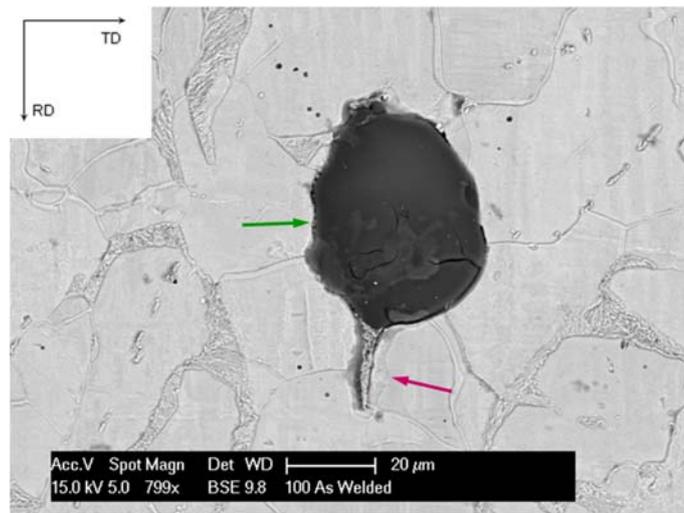
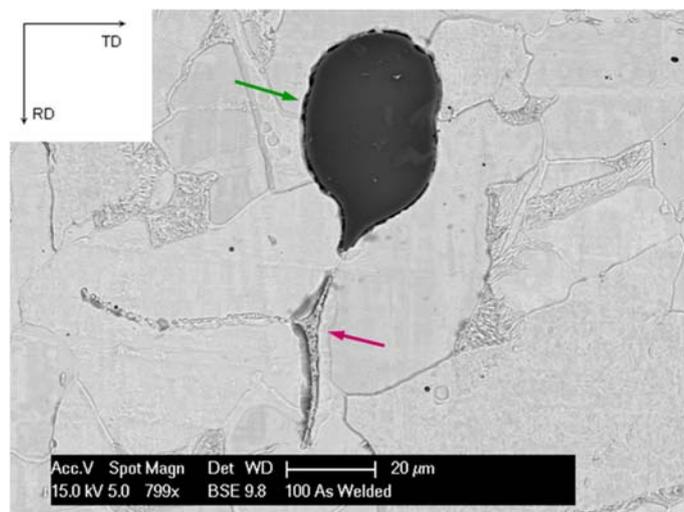


Fig. 4.21. Inclusiones en la Zona Exterior. Se destacan los detalles (a), (b) y (c) pertenecientes a la Fig. 4.22 (Nital 2%).

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

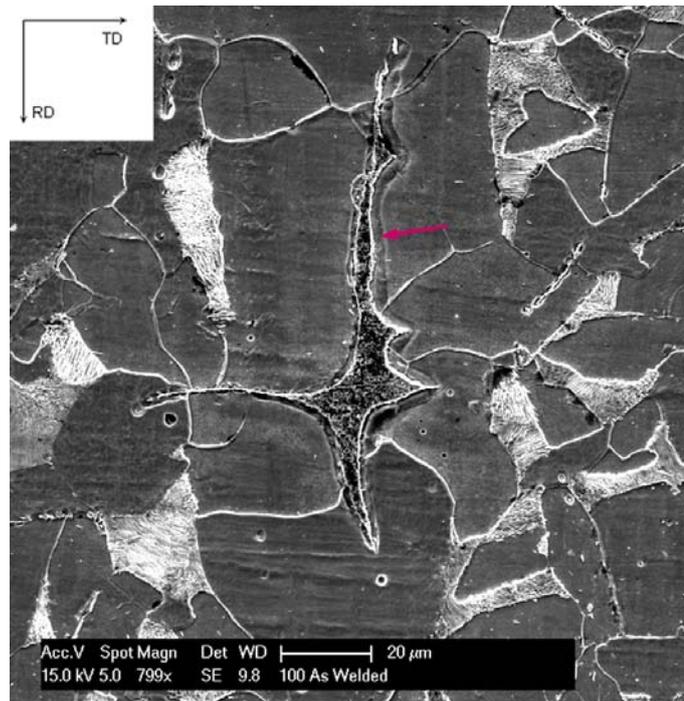


(a)



(b)

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte



(c)

Fig. 4.22. Detalles de cada una de las inclusiones de la Fig. 4.21. Con flechas verdes se indican inclusiones del Tipo 1, mientras que con flechas rojas se indican inclusiones del Tipo 2 (Nital 2%).

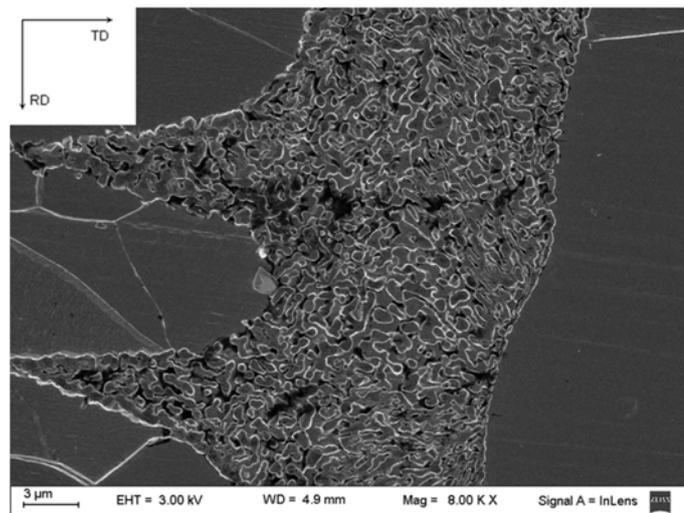


Fig. 4.23. Microestructura de las inclusiones del Tipo 2 (Nital 2%).

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

En la Fig. 4.24 se destaca cómo la junta en las inmediaciones de las inclusiones - en este caso del Tipo 2 - se encuentra delimitada de una forma menos clara, donde se observa con más frecuencia granos de ferrita compartidos por la junta y la HAZ. Otra característica destacable es que la microestructura en la junta es similar a la del Tipo B, es decir, son necesarios varios granos de ferrita - además de la inclusión - para cubrir su ancho de la dirección TD.

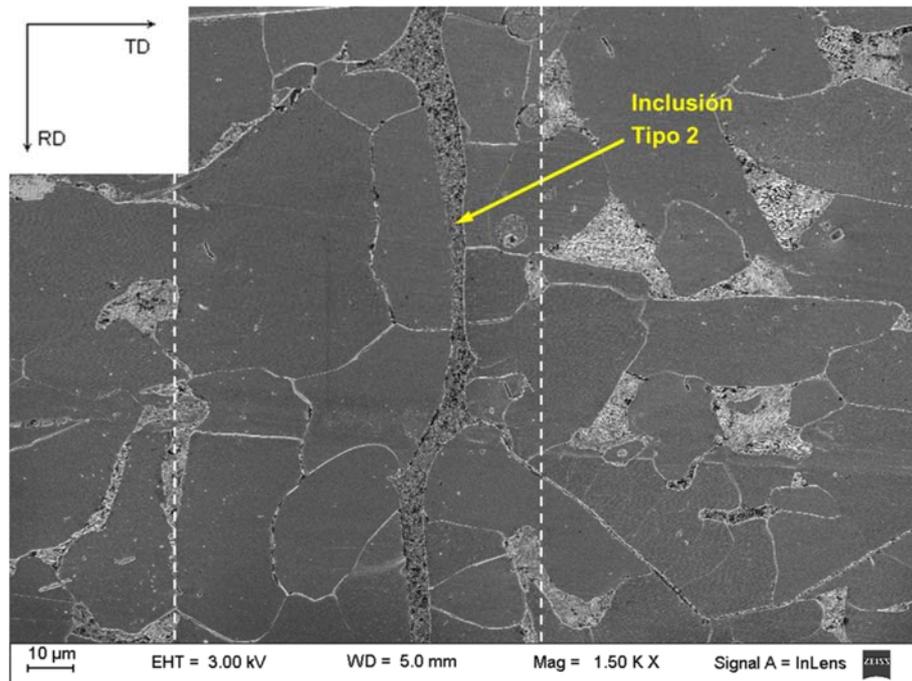


Fig. 4.24. Detalle de una inclusión Tipo 2. Se observa la pérdida de claridad en la delimitación de la junta (indicada aproximadamente con líneas de trazo blancas), como el aumento de la cantidad de granos de ferrita en la misma (Nital 2%).

Además, gracias a la morfología de las inclusiones Tipo 2 - es decir, del LSNI - se puede observar claramente que el frente de solidificación no es plano, contrario a todos los modelos teóricos de solidificación por TLPB (Fig. 4.25).

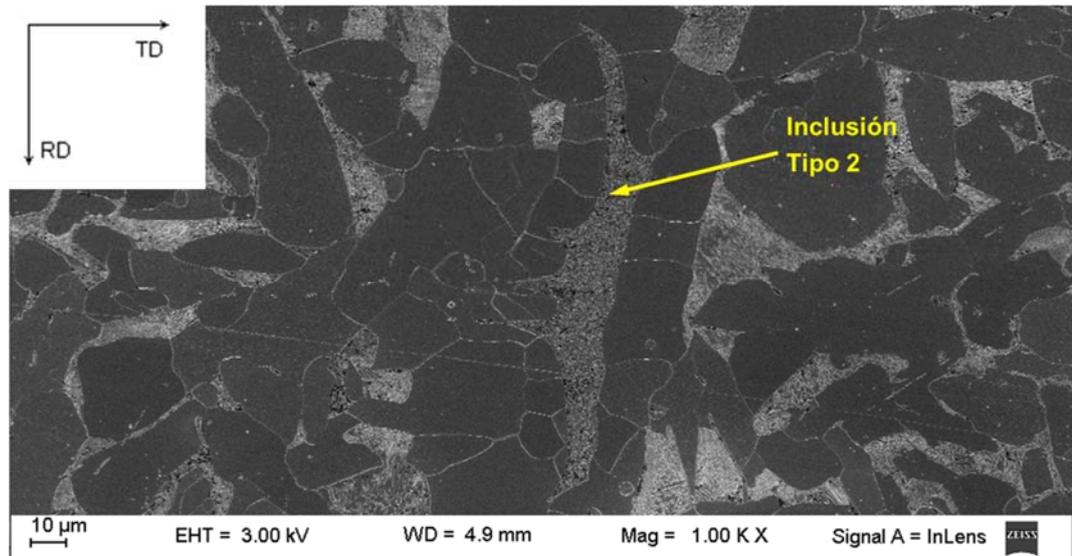


Fig. 4.25. Detalle de una inclusión Tipo 2. Se puede distinguir el frente de solidificación no planar junto con numerosos granos de ferrita alrededor de la misma (Nital 2%).

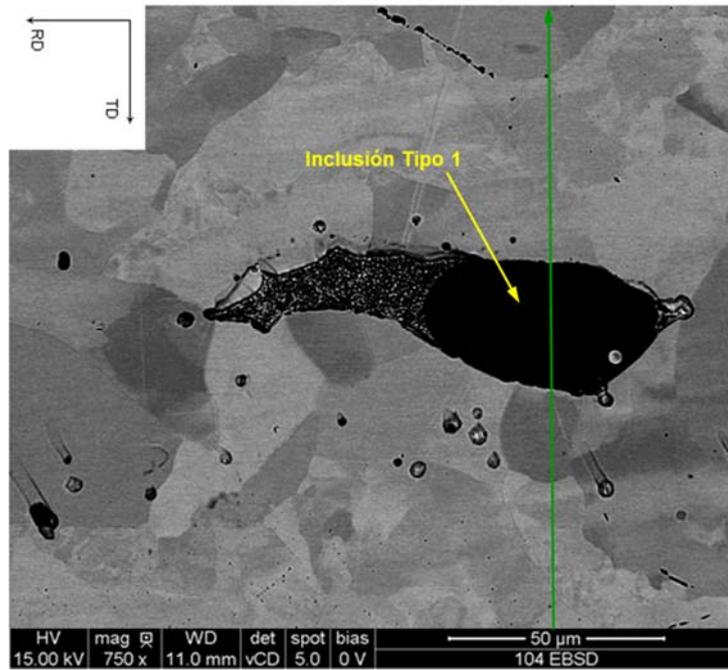
4.1.3.3.2.2 Caracterización por EDS y EPMA

Se realizaron perfiles de composición química que abarcan la junta y la HAZ adyacente a ella, tanto por EDS como por EPMA. Sin embargo, a diferencia de la Zona Interior, podemos encontrar cantidades importantes de B proveniente del material de aporte, cuando nos encontremos en presencia de LSNI.

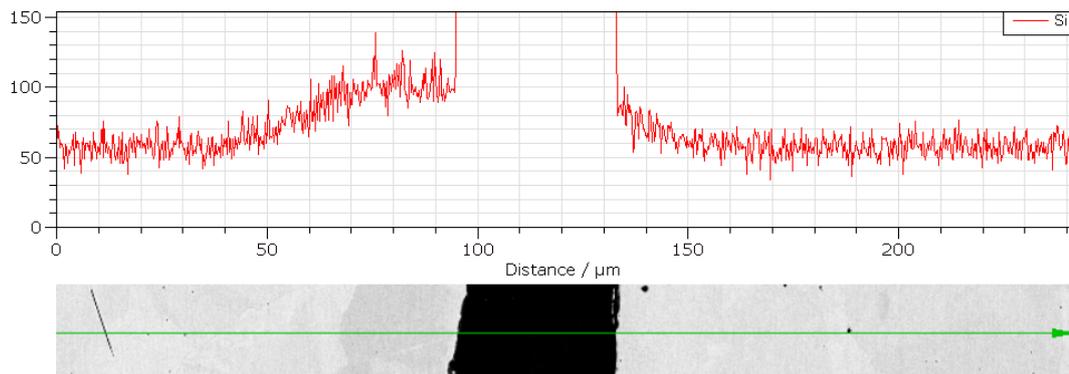
En lo que respecta a los resultados obtenidos por EDS, se obtuvieron mapas y perfiles de concentración de Si tales como los ilustrados en la Fig. 4.26 y Fig. 4.27. De estos perfiles se destaca:

- Un perfil de base con ciertas similitudes con los encontrados en los casos donde se completó la solidificación isotérmica.
- Superpuesto a este perfil base, encontramos desde máximos - locales o absolutos - a zonas donde la concentración de Si se reduce abruptamente a valores similares a los del BM.

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

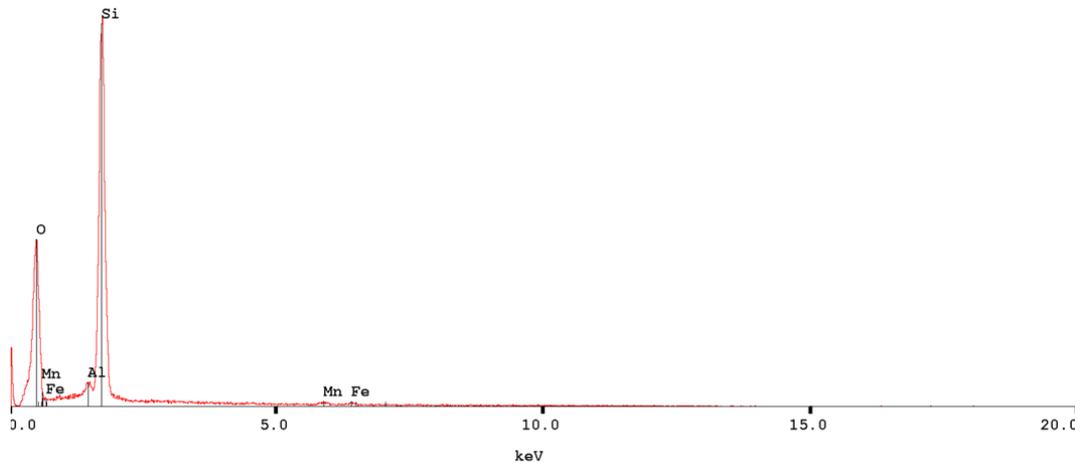


(a)



(b)

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte



(c)

Fig. 4.26. Perfil de Si obtenido en la junta a través de una inclusión Tipo 1 por EDS. (a) Imagen SEM en modo BSE donde se indica la posición del perfil (en verde) (Sílica Coloidal); (b) Perfil (en unidades arbitrarias) obtenido junto con un detalle de la zona donde se realizó la medición; (c) Análisis por EDS de la inclusión. Se observan fuertes picos de Si y O, junto con trazas de Fe, Mn y Al, indicando que se trata mayoritariamente de una inclusión de SiO_2 junto con trazas de Al_2O_3 , mientras que las señales de Fe y Mn provienen del acero adyacente a la inclusión.

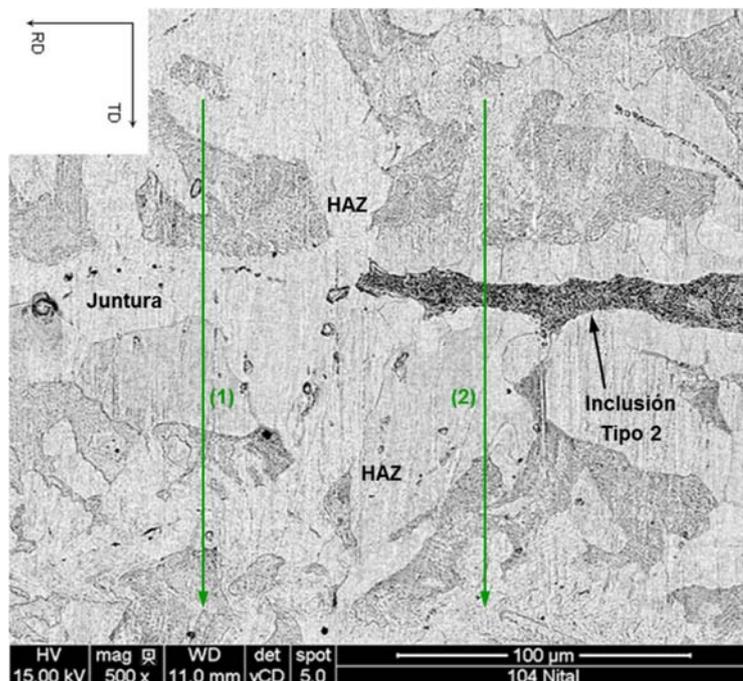
Como se puede ver en la Fig. 4.26 (a) y (b), para una inclusión del Tipo 1, encontramos que el perfil de concentración de Si tiene la misma forma que el observado cuando el proceso de solidificación isotérmico está finalizando (Fig. 4.15), superpuesto con un abrupto aumento de su concentración sobre la inclusión. Esto se debe a que la inclusión está compuesta mayoritariamente por SiO_2 . Además de SiO_2 , se encontraron también pequeñas cantidades de Al_2O_3 , CaO y TiO_2 . Teniendo en cuenta su composición química, estas inclusiones son productos del proceso de aceración, que se aglomeran al ser arrastradas por los frentes de solidificación [Di Luozzo 2008].

Las inclusiones del Tipo 2 son analizadas en las Fig. 4.27 (a) y (b) mediante dos perfiles diferentes. El perfil (1) - que se encuentra próximo a la inclusión - es idéntico al encontrado cuando el proceso de solidificación isotérmico está finalizando. Por otro lado, en el perfil (2) - que atraviesa a la inclusión - se encuentra:

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

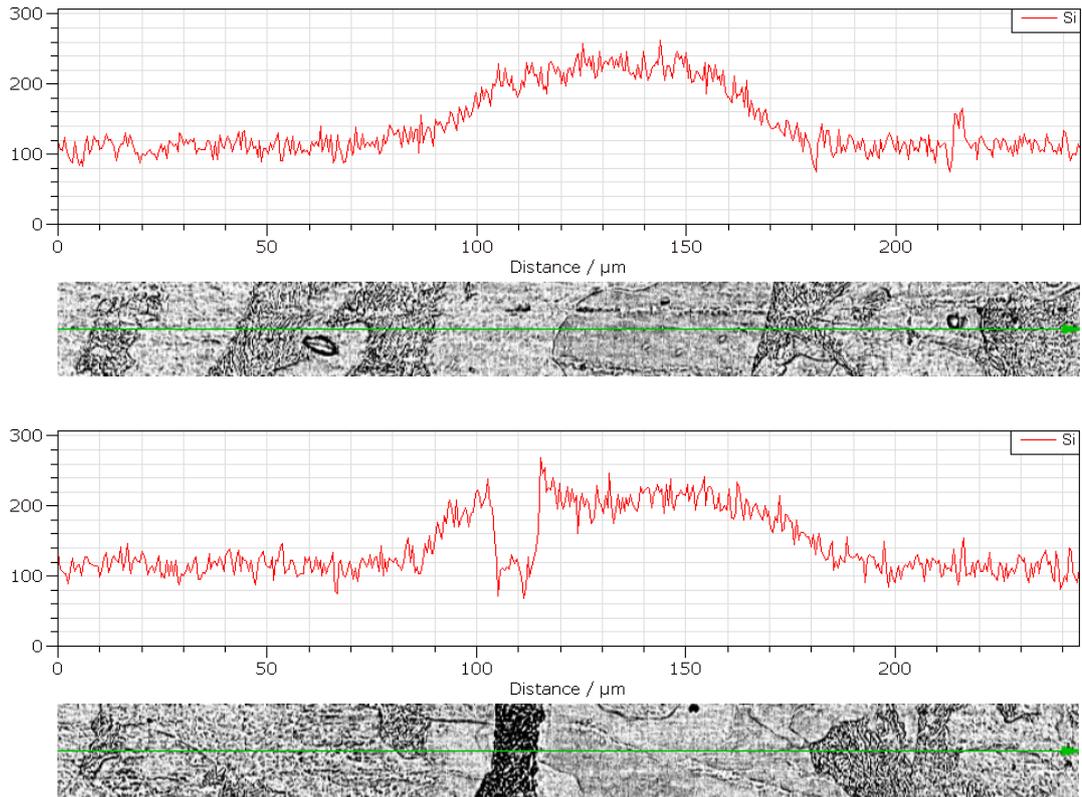
- Un perfil de difusión base como los obtenidos cuando se finaliza el proceso de solidificación isotérmica.
- En coincidencia con la posición de la inclusión, encontramos una zona completamente empobrecida en Si.
- A ambos lados de la inclusión encontramos zonas enriquecidas en Si.

En la Fig. 4.27 (c) se muestra el análisis por EDS de la inclusión y se observa que los picos corresponden a Fe. Sin embargo, no debemos descartar la presencia de B, el cual es prácticamente indetectable por esta técnica.

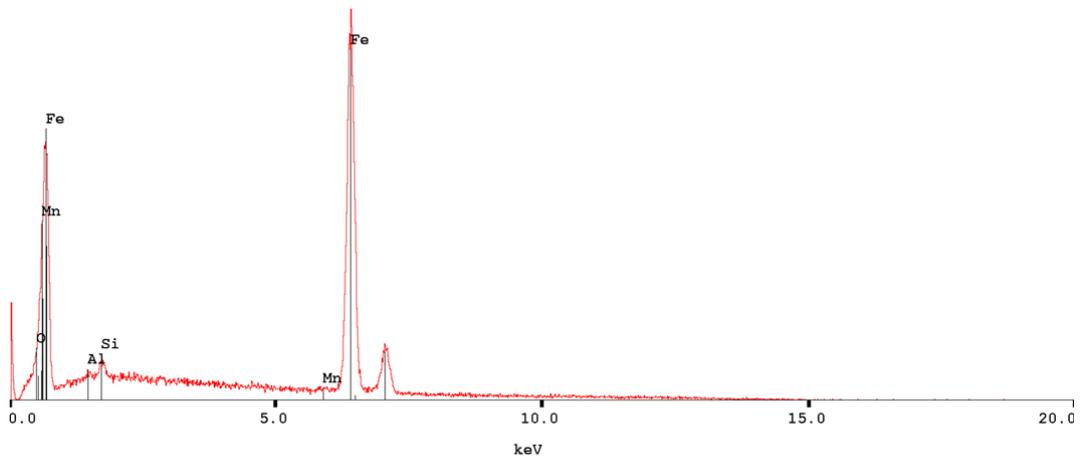


(a)

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte



(b)

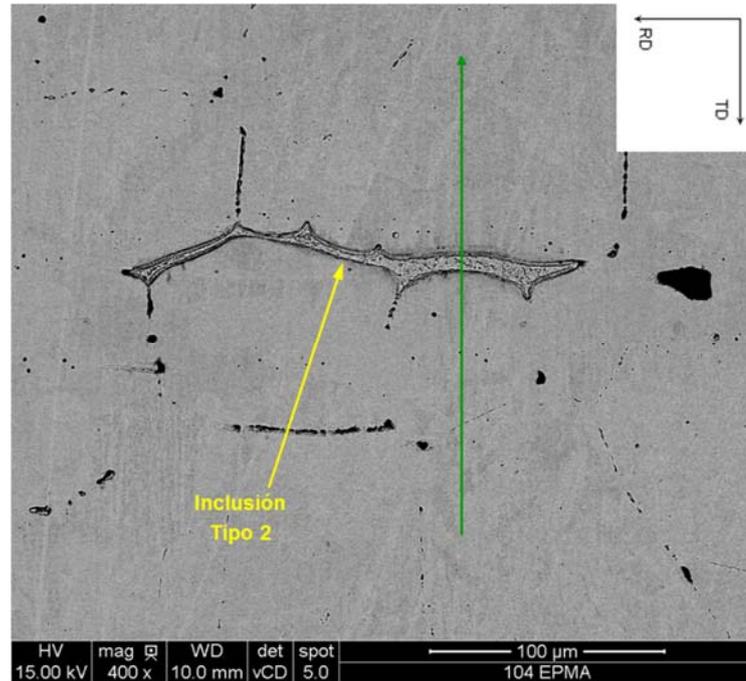


(c)

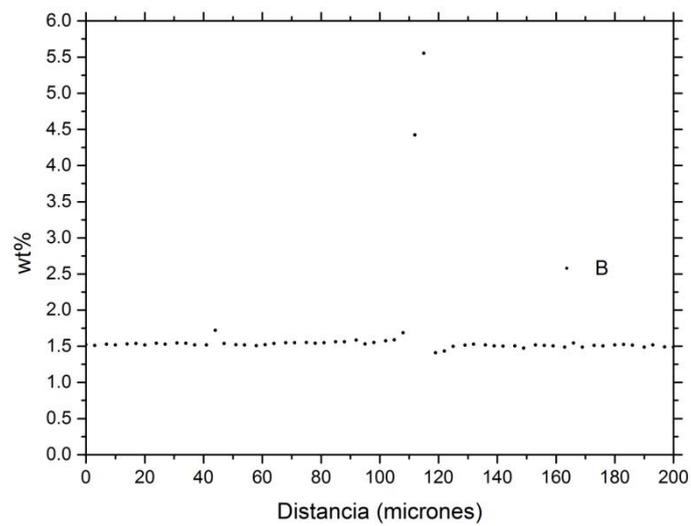
Fig. 4.27. Perfil de Si obtenido en la junta y a través de una inclusión Tipo 2 por EDS. (a) Imagen SEM en modo BSE donde se indica la posición de cada perfil (en verde) (Nital 2%); (b) Perfiles 1 y 2 (indicados en (a)) junto con un detalle de cada zona donde se realizó la medición; (c) Análisis por EDS de la inclusión. Sólo se observan los picos intensos de Fe, junto con trazas de Mn, Si, Al y O.

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

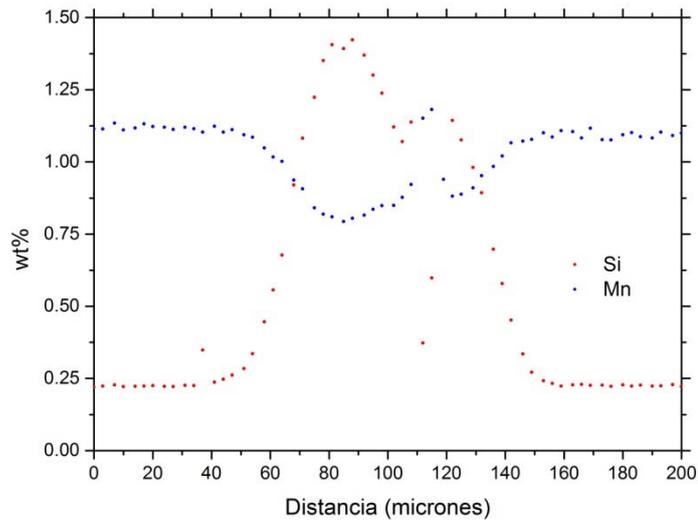
Debido a las limitaciones del EDS, se realizaron perfiles de composición por EPMA para B y Si - proveniente del material de aporte, y Mn - proveniente del BM (Fig. 4.28).



(a)



(b)



(c)

Fig. 4.28. *Perfiles de B, Si y Mn obtenidos mediante EPMA. (a) Imagen SEM en modo BSE donde se indica la posición del perfil (en verde) (Sin atacar); (b) Perfil de concentraciones de B (Nota: el valor de la línea de base - de ~1.5 wt% - es un valor comparable al error de la medición); (c) Perfiles de concentraciones de Si y Mn.*

Del perfil de B se puede destacar que cuando nos encontramos sobre la inclusión su concentración asciende hasta 5.6 wt%. En lo que respecta al perfil de Si, se observa que este es similar al obtenido por EDS, nuevamente con una abrupta caída de la concentración de Si sobre la inclusión - prácticamente igualando los valores en la HAZ, con un enriquecimiento de este elemento a ambos lados de la misma. Finalmente, para el Mn se observa el mismo perfil que el observado para la junta en la Zona Interior, a excepción de la inclusión, donde su concentración asciende hasta un valor similar a la de la HAZ (1.2 wt%). Por lo tanto, en la inclusión encontramos mayoritariamente Fe y B, junto con algunas trazas de Mn y Si.

Con todo lo anterior, para una inclusión Tipo 2 - es decir, LSNI - nuevamente encontramos un perfil de base similar al observado cuando el proceso de solidificación isotérmico está finalizando, al que se le superpone un fuerte empobrecimiento de Si y un fuerte incremento de B sobre la inclusión, junto con un incremento de Si a ambos lados de la misma.

4.1.3.3.2.3 *Caracterización por XRD*

El análisis por EDS y EPMA permitió obtener información en lo que respecta a la composición química de las inclusiones. Para las de Tipo 1, se encontró claramente que las mismas son de SiO₂, sin embargo, este no es el caso de las del Tipo 2.

A tal fin, una de las inclusiones Tipo 2 fue caracterizada mediante difracción de rayos X (X-Ray Diffraction, XRD) de alta resolución y alta energía, en transmisión, en la línea ID27 del European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). La necesidad de realizar dicha experiencia se debe a que el espesor de dichas inclusiones se encuentra en general por debajo de 10 μm, exigiendo que el ancho a mitad de altura del haz (Full Width Half Maximun, FWHM) sea inferior a dicha medida. La preparación de la muestra fue realizada según lo descrito en el *Capítulo 2. Experimental*.

Una vez seleccionada la inclusión representativa del Tipo 2 mediante OM, se prosiguió con enfocar el haz sobre la misma (Fig. 4.29 (a)), con un FWHM de 4.5 μm y una longitud de onda λ: 0.3738Å. La energía del haz se determina mediante la ecuación de Planck:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = 33 \text{ keV}$$

donde:

$$hc = 1.23984193 \cdot 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{m}$$

Con el objetivo de lograr una buena señal en transmisión, el espesor de la muestra fue reducido hasta 25 μm. La atenuación de la señal se puede calcular de la siguiente forma [Hubbell 1982]:

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\frac{\mu}{\rho} X\right)$$

donde: *I*: Intensidad transmitida, *I*₀: Intensidad incidente, μ/ρ: Coeficiente de atenuación por masa, *X*: masa por unidad de área.

Para estimar la atenuación, se asume que la muestra se comporta como un material atenuador compuesto por Fe puro (el acero empleado tiene una composición de más del 95% de Fe). Para una energía de 33 keV, de bibliografía se obtiene μ/ρ: 8.109 g/cm² [Hubbell 1982].

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

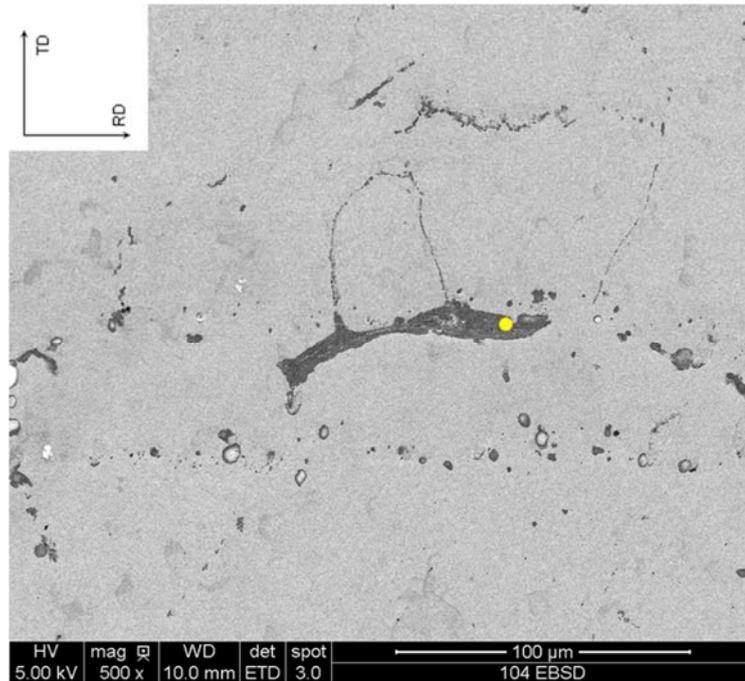
Además, para una densidad δ : 7.85g/cm³ y para un espesor de 25 μ m, X: 1.96 10⁻² g/cm².

Reemplazando:

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-8.109 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} 1.96 \cdot 10^{-2} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2}\right) = 0.853$$

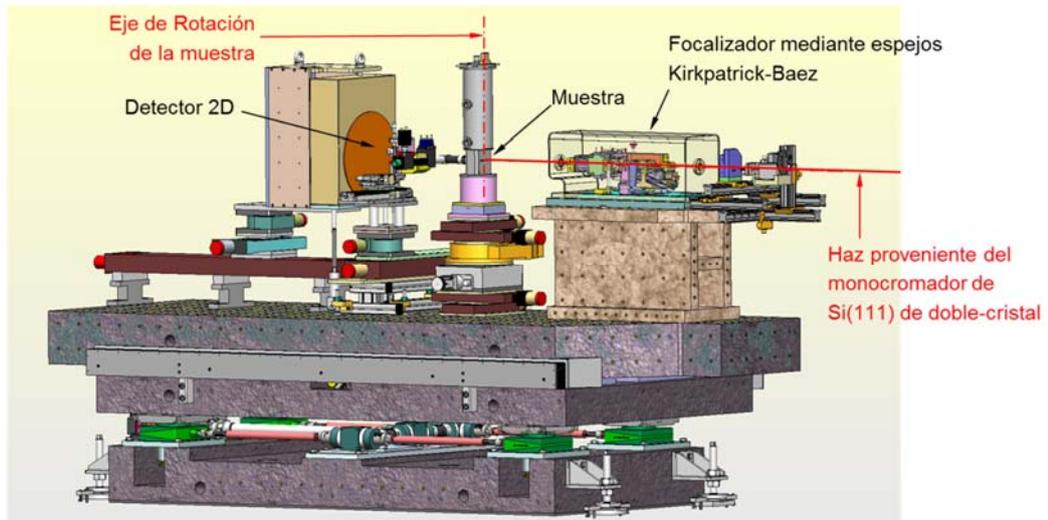
Por lo tanto, al menos el 85% de la señal es transmitida, por lo que las mediciones se pueden realizar en forma óptima.

Con el objetivo de obtener el máximo de reflexiones cristalográficas, la muestra fue rotada 30°, en pasos discretos de 1°, permaneciendo en cada rango angular durante 10 segundos (Fig. 4.29 (b)).



(a)

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte



(b)

Fig. 4.29. Caracterización de la inclusión Tipo 2 mediante XRD de alta resolución y alta energía. (a) Imagen SEM en modo SE donde se indica la posición donde se realizó la medición (en amarillo) (Sílica Coloidal); (b) Esquema del arreglo experimental y el eje de rotación de la muestra.

Los resultados de XRD - de alta resolución y alta energía - de la muestra con una inclusión del Tipo 2 se muestran en la Fig. 4.30. Se destacan intensas líneas correspondientes al α -Fe (Grupo Espacial Im3m, ver Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) Ficha #52258). Para la longitud de onda utilizada, a los planos cristalográficos de α -Fe le corresponden los siguientes valores de 2θ (ver Fig. 4.30 (a)):

- 10.581° (110)
- 14.986° (100)
- 18.380° (211)
- 21.254° (220)
- 23.798° (310)
- 26.107° (222)
- 28.241° (321)

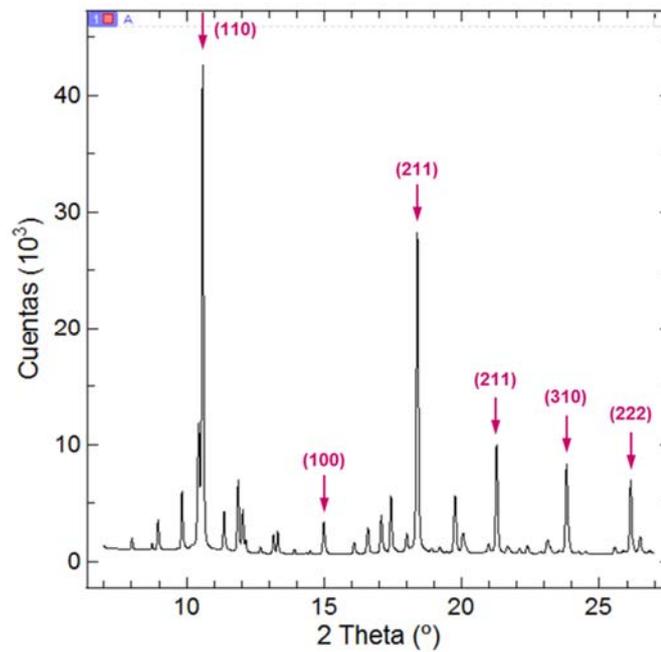
En lo que respecta a los demás picos no indexados, se encontró que con sólo una fase se podía ajustarlos correctamente: Fe_{23}B_6 (Grupo Espacial Fm3m). Esto se puede visualizar en el detalle del espectro que se muestra en la Fig. 4.30 (b) - donde se muestran los picos de la fase

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

Fe_{23}B_6 (Ficha cristalográfica ICSD #98357). Los valores de 2θ de estas líneas, para la longitud de onda utilizada, son:

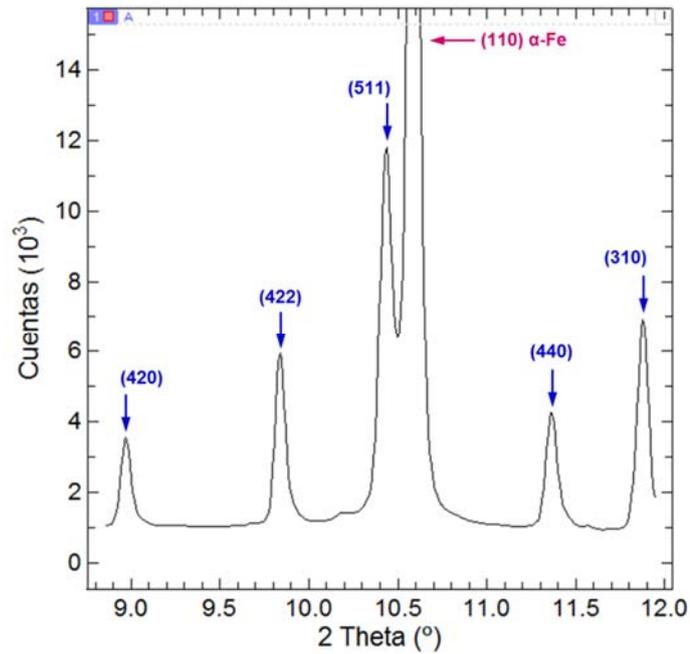
- 8.910° (420)
- 9.762° (422)
- 10.356° (511)
- 11.277° (440)
- 11.795° (531)

Como resultado de la Fig. 4.30 (b) se tiene que además de pico (110) del $\alpha\text{-Fe}$, se encuentran únicamente los picos correspondientes al Fe_{23}B_6 .



(a)

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

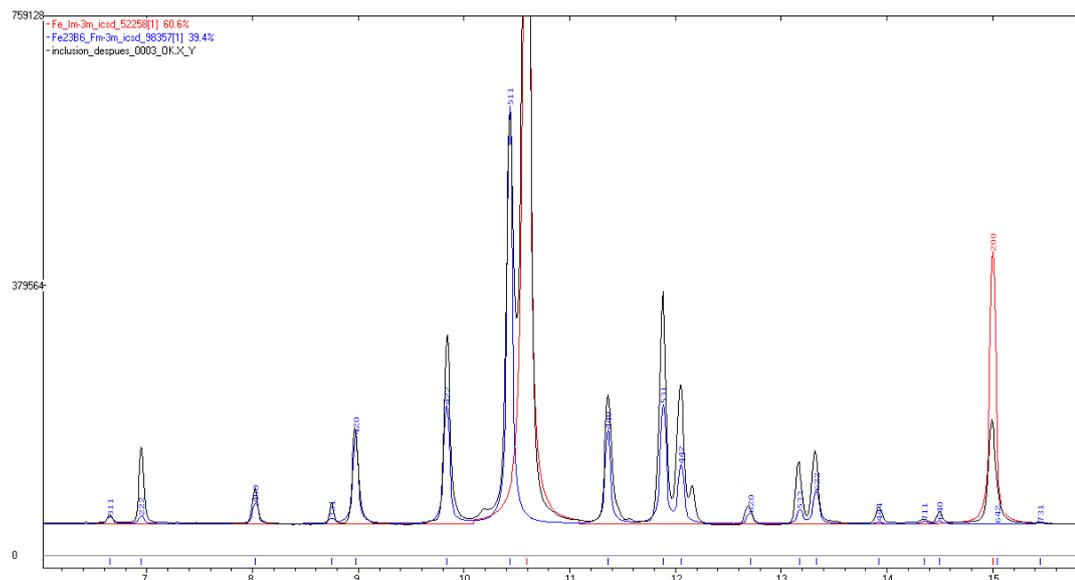


(b)

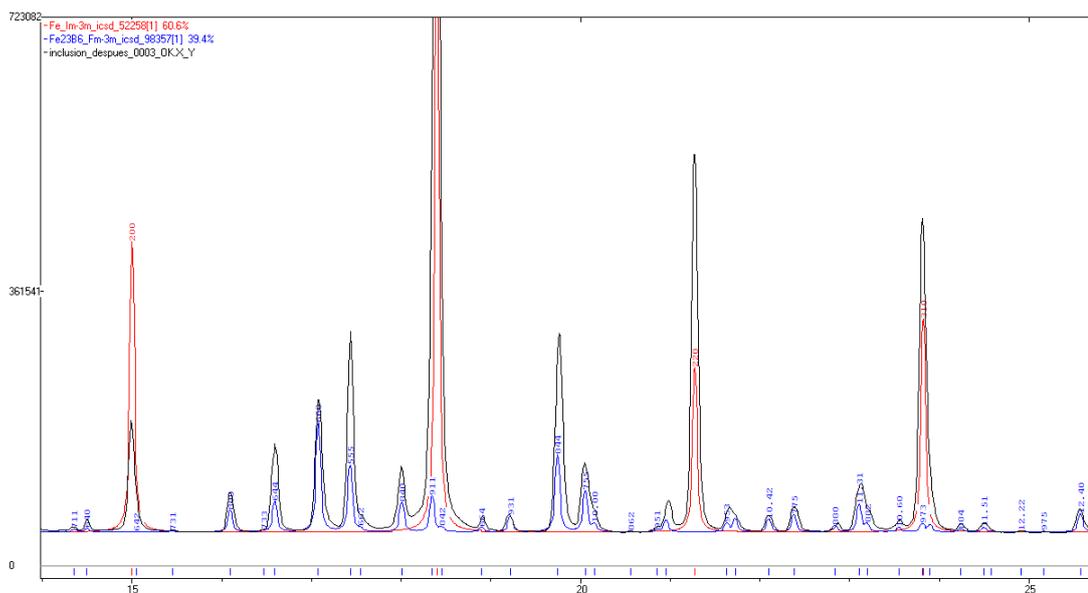
Fig. 4.30. XRD de alta resolución y alta energía de la inclusión Tipo 2. (a) Espectro obtenido en donde se indica con flechas rojas las posiciones de los picos correspondientes al α -Fe; (b) Detalle del espectro, entre 9° y 12° , donde se indican con flechas azules los picos correspondientes a la fase $Fe_{23}B_6$. Además, en rojo, se indica el pico correspondiente al plano (110) del α -Fe.

La proporción relativa de las fases se obtuvo del posterior refinamiento de los datos realizado con el software PowderCell 2.4. Como resultado se obtuvo que la relación entre las dos fases es: 60% de α -Fe y 40% de $Fe_{23}B_6$ (Fig. 4.31).

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

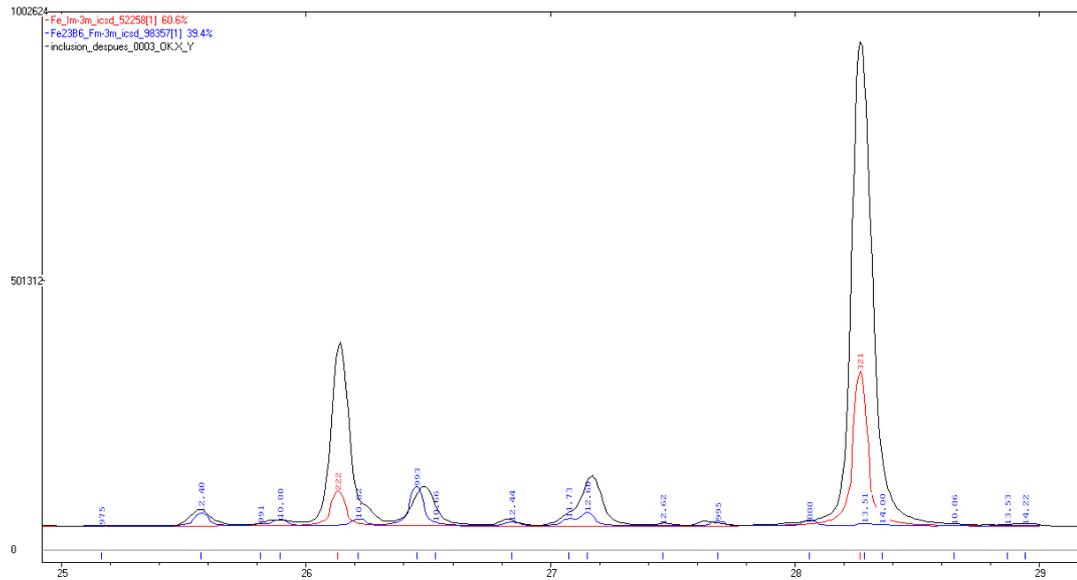


(a)



(b)

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte



(c)

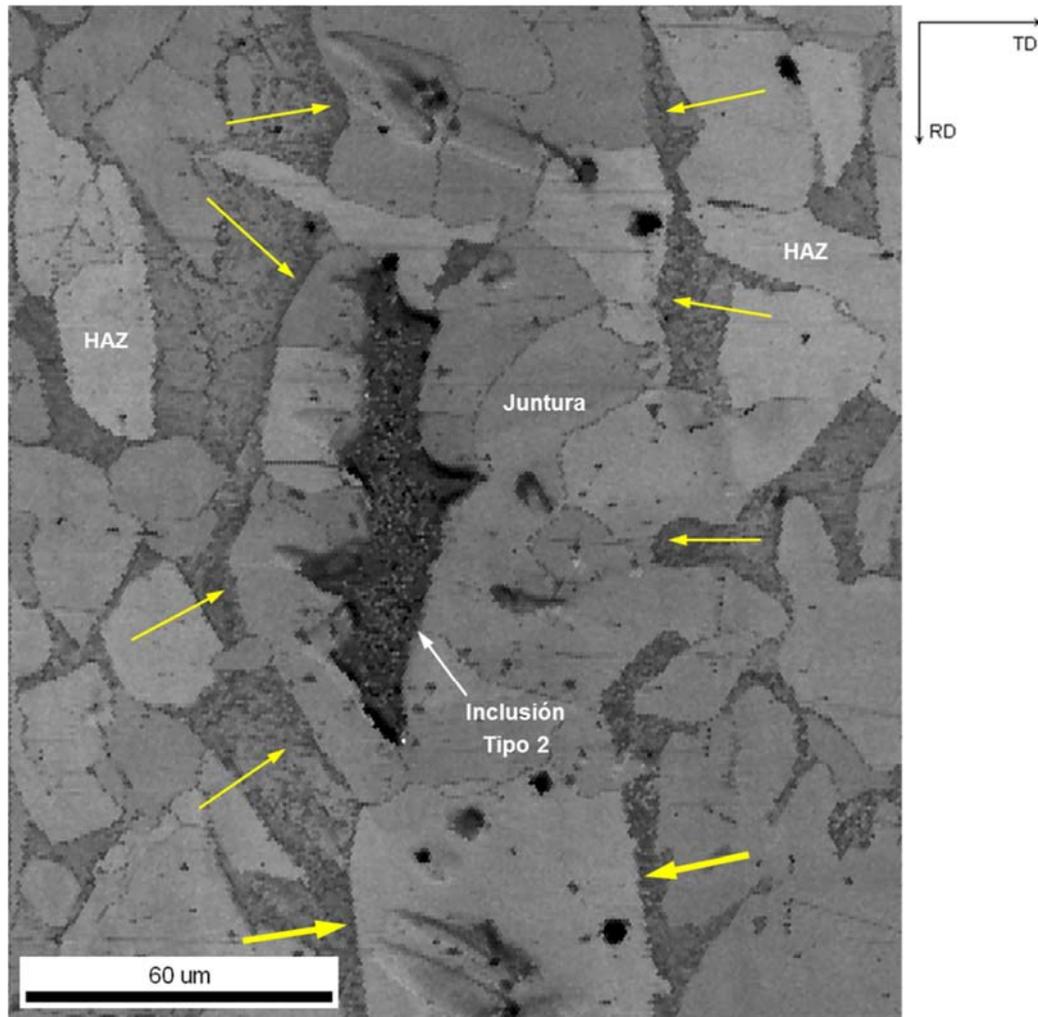
Fig. 4.31. Ajuste de los resultados obtenidos de la caracterización de la inclusión Tipo 2 mediante XRD - de alta resolución y alta energía mediante el software PowderCell. Espectro obtenido (en negro), junto con el del α -Fe (en azul) y el del $Fe_{23}B_6$ (en rojo).

4.1.3.3.2.4 Caracterización por EBSD

Como se indicó anteriormente, la Zona Exterior se caracteriza por no encontrarse tan bien definida en comparación con la Zona Interior, principalmente por la posibilidad de encontrar granos de ferrita compartidos tanto por la juntura como por la HAZ. A su vez, alrededor de las inclusiones Tipo 2 se pueden encontrar con frecuencia numerosos granos de ferrita. Por lo tanto, la caracterización por EBSD nos puede brindar más detalles de esta zona.

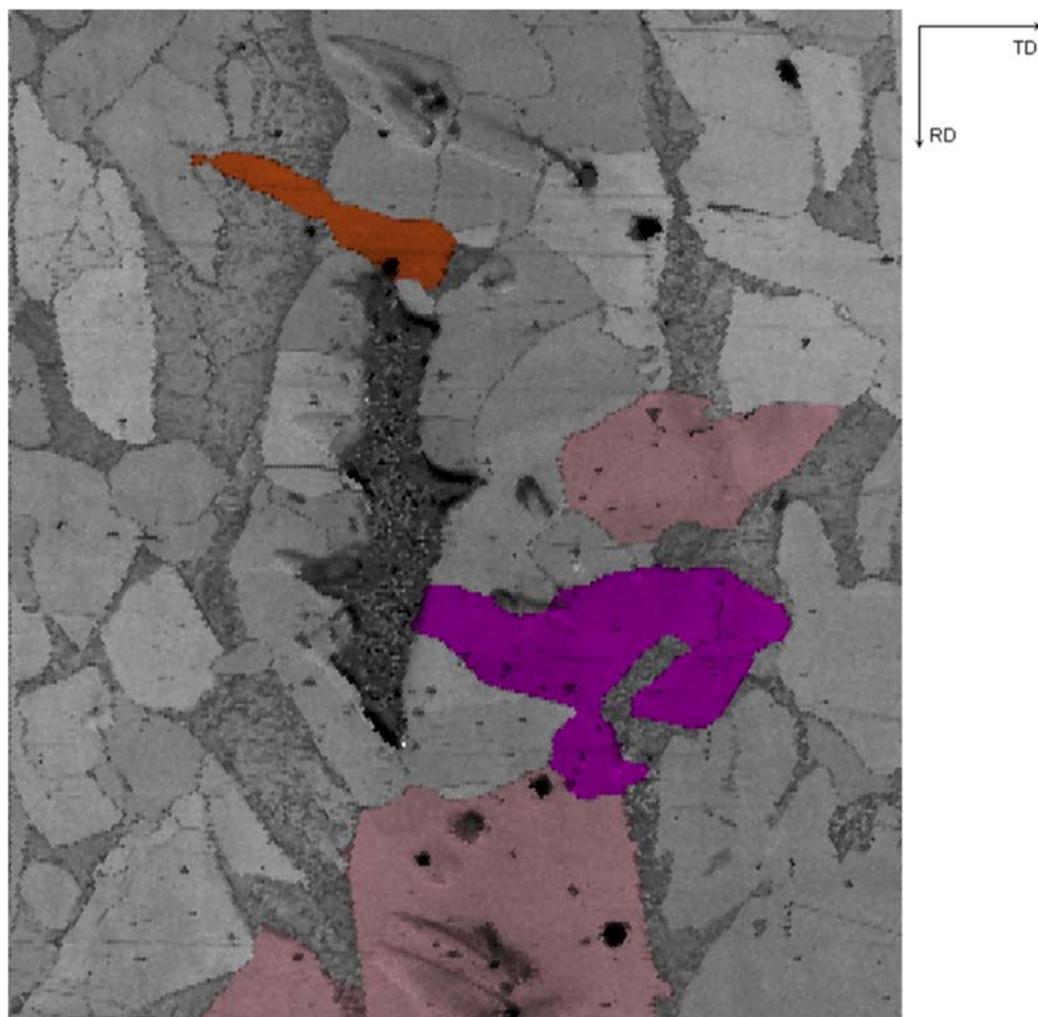
A tal fin, las inclusiones Tipo 2 de la Zona Exterior fueron caracterizadas, y en la Fig. 4.32 se muestra un caso típico de las mismas.

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

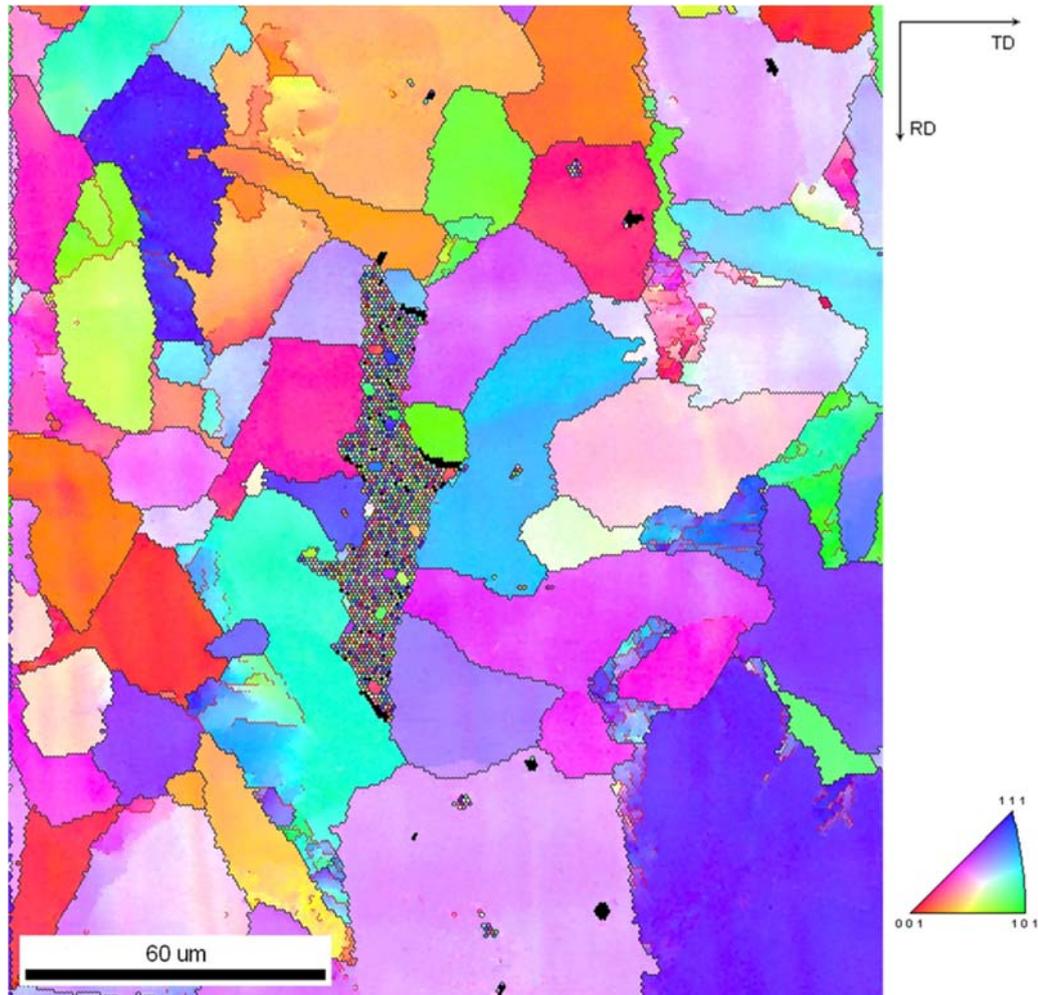


(a)

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte



(b)



(c)

Fig. 4.32. EBSD en la junta con una inclusión del Tipo 2. (a) Mapa de IQ. Las flechas amarillas indican zonas de bajo IQ (más oscuras) asociadas con la presencia de estructuras perlíticas; (b) Mapa de IQ donde se indican granos de ferrita (en colores) compartidos por la junta y la HAZ; (c) IPF de la RD. En trazo negro, HAGB ($\theta > 15^\circ$), y en trazo rojo, LAGB ($\theta \leq 15^\circ$).

En la Fig. 4.32 (a) podemos ver como las estructuras perlíticas delimitan en gran medida los granos de la junta, tal como se observó en la Zona Interior. Sin embargo, en la Fig. 4.32 (b) también podemos ver como varios granos de ferrita son compartidos por la junta y la HAZ. Finalmente, en la Fig. 4.32 (c) se puede apreciar que los granos de ferrita en la junta tienen orientaciones cristalográficas bien diferenciadas entre sí, mayoritariamente con HAGB entre los mismos.

4.1.4 Caracterización de las propiedades mecánicas

4.1.4.1 Metal Base

4.1.4.1.1 Ensayo de tracción

Para caracterizar el BM se ensayaron 3 probetas de sección rectangular - 12.5 mm de ancho y 5 mm de espesor - según la norma ASTM E8M [ASTM E8 / E8M - 13a 2013], tal como se indicó en el *Capítulo 2. Experimental*. Los valores medios obtenidos fueron los siguientes:

- Tensión de fluencia (Yield Stress, YS): 402 MPa
- Resistencia a la tracción (Ultimate Tensile Strength, UTS): 580 MPa
- Elongación a la rotura e : 32.8 %

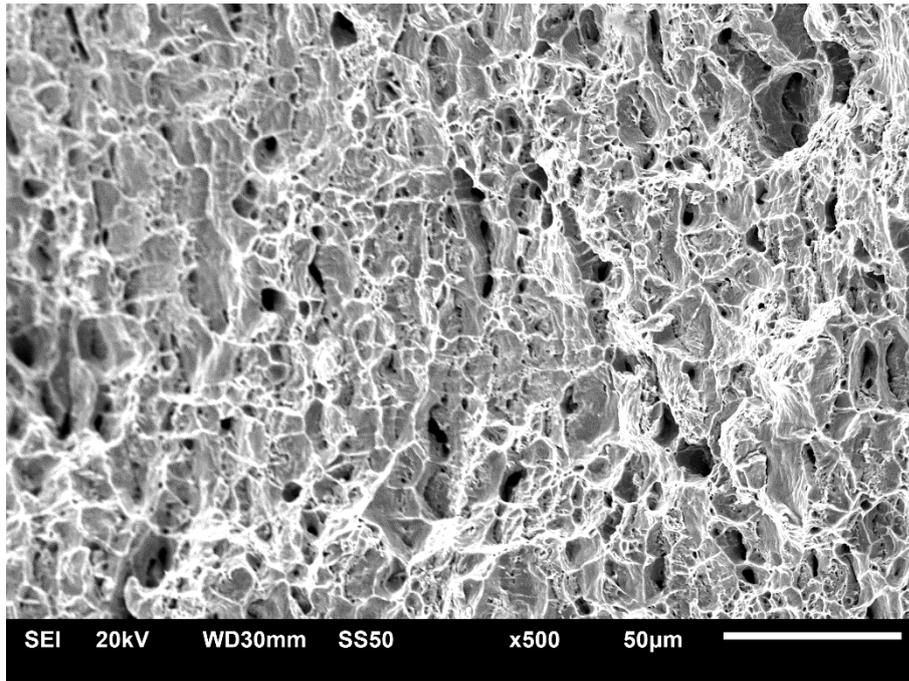
Los valores obtenidos para el BM cumplen holgadamente lo que se estipula para el grado E235 de la norma EN 10297-1 [DIN EN 10297-1 2003]:

- YS_{NORM} : 235 MPa
- UTS_{NORM} : 360 MPa
- e_{NORM} : 25%

En lo que respecta a la sección de falla, esta es completamente dúctil (Fig. 4.33).



(a)



(b)

Fig. 4.33. Probeta ensayada a tracción extraída del BM. (a) Imagen de la probeta luego del ensayo de tracción; (b) Imagen SEM de la sección de falla donde se observan los típicos hoyuelos ovalados, característicos de una fractura dúctil.

4.1.4.1.2 Mediciones de dureza

Se realizaron mediciones de dureza para luego poder compararlas con las obtenidas en la HAZ y en la junta. Se midió dureza Vickers (HV) con 1000g y el valor medio obtenido es de HV 134. Este valor es coincidente con los valores reportados en la literatura [Duka 2012].

4.1.4.2 Tubos unidos por el método TLPB

4.1.4.2.1 Ensayo de tracción

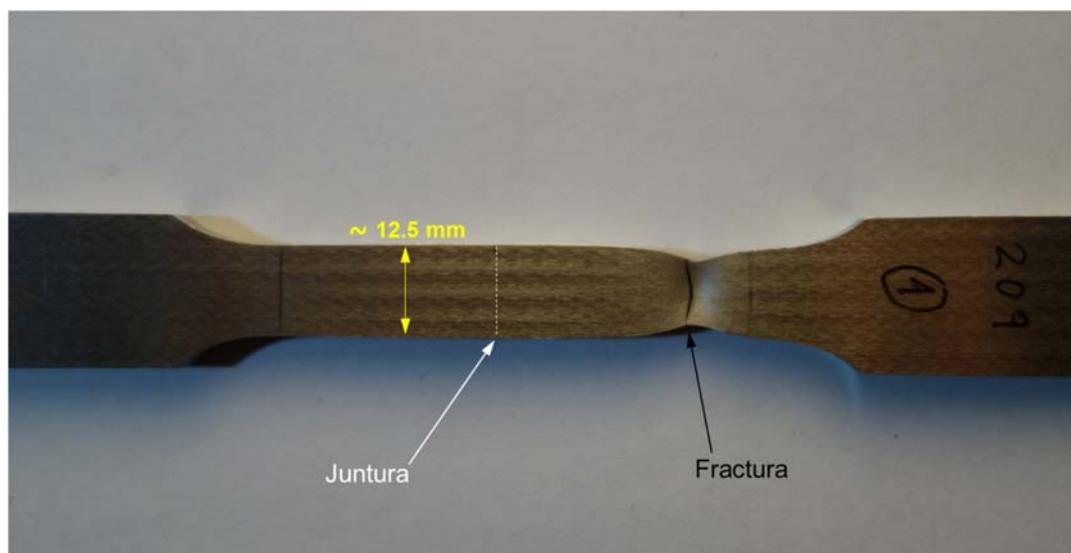
Teniendo presente que en la Zona Exterior encontramos que la junta no es homogénea en su microestructura, se ensayaron 3 probetas rectangulares de 12.5 mm de ancho según la norma ASTM E8M [ASTM E8 / E8M - 13a 2013] del núcleo de la sección transversal - tal como se indicó en el *Capítulo 2. Experimental*. De esta forma se asegura que toda la junta contenida en las probetas a ensayar proviene de la Zona Interior.

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

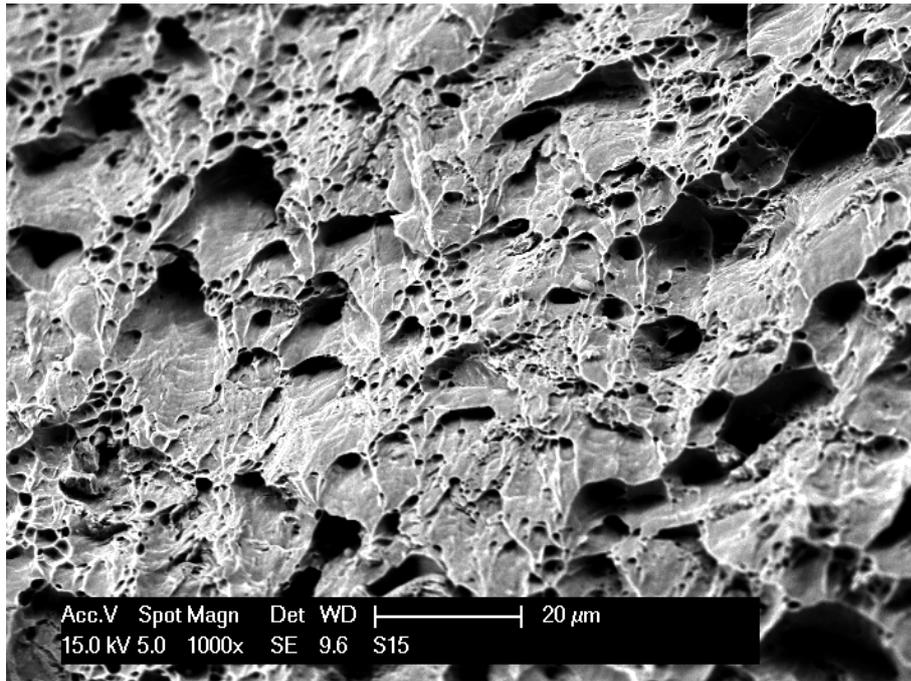
Los ensayos de tracción muestran como resultado que las probetas fallaron fuera de la junta, en la HAZ, en forma completamente dúctil (Fig. 4.34). Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4-1.

	UTS (N/mm ²)	UTS/UTS _{BM} (%)	<i>e</i>	Tipo de fractura - Ubicación
BM	580	100.0	32.8	Dúctil
Fe-B-Si-1	569	98.1	19.6	Dúctil - HAZ
Fe-B-Si-2	568	97.9	19.6	Dúctil - HAZ
Fe-B-Si-3	570	98.3	22.0	Dúctil - HAZ

Tabla 4-1. Ensayos de tracción de probetas unidas con cintas de Fe-B-Si. Resultados obtenidos y su comparación con los del BM.



(a)



(b)

Fig. 4.34. Probeta ensayada a tracción. (a) Se observa como la sección de falla se encuentra bien alejada de la junta; (b) Imagen SEM de la sección de falla, en la HAZ, donde se observan los típicos hoyuelos ovalados de la fractura dúctil.

4.1.4.2.2 Mediciones de dureza

Complementariamente a la caracterización microestructural, se realizaron perfiles de dureza a través de la junta. En particular se midió HV con 1000g en la HAZ y HV con 200g en la junta, para que la impronta quede contenida dentro de la misma. En la Fig. 4.35 podemos ver las mediciones realizadas.

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

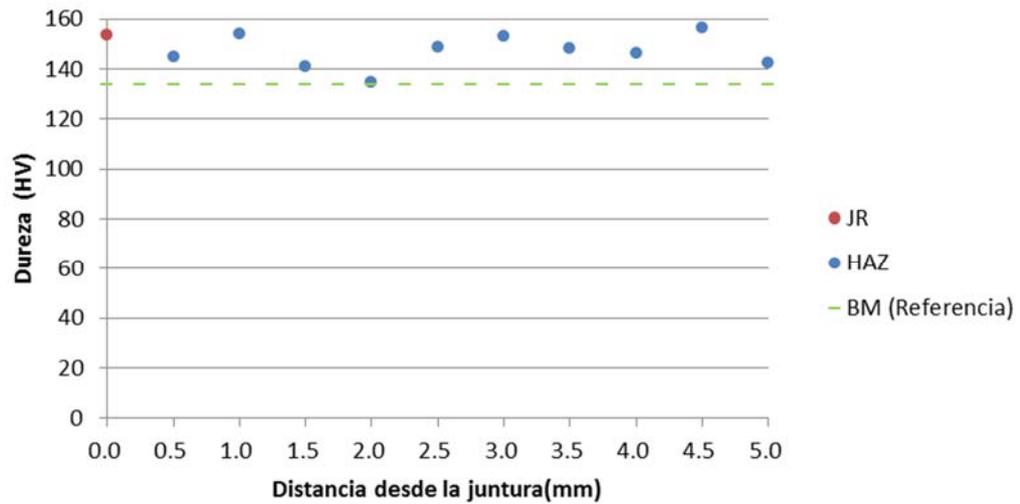


Fig. 4.35. Perfil de dureza a través de la junta. El punto rojo indica la medición de dureza realizada directamente sobre la junta (200g), mientras que los puntos azules indican la dureza en la HAZ (1000g) en función de la distancia a la junta. Se incluye también como referencia una línea a trazos con la dureza del BM - HV 134 (1000g).

4.2 Discusión y Conclusiones

4.2.1 Presión de contacto

Como se puede deducir de lo expresado anteriormente, aunque la presión remota aplicada fuese constante, la presión de contacto no es uniforme en la junta.

Dado que tanto la superficie exterior como la interior se encuentran libres de carga, es de esperar que su intersección con la junta estuviera asociada a presiones muy por debajo de la presión aplicada [Zimmerman 2009]. Esto repercute directamente en el proceso de solidificación isotérmico. Como se discutió en *Di Luozzo et al* [Di Luozzo 2008], para una determinada combinación de:

- Metal Base: Tubos de acero al carbono E235
- Material de aporte: Cintas amorfas del sistema Fe-B-Si Metglas® 2605 SA1
- Presión remota aplicada, P : 5 MPa
- Temperatura de proceso, T_P : 1300°C
- Tiempo de permanencia a T_P , t : 7min

una disminución de P conlleva un aumento de t a T_P , necesario para completar la solidificación isotérmica. Y si el tiempo t seleccionado para el proceso TLPB se encuentra por debajo del mismo, el proceso de solidificación isotérmico no se completará, dando como resultado la presencia de LSNI en la junta.

La influencia de este fenómeno se pudo observar claramente en la Zona Exterior - donde podemos encontrar intermitentemente LSNI en forma de inclusiones Tipo 2, las cuales aumentan en número y tamaño a medida que nos acercamos a la superficie externa. Sin embargo, en la intersección de la junta con la superficie interna, no se observa esta problemática, tanto mediante SEM (Fig. 4.13) como mediante EBSD (Fig. 4.20). Por otro lado, en la Zona Interior encontramos que el proceso de solidificación isotérmico finalizó prácticamente en su totalidad.

En caso de ser necesario mecanizar las piezas tubulares unidas de manera de conservar únicamente la zona de la junta donde se finalizó el proceso TLPB, se puede delimitar dicha zona en forma precisa:

- Zona Exterior: esta debe ser removida en su totalidad (Fig. 4.21).

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

- Zona Interior: sólo debemos remover la delgada capa de material afectada por la oxidación durante el proceso de calentamiento.

Esto permite mecanizar las piezas tubulares unidas de manera de conservar únicamente la zona de la junta donde se finalizó el proceso TLPB, tal como se indica en el *Capítulo 2. Experimental*.

4.2.2 Caracterización de la junta

4.2.2.1 Caracterización microestructural de la junta

4.2.2.1.1 Zona Interior

El único componente microestructural de la junta es la ferrita. Esta es visiblemente diferente a la de la HAZ y la del BM, cuya microestructura es la ferrítica/perlítica típica del tipo de acero utilizado (Fig. 4.9).

Además, estos granos de ferrita en la junta tienen la particularidad de que en su mayor parte se encuentran separados de la HAZ por bordes de granos, particularmente por HAGB (Fig. 4.16). Los granos de ferrita compartidos tanto por la junta como por la HAZ, es decir, que poseen la misma orientación cristalográfica (Fig. 4.12, Fig. 4.19 (b) y Fig. 4.32 (b)), se encuentran en mucha menor proporción.

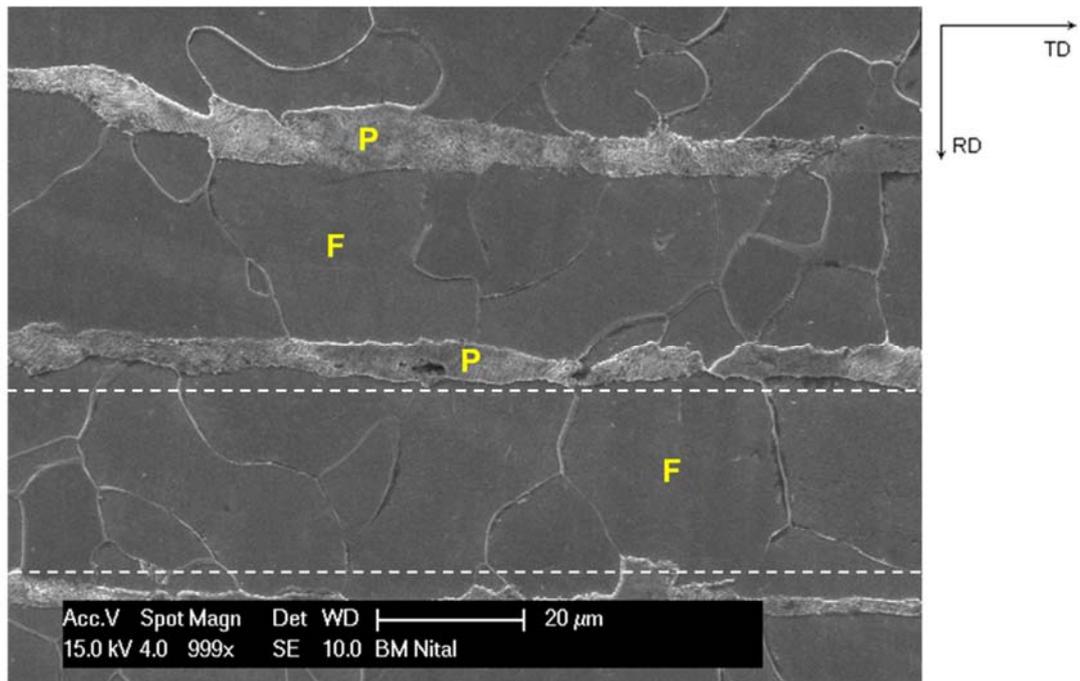
4.2.2.1.1.1 Origen de los granos de ferrita en la junta

En la junta - donde finalizó la solidificación isotérmica - se encuentran perfiles de Si, tanto por EDS (Fig. 4.14) como por EPMA (Fig. 4.15), en correspondencia con los de difusión de estado sólido con una fuente finita de Si. Por EPMA encontramos que el valor máximo en el pico del perfil alcanza 1.81 wt%, mientras que fuera de la HAZ la concentración de Si es de 0.24 wt%.

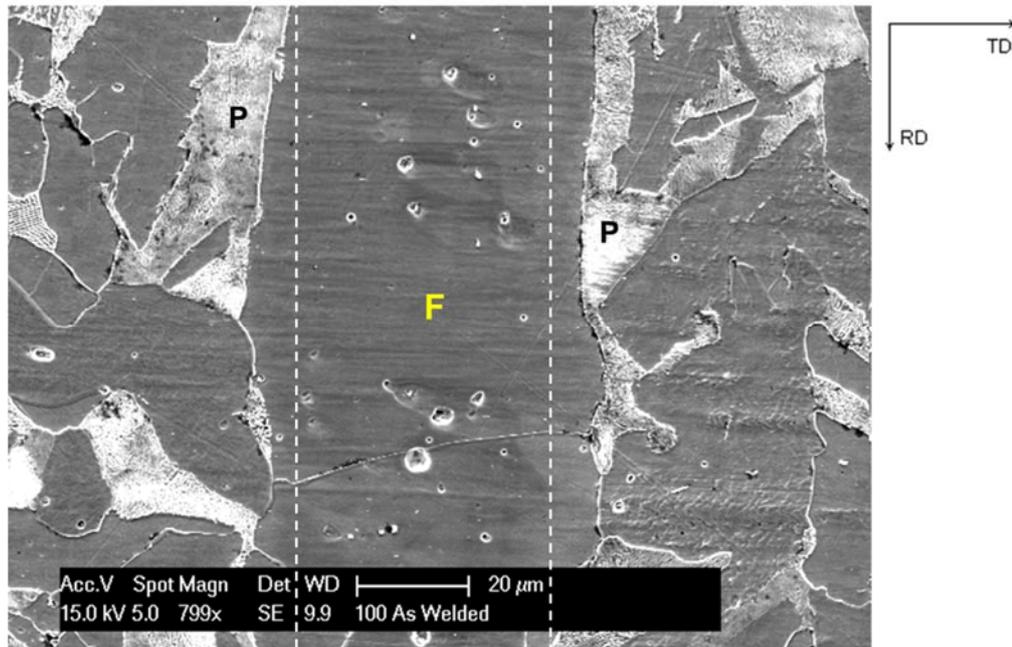
A su vez, mediante EPMA (Fig. 4.15), se observa un efecto contrario para el Mn, es decir, la junta es una zona empobrecida en dicho elemento, cuyo perfil tiene la misma forma que el anterior pero en sentido inverso.

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

Para poder explicar la microestructura en la junta, se presenta un fenómeno muy estudiado en los aceros, conocido como *banding*, cuya microestructura resultante tiene muchos puntos en común con la de la junta [Kirkaldy 1962] [Devletian 1973] [Krauss 2002] (Fig. 4.36).



(a)



(b)

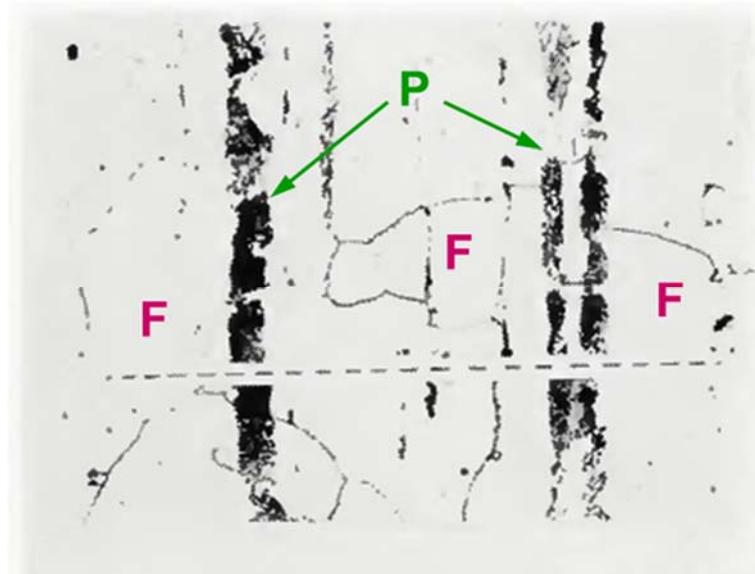
Fig. 4.36. Comparación entre una microestructura con banding y la junta. (a) Microestructura ferrítica/perlítica del BM; (b) Microestructura de la junta, con sus característicos granos de ferrita flanqueados en su mayor parte por perlita. Mediante líneas de trazos se delimitan bandas individuales de ferrita. Además, se indican tanto la ferrita (F) y como la perlita (P).

La adición de elementos tales como Mn, Cr y Mo provoca que la solidificación se produzca en un amplio rango de temperaturas y composiciones. En consecuencia, los núcleos de las dendritas solidifican relativamente como metal puro mientras que los espacios interdendríticos son enriquecidos en soluto. Durante la laminación de los productos, estas regiones de alta y de baja concentración de soluto son alargadas en forma de bandas paralelas. Las diferencias en la forma en que se produce la transformación austenita entre las bandas conducen a la formación de una microestructura laminada.

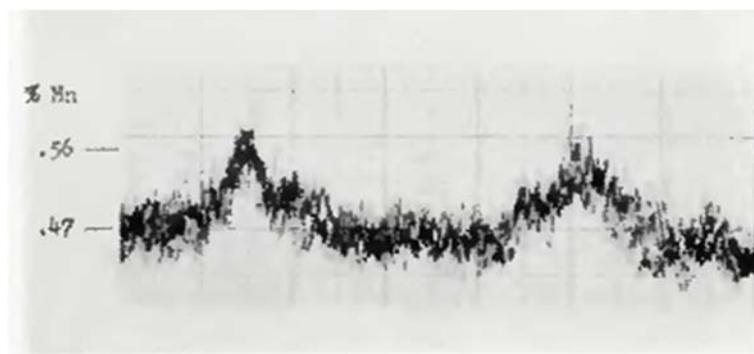
En trabajos previos, se demostró que el principal responsable del desarrollo de microestructuras con *banding* en aceros al carbono es el Mn [Krauss 2002]. El carbono migra de zonas de bajo a alto contenido de Mn durante el enfriamiento. Esta redistribución del carbono es debida al efecto de los elementos aleantes sustitucionales - en particular el Mn - en la temperatura a la que la austenita empieza a transformarse en ferrita durante el enfriamiento, es

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

decir, la temperatura Ar_3 [Avner 1973]. Durante el enfriamiento, la ferrita forma bandas con una alta Ar_3 , rechazando el carbono hacia bandas de austenita adyacentes, de baja Ar_3 . Como resultado tenemos la formación de bandas empobrecidas y enriquecidas en carbono en forma alternada. Estas bandas enriquecidas en carbono son coincidentes con bandas de alto contenido de Mn (Fig. 4.37).



(a)



(b)

Fig. 4.37. Perfil de Mn en un acero AISI 1020 laminado en caliente [Devletian 1973]. (a) Imagen OM donde se indica la posición del perfil (línea de trazos), la ferrita (F) y la perlita (P); (b) Perfil obtenido de Mn. Se observa la coincidencia de los picos de Mn con la presencia de perlita.

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

En el caso de nuestras uniones, la junta se asemeja a una banda de ferrita como las que se desarrollan con el *banding*, pero como resultado del proceso TLPB.

Analicemos que ocurre en la junta cuando está finalizando la solidificación isotérmica, a T_P . En el caso de nuestras experiencias, con una T_P : 1300°C, la microestructura tanto en la HAZ como en la junta es austenítica. La junta se encuentra enriquecida en Si y empobrecida en Mn, respecto de la HAZ adyacente. Por lo tanto, podemos destacar que, al enfriar la junta hasta temperatura ambiente:

- La presencia de Si produce un aumento en A_{r3} , promoviendo la prematura nucleación de granos de ferrita proeutectoide (Fig. 4.38) [Kirkaldy 1962].

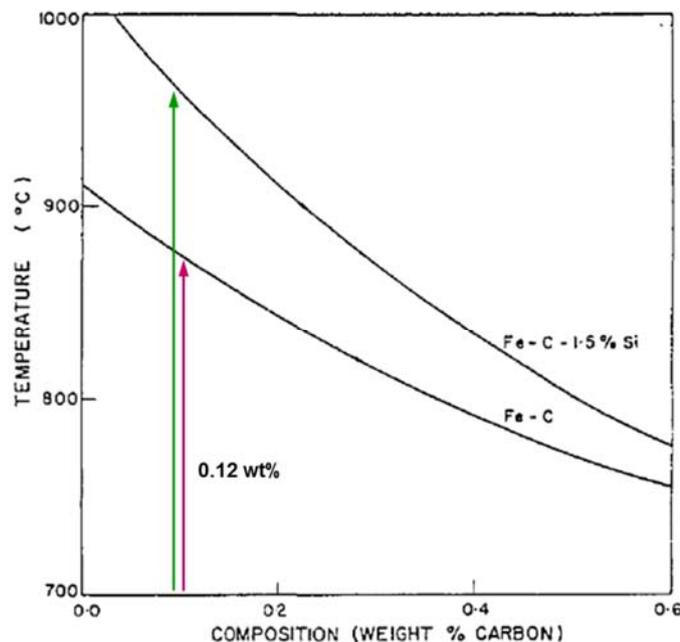


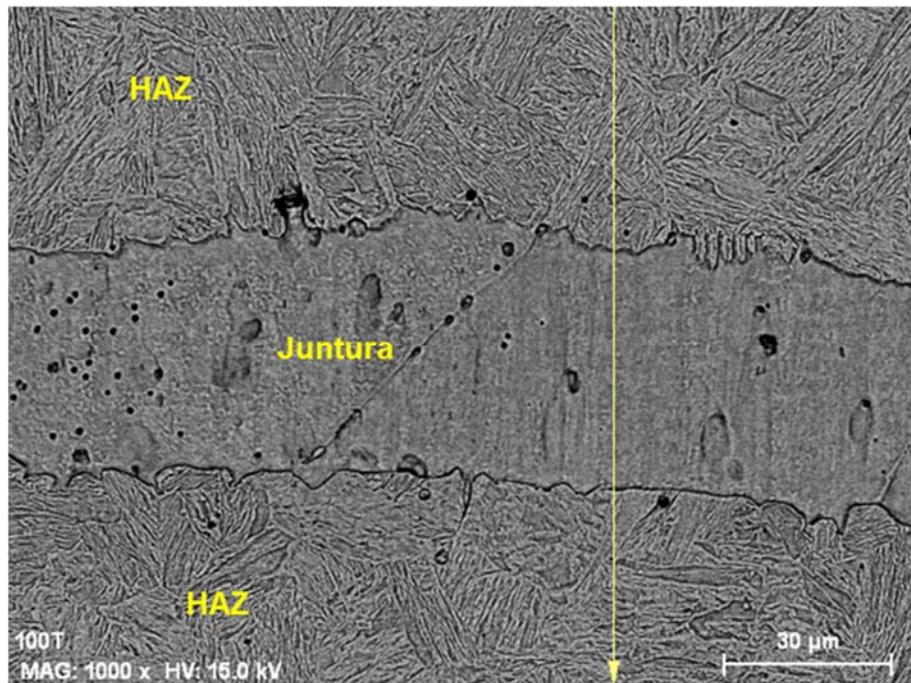
Fig. 4.38. A_{r3} (°C) vs. C (wt%) entre un acero al carbono (Fe-C) y el mismo acero con la adición de 1.5 wt% de Si (Fe-C 1.5 % Si). Para una composición de carbono de 0.12 wt%, se indica con una flecha roja la A_{r3} para acero Fe-C, mientras con una flecha verde la del acero Fe-C 1.5 % Si, esta última siendo superior en aproximadamente 85°C [Kirkaldy 1962].

- El empobrecimiento de Mn en la junta, hace de la HAZ adyacente a ella una zona de alta concentración de Mn, propensa a enriquecerse con carbono y formar perlita a expensas de la junta. Nuevamente, la junta es una zona de alta A_{r3}

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

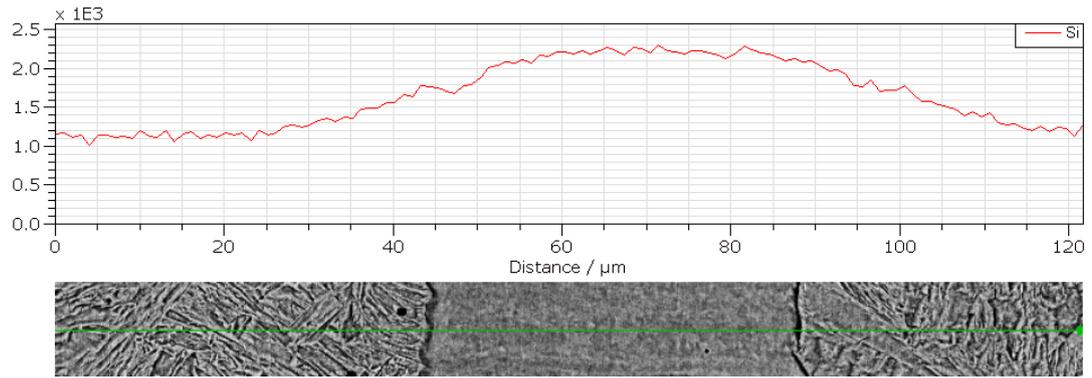
respecto de la HAZ, favoreciendo la formación de granos de ferrita proeutectoide [Krauss 2002].

Para poder demostrar lo anterior, una de las uniones fue calentada hasta la temperatura de austenización del BM, de 920°C (que es aproximadamente 50°C superior a la temperatura a la que la ferrita completó su transformación en austenita durante el calentamiento, es decir, la temperatura A_{c3} [ASM 1994], para luego ser templada en agua. De las observaciones con SEM y de las mediciones con EDS se puede determinar que efectivamente las zonas más enriquecidas en Si - y más empobrecidas en Mn - no fueron austenizadas, permaneciendo como ferrita durante todo el ciclo térmico, mientras que en el resto del material se observan estructuras del tipo *lath* [Pereloma 2012], asociadas a la transformación de la austenita a altas velocidades de enfriamiento en aceros de bajo contenido de carbono (Fig. 4.39). Por lo tanto, la junta es una zona de alta A_{c3} , y por consiguiente, de alta A_{r3} en relación a la HAZ.



(a)

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte



(b)

Fig. 4.39. Perfil de Si obtenido por EDS de la unión templada desde 920°C. (a) Imagen SEM en modo BSE de la zona donde se realizó la medición (Nital 2%); (b) Perfil obtenido de Si junto con un detalle de la zona donde se realizó la medición. Tanto la línea amarilla como la verde indican la posición y extensión del perfil. Además se indican tanto la junta como la HAZ.

De esta forma podemos concluir que la formación de una banda de granos de ferrita en la junta, está asociada al enriquecimiento en Si y al empobrecimiento en Mn debido al proceso TLPB. Estas diferencias en su composición química hacen de la junta una zona de alta A_{r3} en comparación con la HAZ, favoreciendo la formación de granos de ferrita en la misma durante el enfriamiento (Fig. 4.40).

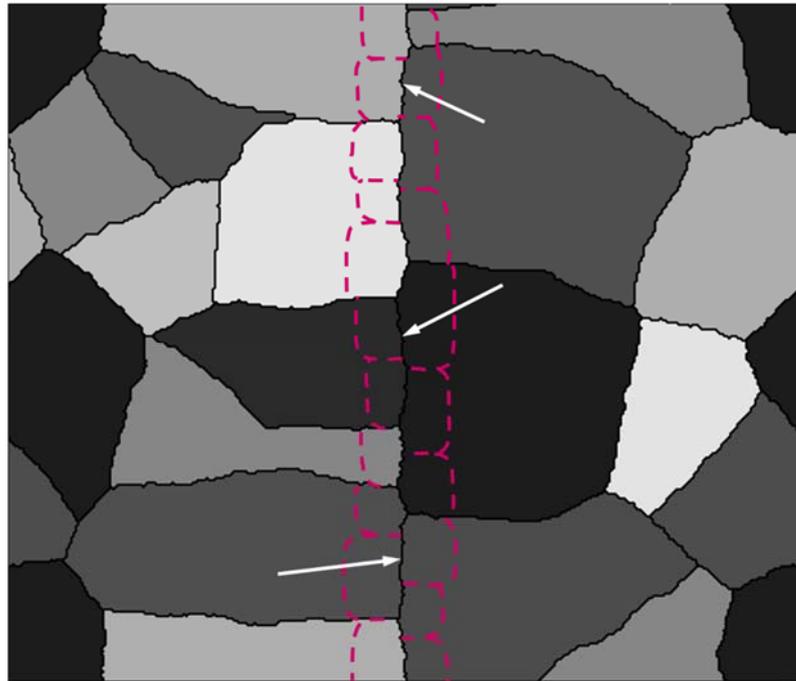


Fig. 4.40. Esquema de la junta durante el enfriamiento. Se observan los granos de austenita en toda su extensión. Se indica (con flechas blancas) la posición de los frentes de solidificación que, al alcanzarse entre sí, actúan como una frontera entre las piezas unidas. En línea punteada roja, se indican los granos de ferrita formados prematuramente, en la zona de alta Ar_3 , una vez que la junta se encuentra por debajo de esta última.

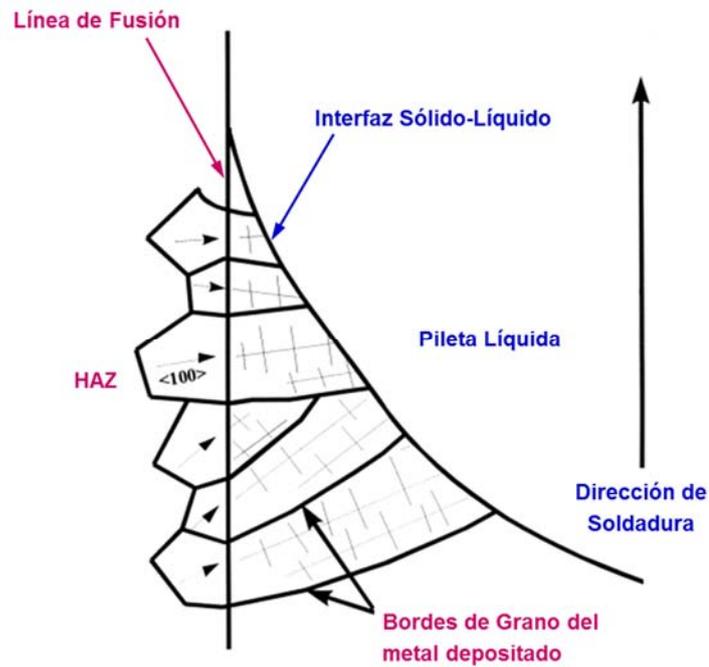
En lo que respecta al tipo de microestructuras en la junta, la Tipo C es muy poco frecuente, es decir, granos de ferrita de la junta compartidos con la HAZ (Fig. 4.19 (b)). En su mayor parte, los granos de ferrita en la HAZ se caracterizan por formar HAGB con los de la junta (Fig. 4.16). Por otro lado, la prevalencia de la microestructura Tipo A por sobre la Tipo B se considera directamente asociada al crecimiento de grano, debido a la enorme fuerza impulsora de trabajar con una T_P de 1300°C para este proceso activado térmicamente.

4.2.2.1.1.2 *Carácter epitaxial del proceso TLPB*

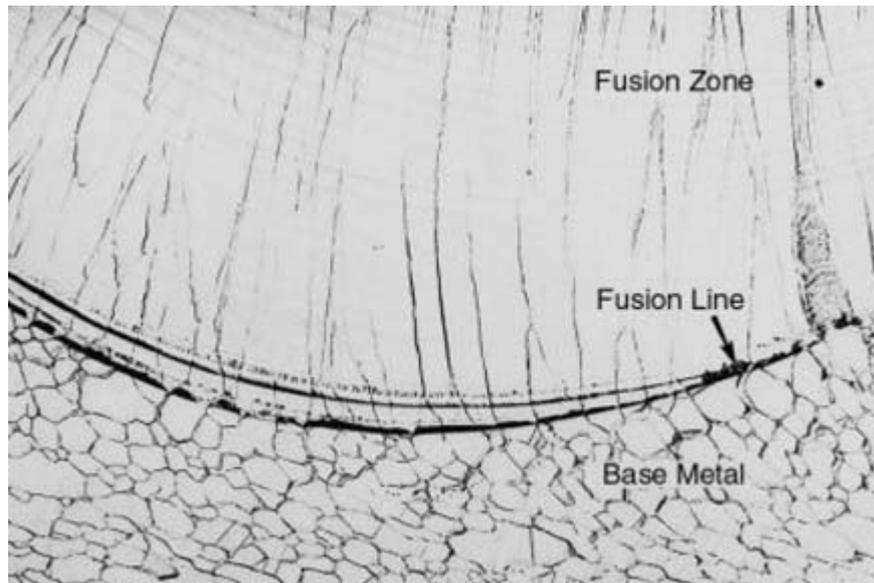
En la pileta líquida de las soldaduras por arco eléctrico, el crecimiento del sólido se inicia por crecimiento epitaxial desde el sustrato y continúa con un crecimiento competitivo hacia el centro de la soldadura [Nelson 1999]. Debido a que el líquido moja completamente el sustrato en la línea de fusión, el crecimiento de los granos en la soldadura se inicia organizando átomos del líquido sobre el sustrato cristalino existente, extendiendo así el sólido sin alterar su orientación

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

crystallográfica. Como resultado tenemos una continuidad prácticamente total entre la orientación crystallográfica de los granos de la HAZ y los del metal depositado. Una vez iniciada, la solidificación continúa hacia el centro de la soldadura mediante un mecanismo competitivo. Es decir, los granos con su dirección de fácil crecimiento orientada en la dirección del flujo de calor tienden a desplazar a los granos cuyas direcciones de fácil de crecimiento no se encuentran tan adecuadamente orientadas, como se indica en la Fig. 4.41.



(a)



(b)

Fig. 4.41. Nucleación epitaxial y crecimiento competitivo en el metal depositado [Nelson 1999].
(a) Esquema del proceso de solidificación en soldaduras por arco eléctrico. Dentro de los granos del BM, se indican con flechas las direcciones de fácil crecimiento $\langle 100 \rangle$; (b) Imagen OM de una soldadura donde se observa la línea de fusión (Fusion Line), el BM y la zona en donde tuvo lugar la pileta líquida (Fusion Zone) [David 2003].

La dirección de fácil crecimiento en materiales con estructuras cristalinas BCC y FCC es la $\langle 100 \rangle$. El crecimiento competitivo es la forma predominante de solidificación en las soldaduras por arco eléctrico, produciendo una relación de orientación $\langle 100 \rangle // \langle 100 \rangle$ entre la HAZ y los granos del metal depositado.

Por el contrario, esta forma de crecimiento se observa parcialmente en procesos TLPB. El crecimiento epitaxial de sólo algunos granos de la HAZ fue reportado por *Philips et al* [Philips 2007] en observaciones mediante EBSD (Fig. 4.42), para uniones TLPB de piezas de acero inoxidable austenítico AISI 304, utilizando como material de aporte la aleación base Ni Microbraz 31, con la siguiente composición química, en wt%: Ni-22Cr-12Si-8P.

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

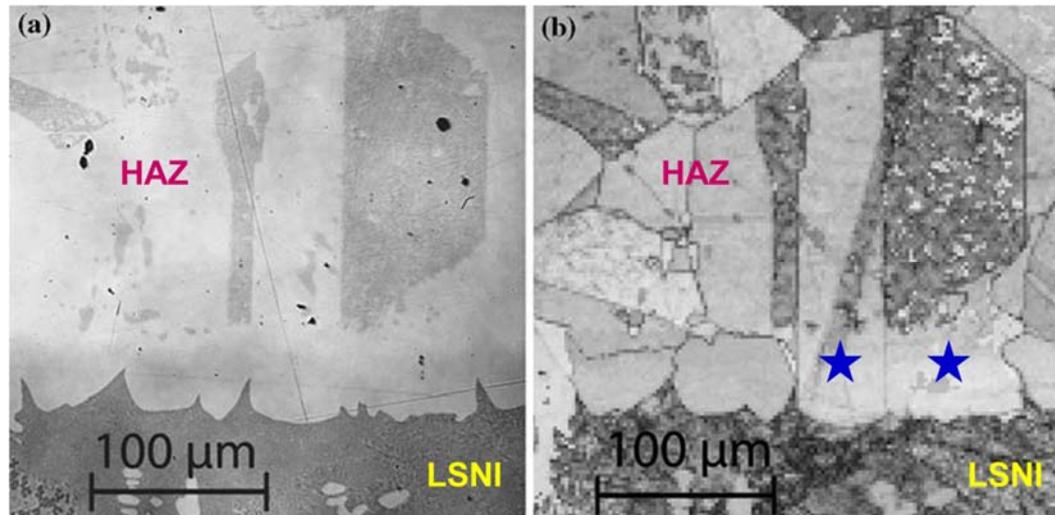


Fig. 4.42. Unión TLPB realizada por Philips et al [Philips 2007]. A la izquierda, Imagen OM donde se observan e indican la HAZ y el LSNI. A la derecha, un mapa IQ donde se destacan, con estrellas azules, granos de HAZ que crecieron en forma epitaxial durante la solidificación isotérmica, en este caso incompleta.

De igual forma, Ruiz-Vargas et al [Ruiz-Vargas 2013] reportaron el crecimiento epitaxial de un número reducido de granos - nuevamente mediante EBSD - al utilizar el método TLPB en piezas de Ni puro y una aleación base Ni BNi-2 como material de aporte, con la siguiente composición química, en wt%: Ni-7Cr-3Fe-4.5Si-3B (Fig. 4.43).

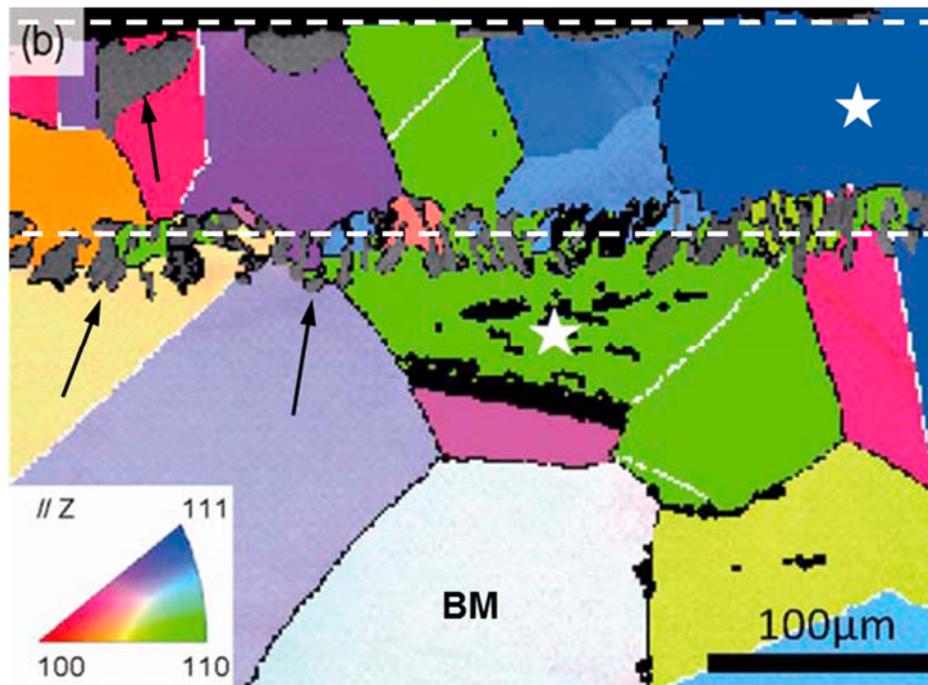


Fig. 4.43. IPF de la ND de la unión TLPB de la fase α -Ni (Grupo espacial: $225/Fm-3m$) realizada por Ruiz-Vargas et al [Ruiz-Vargas 2013]. Los granos marcados con una estrella solidificaron isotérmicamente (delimitados por líneas de trazo) en forma epitaxial respecto de granos del BM. Además, con flechas, se indican los precipitados de la fase intermetálica Ni_3B (Grupo espacial: $62/Pnma$), que no fueron indexados.

En nuestro caso en particular, el proceso de nucleación prematuro de granos de ferrita en la junta nos impide obtener información adicional del proceso TLPB, tarea de por sí compleja debido a la transformación alotrópica de austenita en ferrita en el acero - que se produce a partir de Ar_3 , temperatura entre T_P y la temperatura ambiente. Por lo tanto, no es posible determinar si la fase líquida transitoria solidificó en forma epitaxial respecto de la HAZ. Sin embargo, el hecho de poder observar que algunos granos de ferrita son compartidos tanto por la junta como por la HAZ (Fig. 4.12 y Fig. 4.19 (b)) nos permite afirmar que al menos una parte de los mismos lo realizó en forma epitaxial, en línea con los trabajos anteriormente citados.

4.2.2.1.2 Zona Exterior

Al igual que en la Zona Interior, en la Zona Exterior encontramos nuevamente que el único componente microestructural de la junta es la ferrita - además de la presencia de LSNI

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

(Fig. 4.22). La ausencia de estructuras perlíticas en esta zona se justifica de la misma forma que para la Zona Interior.

Sin embargo, es la presencia del LSNI y las zonas que lo rodean lo que la hace diferente de la Zona Interior, por lo que nos concentraremos en caracterizar esta fase.

4.2.2.1.2.1 *Caracterización del LSNI*

De los perfiles realizados con EPMA se obtuvo la siguiente composición química para el LSNI, en at%: Fe-23B-1Si-1Mn.

A su vez, en las mediciones de XRD de alta resolución y alta energía se encontró la fase Fe_{23}B_6 FCC (Grupo Espacial Fm3m), además de Fe BCC (Grupo Espacial Im3m). La composición química para la fase estequiométrica Fe_{23}B_6 es la siguiente: Fe-21B (at%). Por lo tanto la fase identificada tiene, en principio, un defecto de boro respecto de las mediciones realizadas mediante EPMA. Sin embargo, *Barinov et al* [Barinov 2005] reportaron que esta fase, metaestable, puede existir en forma no estequiométrica, en un intervalo de concentraciones de B de $20 \leq B \leq 23$ at%. Esto último se ve reflejado en el parámetros de red de la fase FCC del Fe_{23}B_6 , que varía de 1.06628 a 1.06373 nm para el rango dado de composiciones. Por lo tanto, la composición química medida mediante EPMA se encuentra dentro del rango de composiciones donde está reportado que existe dicha fase.

Por otro lado, a pesar del gran número de fases cristalinas conteniendo boro - es decir, los boruros - que fueron identificadas, sólo unos pocos de ellos - principalmente Fe_2B y $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ [Melloy 1973] - han sido detectados de forma fiable y reportados en aceros, siendo el $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ el más investigado hasta la fecha. Este compuesto fue identificado por primera vez por *Carroll et al* [Carroll 1954] por medio de XRD y, desde entonces, muchas investigaciones se han llevado a cabo para determinar la influencia de estos precipitados sobre el efecto que el boro tiene en la templabilidad, transformaciones de fase, etc., como por ejemplo [Watanabe 1983].

Finalmente, podemos concluir que las mediciones mediante EPMA se encuentran dentro del rango de composiciones de B del Fe_{23}B_6 metaestable, el cual se encuentra dentro de la familia de boruros presentes en los aceros más reportada en la bibliografía. Por ende, los microconstituyentes detectados en el LSNI fueron positivamente identificados.

4.2.2.1.2.2 *Perfil de Si en las inmediaciones del LSNI*

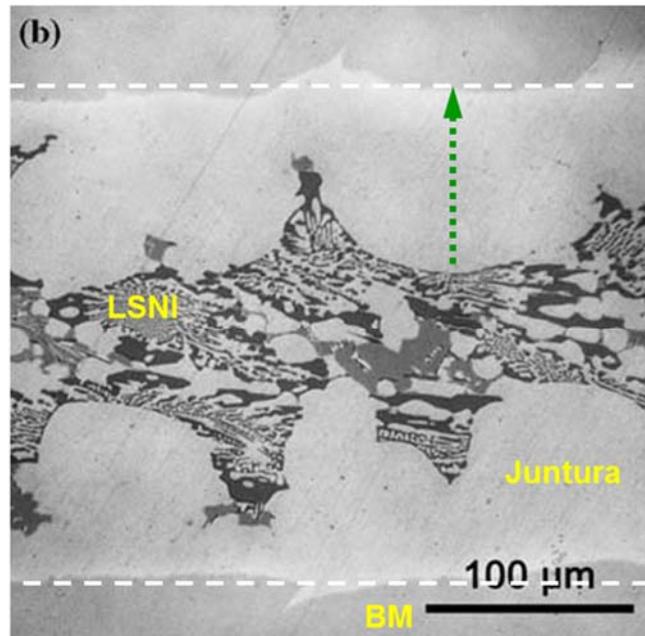
Si bien los perfiles de Si en la junta muestran varias similitudes respecto del caso en que se finaliza el proceso de solidificación isotérmica, también se observan discrepancias que los alejan del proceso TLPB tal como lo conocemos, destacándose la presencia de mínimos locales en las inmediaciones del LSNI. Esto se puede observar claramente en las Fig. 4.27 (b) y Fig. 4.28 (c).

Lo anterior puede explicarse según lo descrito por *Philips et al* [Philips 2007]. En este trabajo, se hace una distinción clara entre los fenómenos que suceden durante la solidificación isotérmica, de aquellos que suceden durante el enfriamiento. La Fig. 4.44 (a) es una imagen OM de la unión realizada, donde se indican el BM (AISI 304), la junta (γ -Ni(Fe, Si)) y el LSNI (eutéctico γ -Ni(Fe, Si) + CrNiP + Ni₆Cr₆Si₇). A su vez, en la Fig. 4.44 (b) se observa el perfil de concentraciones realizado mediante EPMA de la junta, donde podemos apreciar típicos perfiles de concentraciones como los encontrados en las uniones por TLPB, a excepción de la zona más próxima al LSNI, donde se observa un cambio en la pendiente de los mismos. Y es en esta zona, de aproximadamente 10 μ m de espesor, donde los autores indican que se continúa solidificando, durante el enfriamiento, la misma fase que se solidificó isotérmicamente (γ -Ni(Fe, Si)) pero con modificaciones en su composición química.

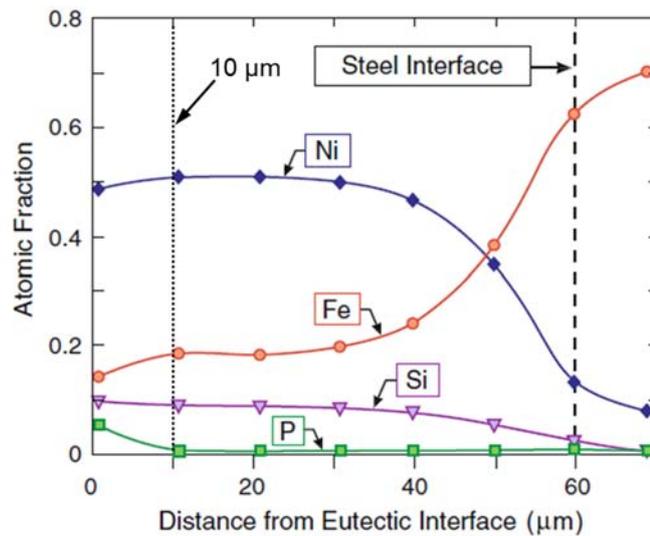
Por lo tanto, debemos hacer una diferenciación en lo que respecta al proceso de solidificación durante el enfriamiento:

- Una primera etapa, en donde el líquido continúa solidificando con la misma fase que lo hacía durante la solidificación isotérmica
- Posteriormente, a menores temperaturas, el líquido solidifica formando una nueva fase, la que denominamos LSNI.

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte



(a)



(b)

Fig. 4.44. Unión TLPB realizada por Philips et al [Philips 2007]. (a) Imagen OM donde se indican la juntura (delimitada con línea de trazos), el BM y el LSNI. Además, en línea punteada, el perfil donde se realizó la medición por EPMA; (b) Perfiles de concentraciones de Ni, Si, Fe y P realizados por EPMA. Se indica con línea la posición donde se presenta el cambio en la pendiente de los perfiles de composición química.

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

Con todo lo anterior, podemos delimitar para nuestras uniones las zonas donde los perfiles de concentración están en correspondencia con los observados en los procesos TLPB, de aquellas zonas que solidificaron durante el enfriamiento (Fig. 4.45).

Además, se observa, en nuestro caso, un enriquecimiento de Si a ambos lados del LSNI. Este fenómeno se explica con la caracterización del LSNI, que consta prácticamente de Fe_{23}B_6 , es decir, sin la presencia de Si. Por lo tanto, encontramos Si segregado a ambos lados del LSNI, dando como resultado el aumento local de la concentración de Si.

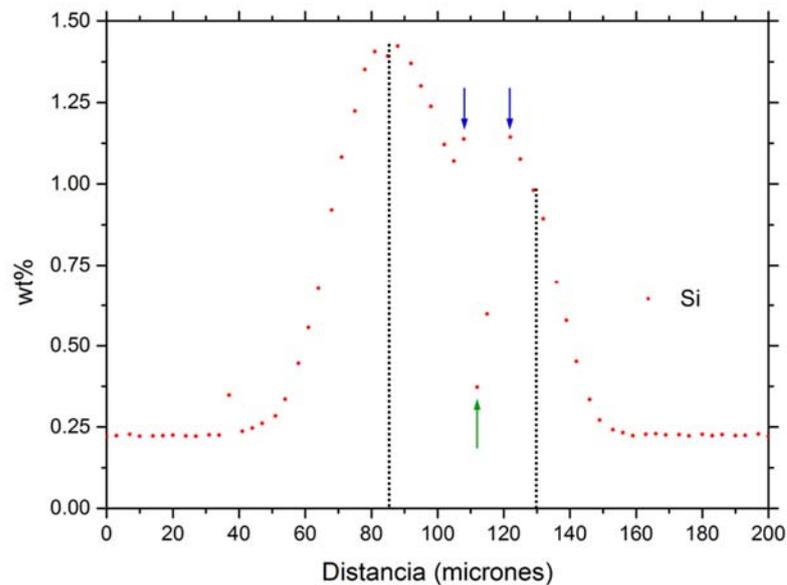


Fig. 4.45. Perfil de Si obtenido mediante EPMA. Entre las líneas punteadas, la zona donde se experimentan desviaciones respecto de los perfiles típicos del proceso TLPB, asociada a la solidificación durante el enfriamiento. La flecha verde indica la drástica disminución de la concentración de Si en el LSNI, mientras que las flechas azules indican las zonas enriquecidas en Si a ambos lados de este último.

Este es un caso similar a la transformación, en estado sólido, de austenita en perlita, donde el Si es prácticamente insoluble en las lamelas de cementita. Al realizar un perfil de composición a través de una lamela, se observa el mismo tipo de enriquecimiento en Si en la ferrita a ambos lados de la cementita (Fig. 4.46) [Porter 1992].

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

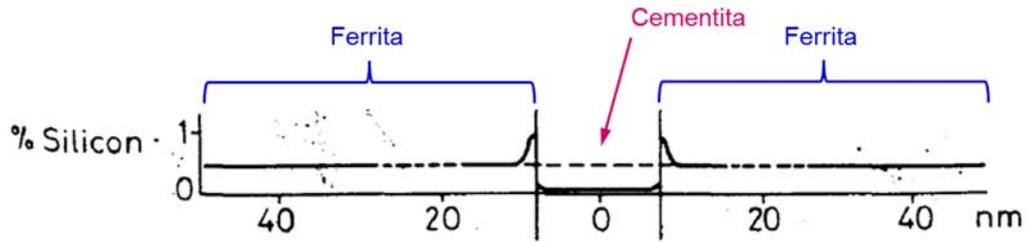


Fig. 4.46. Perfil de concentración de Si a través de una lamela de cementita [Porter 1992].

4.2.3 Caracterización de las propiedades mecánicas

4.2.3.1 Tubos unidos por el método TLPB

4.2.3.1.1 Ensayo de tracción

En estos ensayos las probetas fallaron fuera de la junta, en la HAZ. Por lo tanto, nos está indicando que la UTS de la junta es superior a la de la HAZ. La relación entre las propiedades mecánicas medias medidas y las del BM se indican a continuación:

- $UTS/UTS_{BM}: 569/580 = 0.98$
- $e/e_{BM}: 20.4/32.8 = 0.62$

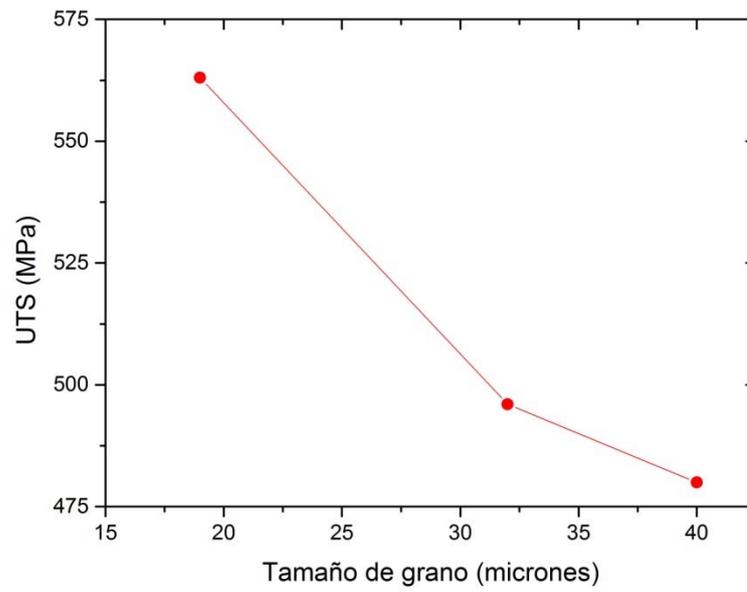
Las propiedades mecánicas medidas en las probetas provenientes de las uniones son inferiores comparadas con el BM, particularmente e . Esta discrepancia se puede explicar por el crecimiento de grano experimentado en la HAZ, y la consiguiente degradación de las propiedades mecánicas. Este fenómeno fue reportado anteriormente por otros investigadores, entre los que se encuentran *Nag et al* [Nag 2014].

Nag et al [Nag 2014] reportaron para un acero, de composición química (en wt%)

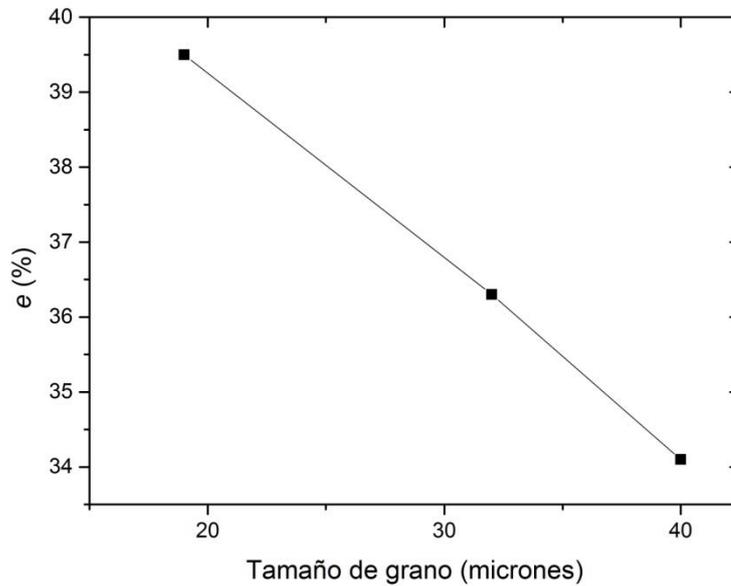
- 0.170 C
- 0.512 Mn
- 0.123 Si

las propiedades mecánicas para distintos tamaños de grano ferrítico - 19, 32 y 40 μm , como se indica en la Fig. 4.47.

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte



(a)



(b)

Fig. 4.47. *Propiedades mecánicas de un acero al carbono [Nag 2014]. (a)UTS y (b) e vs Tamaño de grano ferrítico.*

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

Siguiendo la misma tendencia, el aumento del tamaño de grano ferrítico de la HAZ trajo aparejado la disminución de la UTS y e en relación al BM, de microestructura más refinada.

4.2.3.1.2 Mediciones de dureza

De los valores medidos se concluye que, tanto la juntura como la HAZ tienen al menos la misma dureza del BM. Esto en principio es contradictorio ya que el BM fue el que experimentó la mayor UTS, por lo que le correspondería la mayor dureza teniendo en cuenta la conocida relación entre ambas [ASTM A370 - 12a 2012].

Sin embargo, debemos tener en cuenta las siguientes consideraciones para cada zona:

- En la juntura, nos encontramos que ésta se encuentra enriquecida en Si. Como es bien conocido, cuando dicho elemento se encuentra en solución sólida produce un aumento en su resistencia, y por ende en la dureza de los aceros [Bhadeshia 1980].
- En la HAZ, el enfriamiento es más rápido que en el BM. Esto se debe a que, si bien ambos se enfrían al aire, difieren notablemente en el volumen a enfriar en cada caso. En la HAZ, y por lo tanto en el proceso TLPB, el volumen a enfriar se limita a los extremos de los tubos a unir. Por el contrario, en el BM, el volumen a enfriar es justamente el tubo en toda su extensión. Teniendo esto presente, el aumento de la dureza se explica directamente con el aumento de la fracción de perlita y/o a la disminución del interespaciado de las lamelas de cementita en la perlita en los aceros al carbono, debido a un incremento en la velocidad de enfriamiento [Avner 1973].

Por lo tanto podemos concluir que las variaciones de la dureza entre el BM, la juntura y la HAZ están de acuerdo a la relación entre la microestructura y propiedades mecánicas de las mismas.

4.3 Conclusiones

Para esta combinación de BM y material de aporte, en la junta de los tubos unidos se desarrolla una microestructura con un abrupto contraste con la de la HAZ. Esta consta exclusivamente de granos de ferrita. Sin embargo, su microestructura se presenta de dos formas: la Zona Exterior - que se extiende desde la superficie externa y tiene una profundidad de aproximadamente 2.5 mm - se caracteriza por la presencia intermitente de inclusiones, tanto provenientes del proceso de aceración como asociados con un proceso de solidificación isotérmico incompleto, y la Zona Interior - que comprende todo el resto del tubo hasta su superficie interna - donde el proceso de solidificación isotérmico se completó prácticamente en su totalidad.

Contrariamente a lo esperado, en la intersección de la junta con la superficie interna, descargada, no se observa que esta afecte el proceso de solidificación isotérmico. Por otro lado, en la Zona Exterior, a medida que nos acercamos a la superficie externa, también descargada, aumenta la cantidad de inclusiones, en particular de LSNI, en la junta, mostrando un proceso TLPB incompleto.

En lo que respecta a la caracterización de la junta, encontramos que, en gran medida, los granos de ferrita no son compartidos con los de la HAZ, y están separados por HAGB. Este es el caso opuesto a la soldadura por arco eléctrico, donde claramente se visualiza como el líquido solidifica epitaxialmente de granos de la HAZ.

Pero es gracias a los perfiles de Si y Mn, donde queda en manifiesto como la junta se encuentra enriquecida en Si y empobrecida en Mn, que podemos explicar la ausencia de perlita en dicha región. Esta *microsegregación* de Si y Mn producida por el método TLPB hace de la junta una región de alta Ar_3 respecto de la HAZ, produciendo una formación prematura de granos de ferrita proeutectoide en los bordes de grano de la austenita de la HAZ. Posteriormente, la austenita de la HAZ se transforma, formando estructuras ferríticas/perlíticas, que contrastan con las de la junta. Sin embargo, este fenómeno impide determinar si la mayoría de los granos de ferrita de la junta, separados por HAGB de la HAZ, solidificaron epitaxialmente de esta última.

Respecto de la caracterización del LSNI, la fase metaestable $Fe_{23}B_6$ fue detectada mediante XRD de alta resolución y alta energía. En lo que respecta a su composición química,

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

las mediciones realizadas en esta fase están en el rango de valores para los cuales se determinó la existencia de la misma.

A su vez, las mediciones tanto por EDS como por EPMA en el LSNI, nos permitieron determinar hasta donde avanzó el frente sólido-líquido en el proceso TLPB. Éste no es coincidente con la interfaz del LSNI: en una primera etapa, una vez comenzado el enfriamiento, el líquido continúa solidificando en la misma fase que lo hacía durante la solidificación isotérmica, para posteriormente solidificar formando una nueva fase, que denominamos LSNI. De esta forma, se pudo demostrar que incluso durante el enfriamiento solidificó en forma de solución sólida, para luego dar lugar a la formación de boruros.

También es destacable la total segregación de Si por parte del líquido en su solidificación durante el enfriamiento. Primero, solidifica una solución sólida enriquecida en este elemento, para luego dar lugar a la solidificación del LSNI.

El ciclo térmico asociado al proceso TLPB se ve reflejado en la microestructura de la HAZ, donde se pudo observar un aumento en el tamaño de grano ferrítico respecto del BM, y también se pudo detectar, a través de la ferrita proeutectoide, un grueso tamaño de grano austenítico previo.

Finalmente, en lo que respecta a las propiedades mecánicas, se puede concluir que, para probetas en donde toda la junta completó el proceso TLPB, los resultados son altamente satisfactorios. En los ensayos de resistencia a la tracción, la fractura se produjo en la HAZ, con una UTS prácticamente coincidente con la del BM, a pesar del fuerte crecimiento de grano. Y en lo que respecta a las mediciones de dureza, estas muestran que la junta alcanza, como mínimo, los valores del BM.

4.4 Referencias

- [ADINA] ADINA, “ADINA R&D, Inc.”, <http://www.adina.com/index.shtml>.
- [ASM 1994] ASM, *ASM METALS HANDBOOK VOLUME 4 Heat treating*. ASM, 1994.
- [ASTM A370 - 12a 2012] ASTM A370 - 12a, “Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products”, 2012. doi:10.1520/A0370-12A.
- [ASTM E8 / E8M - 13a 2013] ASTM E8 / E8M - 13a, “Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials”, 2013. doi:10.1520/E0008_E0008M.
- [Avner 1973] S. H. Avner y L. L. Aracama, *Introducción a la Metalurgia Física*. Ediciones del Castillo, 1973. ISBN: 9788421900260.
- [Barinov 2005] V. A. Barinov, V. I. Voronin, V. T. Surikov, V. A. Kazantsev, V. A. Tsurin, V. V. Fedorenko y S. I. Novikov, “Structure and Magnetic Properties of Metastable Fe–B Phases”, *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 100, no. 5, pp. 456–467, 2005.
- [Bhadeshia 1980] H. K. D. H. Bhadeshia y D. V Edmonds, “Analysis of mechanical properties and microstructure of high-silicon dual-phase steel”, no. February, 1980.
- [Carroll 1954] K. Carroll, L. Darken, E. Filer y L. Zwell, “A New Iron Boro-Carbide”, 1954.
- [David 2003] S. A. David, S. S. Babu y J. M. Vitek, “Welding : Solidification and Microstructure”, no. June, 2003.
- [Devletian 1973] J. Devletian y R. Heine, “Grain Refining Effect of Boron in Carbon Steel Welds”, *Weld. J.*, no. December, pp. 529–536, 1973.
- [DIN EN 10297-1 2003] DIN EN 10297-1, “Seamless circular steel tubes for mechanical and general engineering purposes - Technical delivery conditions - Part 1: Non-alloy and alloy steel tubes”, 2003.
- [Duka 2012] E. Duka, H. Oettel y T. Dilo, “Connection between micro and macro hardness pearlitic-ferritic steel”, *AIP Conf. Proc.*, vol. 47, no. 1, pp. 47–51, 2012. doi:10.1063/1.4751563.
- [Hubbell 1982] J. H. Hubbell, “Photon Mass Attenuation and Energy-absorption Coefficients from 1 keV to 20 MeV”, vol. 33, no. I, 1982.
- [Kirkaldy 1962] J. Kirkaldy, “Simulation of banding in steels”, *Can. ...*, pp. 59–81, 1962.
- [Krauss 2002] G. Krauss, T. E. D. F. Majka y D. K. Matlock, “Development of Microstructural Banding in Low-Alloy Steel with Simulated Mn Segregation”, vol. 33, no. June, pp. 1627–1637, 2002.

4. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte

- [Di Luozzo 2008] N. Di Luozzo, M. Fontana y B. Arcondo, “Transient liquid phase bonding of steel using an Fe–B interlayer: microstructural analysis”, *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 14, pp. 4938–4944, 2008. doi:10.1007/s10853-008-2720-0.
- [Melloy 1973] G. F. Melloy, P. R. Slimmon y P. P. Podgursky, “Optimizing the Boron Effect”, 1973.
- [Nag 2014] S. Nag, P. Sardar, A. Jain, A. Himanshu y D. K. Mondal, “Correlation between ferrite grain size, microstructure and tensile properties of 0.17wt% carbon steel with traces of microalloying elements”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 597, pp. 253–263, 2014. doi:10.1016/j.msea.2013.12.073.
- [Nelson 1999] T. Nelson, J. Lippold y M. Mills, “Nature and evolution of the fusion boundary in ferritic-austenitic dissimilar weld metals, Part 1-Nucleation and growth”, *Weld. JOURNAL-NEW YORK-*, no. October, 1999.
- [Pereloma 2012] E. Pereloma y D. V Edmonds, *Phase Transformations in Steels, Volume 2: Diffusionless Transformations, High Strength Steels, Modelling and Advanced Analytical Techniques*. Woodhead Publishing, 2012, p. 34.
- [Philips 2007] N. R. Philips, C. G. Levi y a. G. Evans, “Mechanisms of Microstructure Evolution in an Austenitic Stainless Steel Bond Generated Using a Quaternary Braze Alloy”, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 39, no. 1, pp. 142–149, 2007. doi:10.1007/s11661-007-9382-4.
- [Porter 1992] D. A. Porter y K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys, Third Edition (Revised Reprint)*. Taylor & Francis, 1992. ISBN: 9780748757411.
- [Ruiz-Vargas 2013] J. Ruiz-Vargas, N. Siredey-Schwaller, N. Gey, P. Bocher y a. Hazotte, “Microstructure development during isothermal brazing of Ni/BNi-2 couples”, *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 213, no. 1, pp. 20–29, 2013. doi:10.1016/j.jmatprotec.2012.07.016.
- [Watanabe 1983] S. Watanabe, H. Ohtani y T. Kunitake, “The Influence of Hot Rolling and Heat Treatments on the Distribution of Boron in Steel”, ... *Iron Steel Inst. ...*, 1983.
- [Zimmerman 2009] J. Zimmerman, W. Wlosinski y Z. R. Lindemann, “Thermo-mechanical and diffusion modelling in the process of ceramic–metal friction welding”, *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, no. 4, pp. 1644–1653, 2009. doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.04.012.

Capítulo 5

Uniones por TLPB utilizando tubos
acero como metal base y cintas amorfas
de Fe-B como material de aporte

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos al utilizar el método TLPB para la unión tubos sin costura de acero al carbono, utilizando como material de aporte cintas amorfas del sistema Fe-B, de composición eutéctica. Las microestructuras presentes en las uniones fueron caracterizadas mediante las siguientes técnicas: SEM, EDS, EPMA y EBSD. En lo referente a las propiedades mecánicas, se realizaron ensayos de tracción y de dureza en las uniones realizadas.

Posteriormente se realiza una extensiva discusión de cada uno de los resultados, con sus respectivas conclusiones.

Finalmente, una conclusión final de este capítulo repasa los aspectos más destacados del mismo.

5.1 Resultados

5.1.1 Introducción

A diferencia de las uniones realizadas utilizando como material de aporte cintas amorfas de Fe-B-Si, al utilizar cintas amorfas de Fe-B no se observa una transición en la microestructura de la junta respecto de la HAZ. En general, para poder ubicar la junta debemos valernos de los defectos del proceso TLPB, como se observa en la Fig. 5.1. Por lo tanto, este conjunto de defectos, nos están delimitando, en forma aproximada, la extensión de cada una de las piezas que fueron unidas mediante el método TLPB.

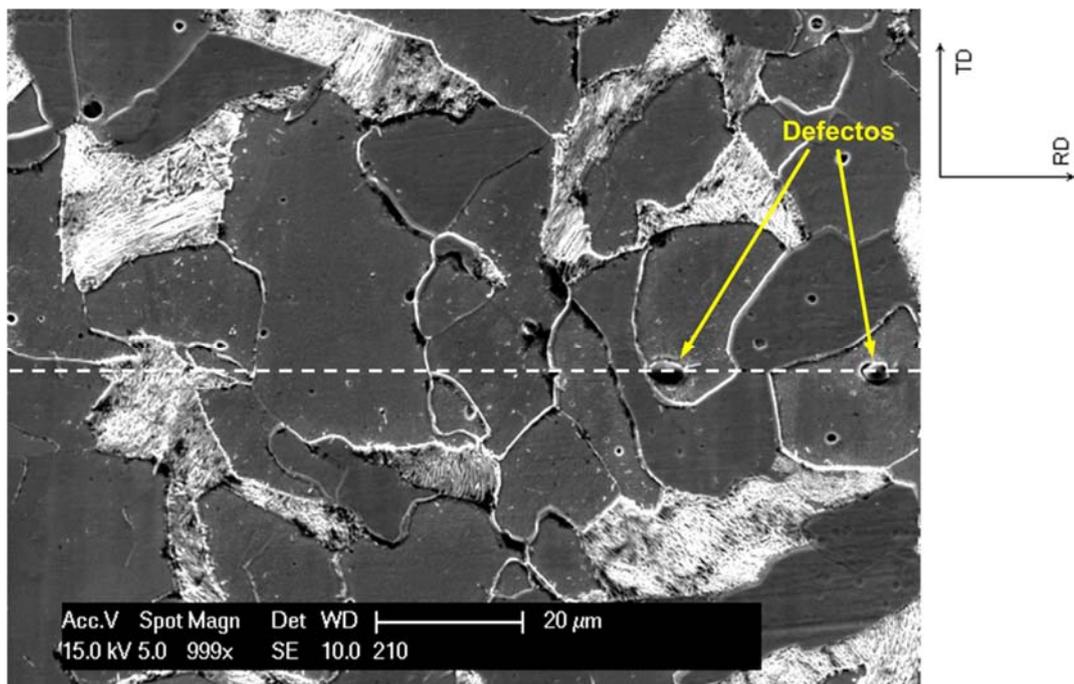


Fig. 5.1. Microestructura de la junta. Se indica la presencia de defectos en forma de inclusiones (flechas amarillas), y en línea de trazos, cómo éstos delimitan la extensión de cada una de las piezas unidas (Nital 2%).

5.1.2 Caracterización microestructural

5.1.2.1 Caracterización microestructural del BM y de la HAZ

Los parámetros del proceso TLPB fueron los mismos que los utilizados para las uniones realizadas con cintas amorfas de Fe-B-Si:

- Metal base: Tubos de acero al carbono E235
- Presión remota aplicada, P : 5 MPa
- Temperatura de proceso, T_P : 1300°C
- Tiempo de permanencia a T_P , t : 7 min

En lo que al material de aporte respecta, éste consta de cintas amorfas del sistema Fe-B de composición eutéctica: Fe₈₃B₁₇ (at%).

Por lo tanto, en el presente capítulo sigue siendo válida la descripción realizada tanto para el BM como para la HAZ en el *Capítulo 4*.

5.1.2.2 Caracterización microestructural de la junta

5.1.2.2.1 Caracterización por SEM

Como se destacó anteriormente en este capítulo, no se observa una transición microestructural entre la junta y la HAZ.

Como se observa en la Fig. 5.2, en la junta encontramos una microestructura ferrítica-perlítica típica de los aceros al carbono, particularmente de bajo carbono. En ella no se observan diferentes zonas en lo que respecta a la presencia de defectos en forma de inclusiones. Por el contrario estos se encuentran distribuidos intermitentemente en toda su extensión, casi en su totalidad elongados a lo largo de RD. Los defectos se encuentran con cierta periodicidad, delimitando zonas donde se completó el proceso de solidificación isotérmico. En lo que respecta la proporción entre los defectos y las zonas donde finalizó la solidificación isotérmica, esta última se encuentra claramente en mayor proporción.

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte

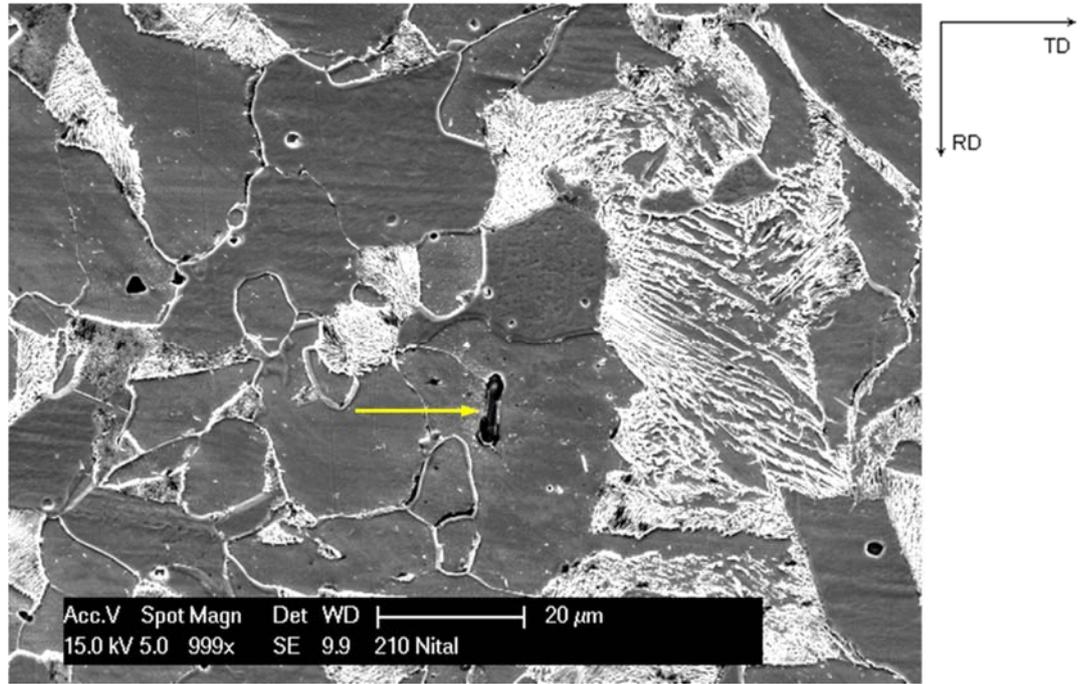
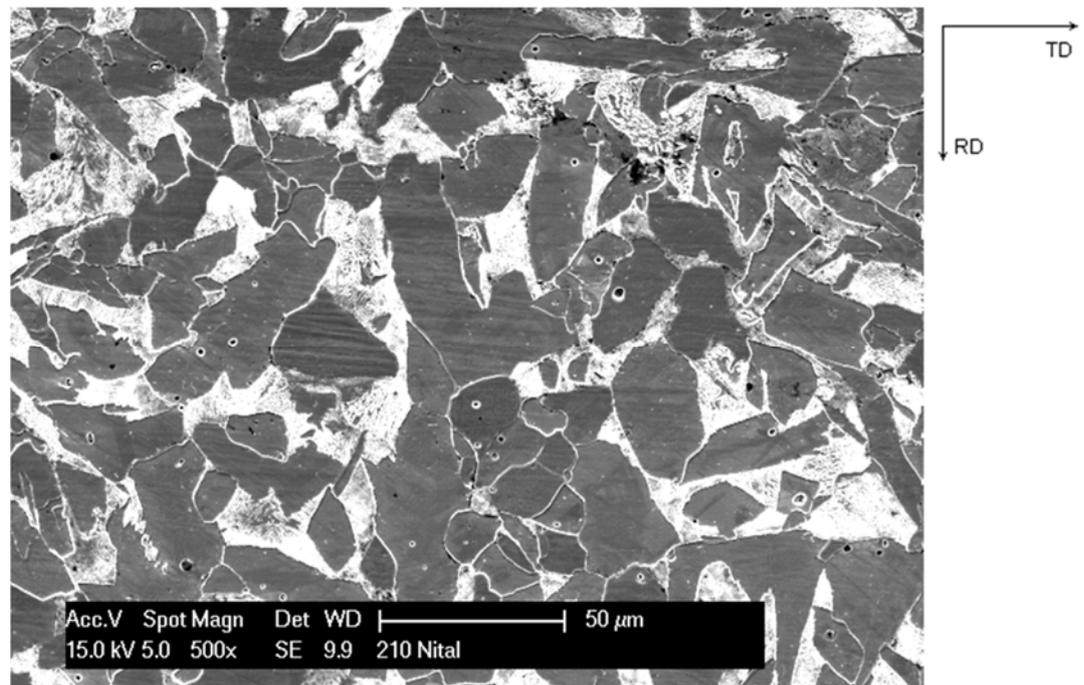


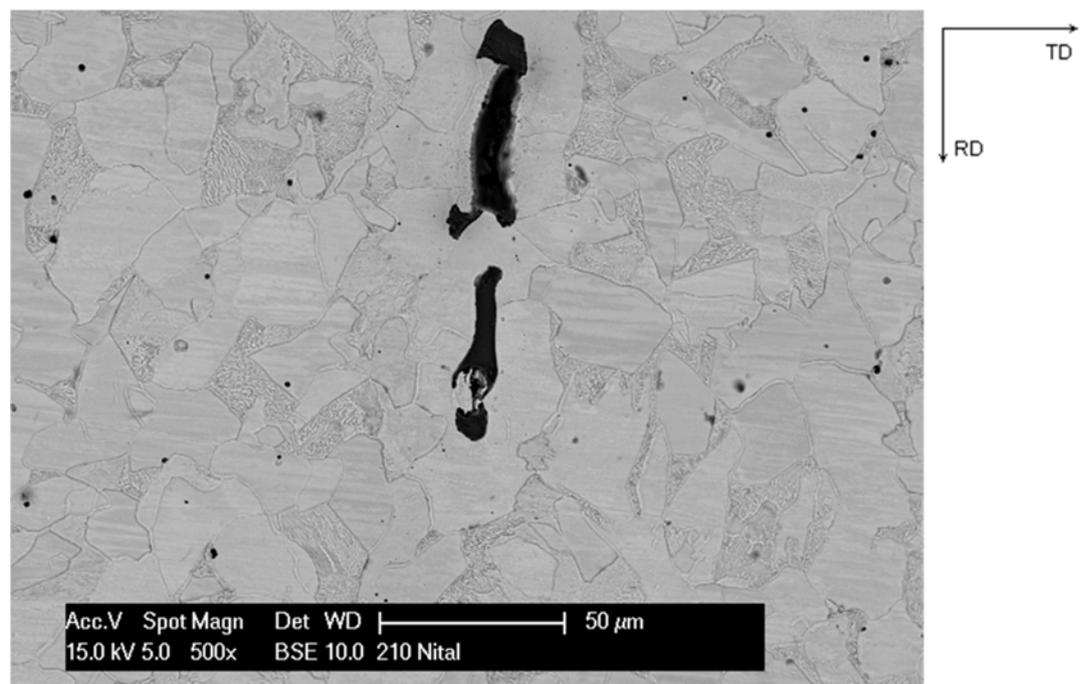
Fig. 5.2. Imagen SEM de la junta, en modo SE. En amarillo se indica un defecto en la junta. La finalización de la solidificación isotérmica es mayoritaria (Nital 2%).

Sin embargo, la distribución de los defectos no sigue un patrón regular, pudiéndose encontrar extensas zonas libres de defectos (Fig. 5.3 (a)) junto con zonas donde se observa un aumento tanto en su tamaño como en su densidad (Fig. 5.3 (b)).

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte



(a)



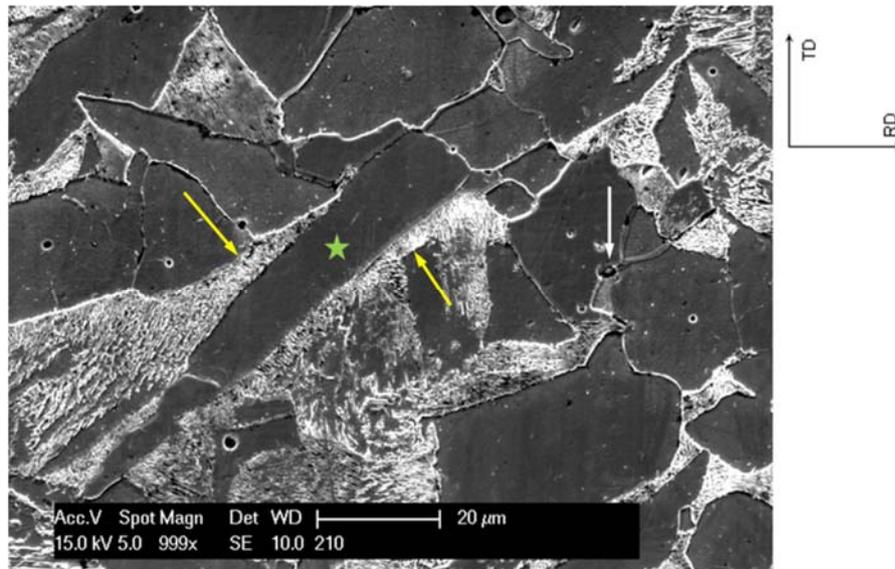
(b)

Fig. 5.3. Imagen SEM de la junta, indicando la variación en la distribución de los defectos del proceso TLPB. (a) Debido a la finalización de la solidificación isotérmica, prácticamente no es posible distinguir la junta de la HAZ. (b) Presencia de defectos de tamaño importante, representados por la fase oscura - (Nital 2%).

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte

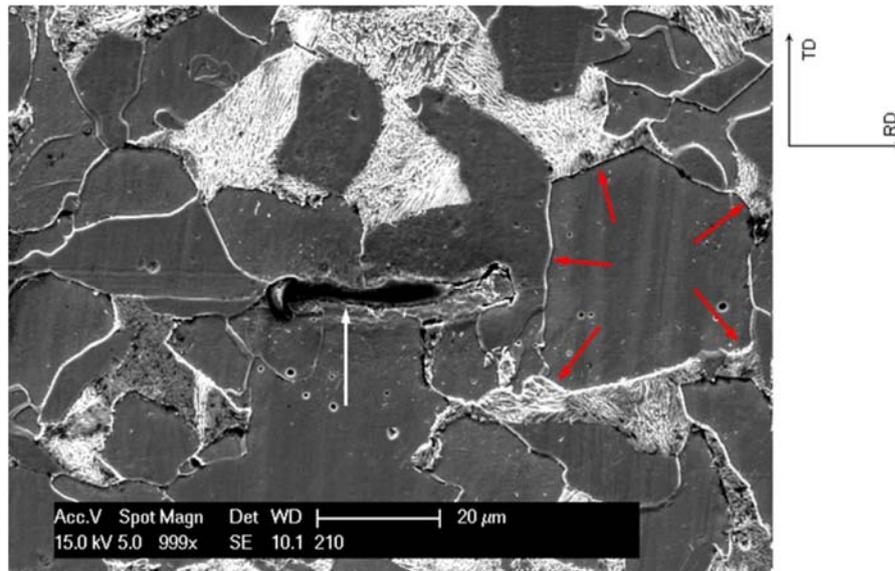
En la junta tampoco tiene sentido alguno de hablar de distintos Tipos de microestructuras, ya que es posible encontrar una gran variedad de las mismas:

- Zonas donde no es posible delimitar con exactitud la extensión de la junta y de la HAZ. Sólo es posible hacerlo en forma aproximada por la presencia de defectos. Se observa que tanto las estructuras perlíticas como los granos de ferrita están presentes en ambas zonas (Fig. 5.4 (a)).
- Granos de ferrita, con una morfología similar a la de los encontrados en la junta de las uniones utilizando cintas amorfas de Fe-B-Si (Fig. 5.4 (b)).
- Una combinación de las microestructuras anteriormente mencionadas, en la que además podemos tener una mayor presencia de defectos (Fig. 5.4 (c)).

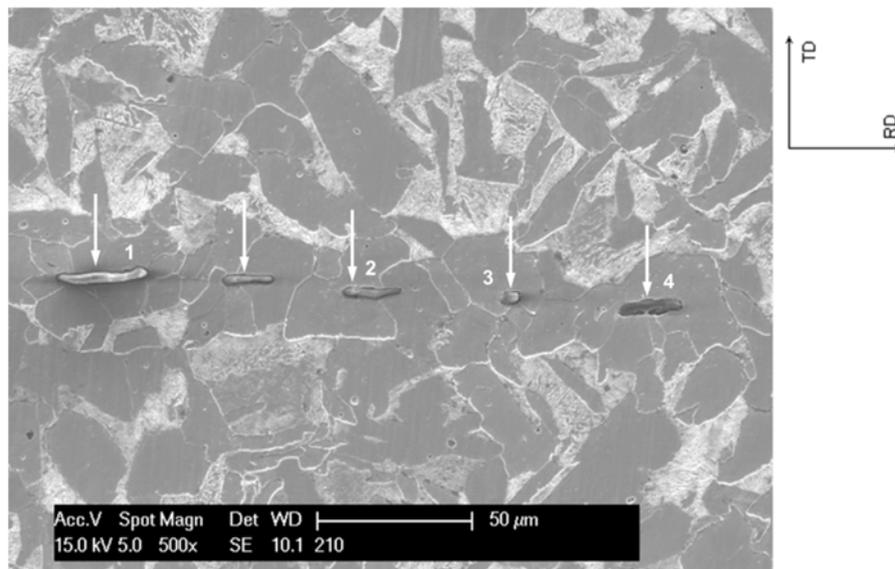


(a)

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte



(b)

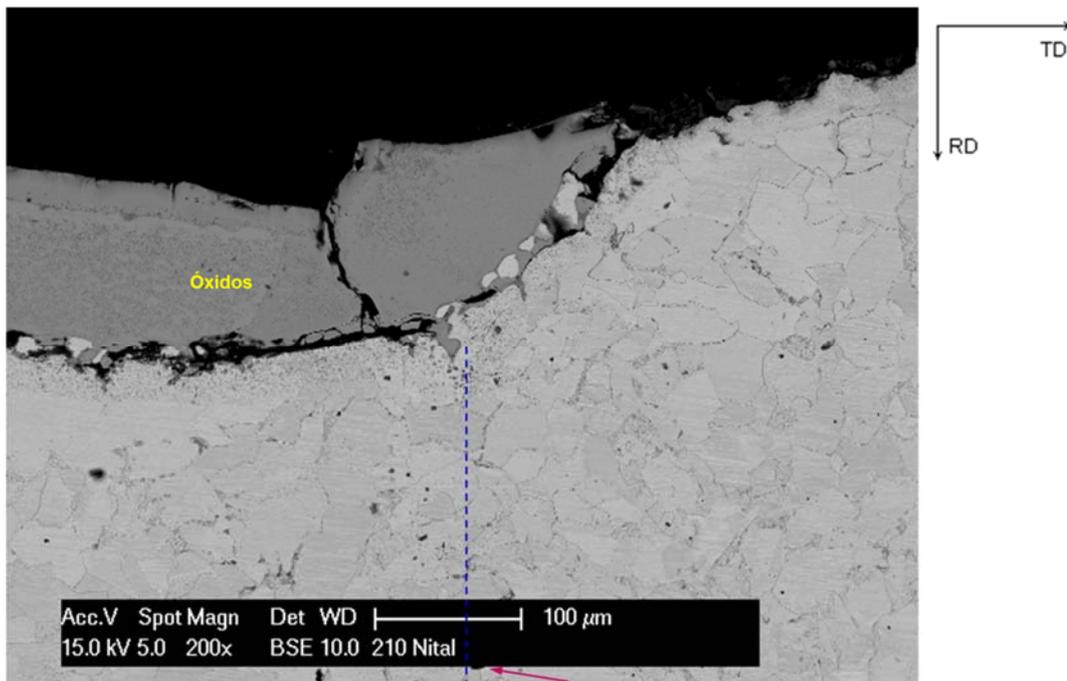


(c)

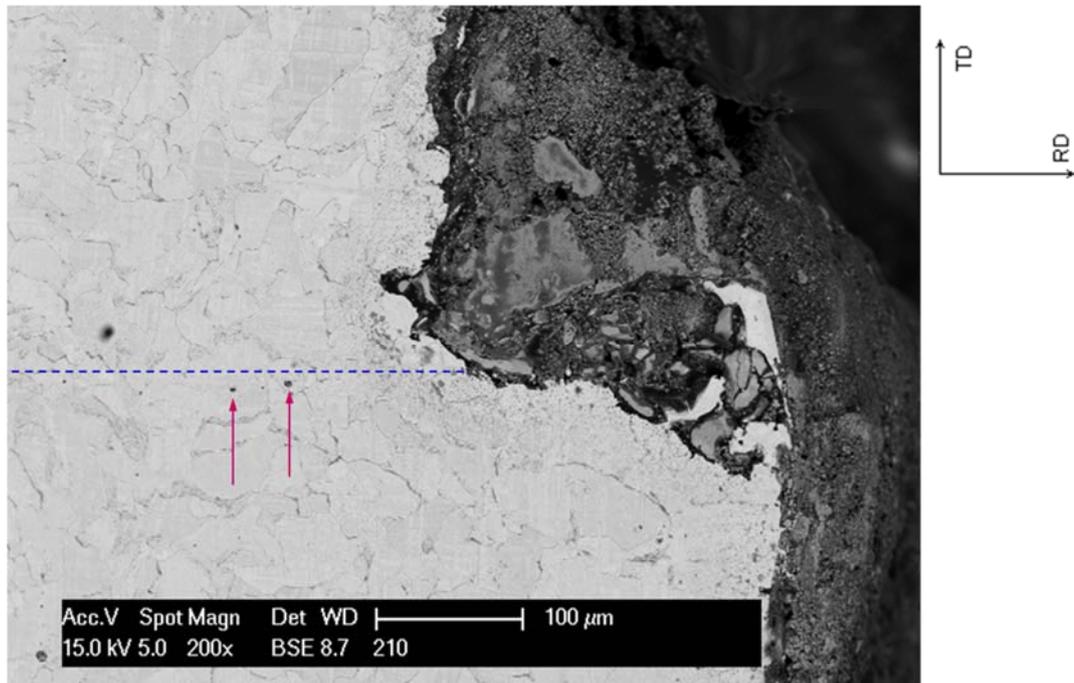
Fig. 5.4. Diferentes microestructuras presentes en la junta. (a) La microestructura de la HAZ continúa dentro de la junta. Flechas amarillas indican estructuras perlíticas que se extienden tanto en la HAZ como en la junta, al igual que un grano de ferrita (marcado con verde); (b) Con flechas rojas se indica un grano de ferrita con una morfología muy similar a las uniones con cintas de Fe-B-Si; (c) Junta formada con granos de ferrita, pero sin una delimitación clara con la HAZ, donde se aprecia un conjunto de defectos casi equidistantes. Además, se enumeran los defectos cuya composición química fue medida mediante EDS. En todas las imágenes los defectos se indican con flechas blancas (Nital 2%).

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte

Otra característica es que la distribución de estos defectos no tiene ninguna relación con su proximidad a las superficies externa e interna, es decir, las superficies libres. Esto se puede apreciar en la Fig. 5.5 donde podemos ver que cuando la junta alcanza tanto la superficie externa como interna, no se observa un aumento ni en la cantidad ni en el tamaño de los defectos. En particular, en la superficie exterior tenemos la presencia de óxidos, con un espesor de aproximadamente 100 μm .



(a)



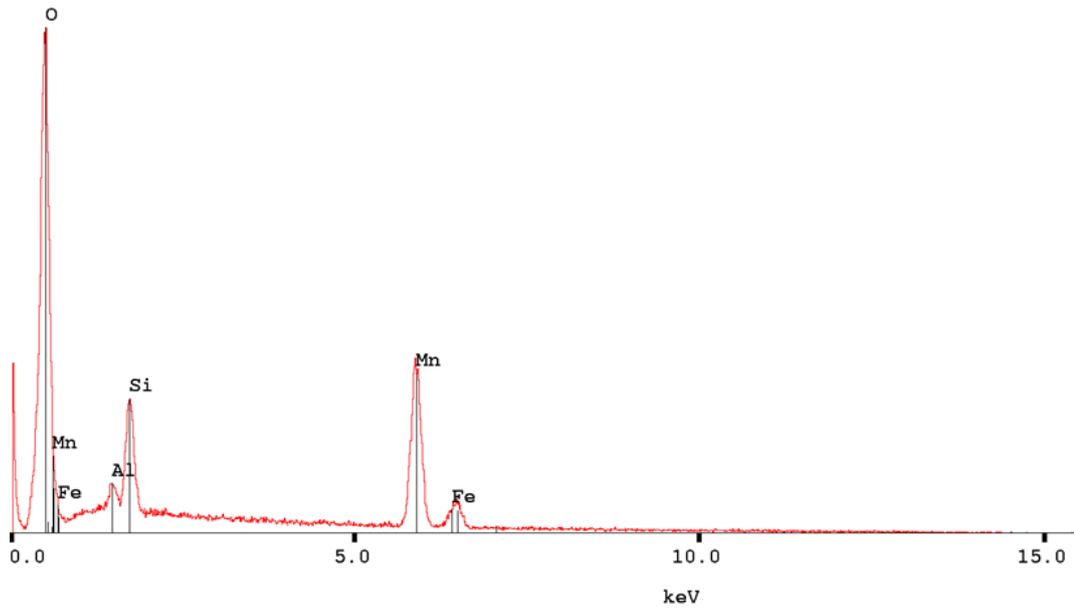
(b)

Fig. 5.5. Intersección de la junta con las superficies libres, (a) externa y (b) interna. Con flechas rojas se indican las posiciones de defectos, mientras que la línea de trazos indica la posición aproximada de la junta (Nital 2%).

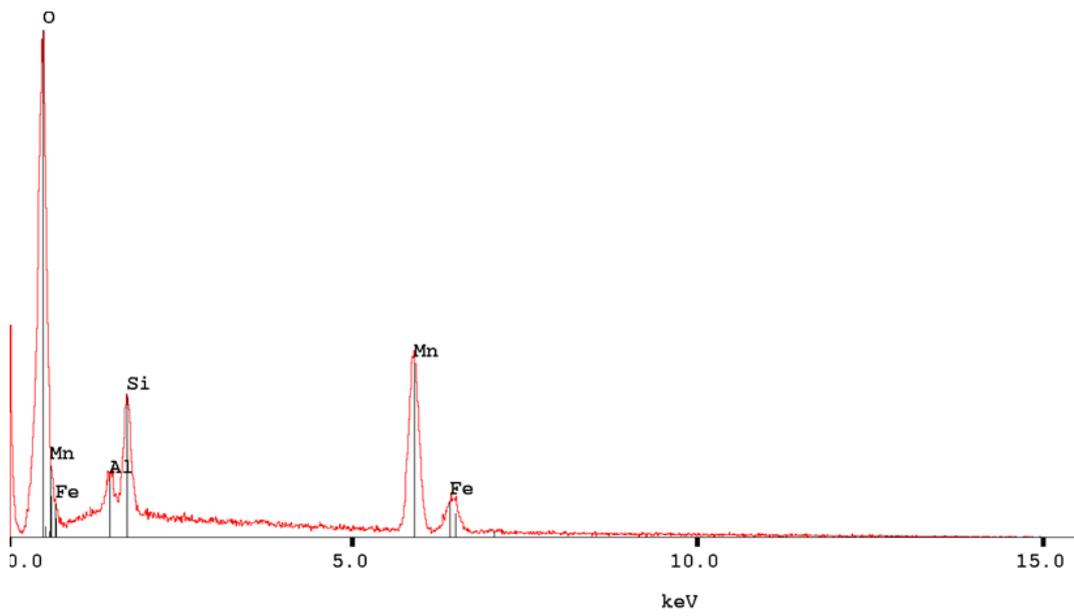
5.1.2.2.2 Caracterización por EDS y WDS

En la Fig. 5.4 (c) se puede observar que los distintos defectos se encuentran cargados electrostáticamente de distinta forma, lo cual indicaría que sus composiciones químicas pueden ser diferentes. Para corroborar lo anterior, los defectos numerados en dicha figura fueron caracterizadas mediante EDS.

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte

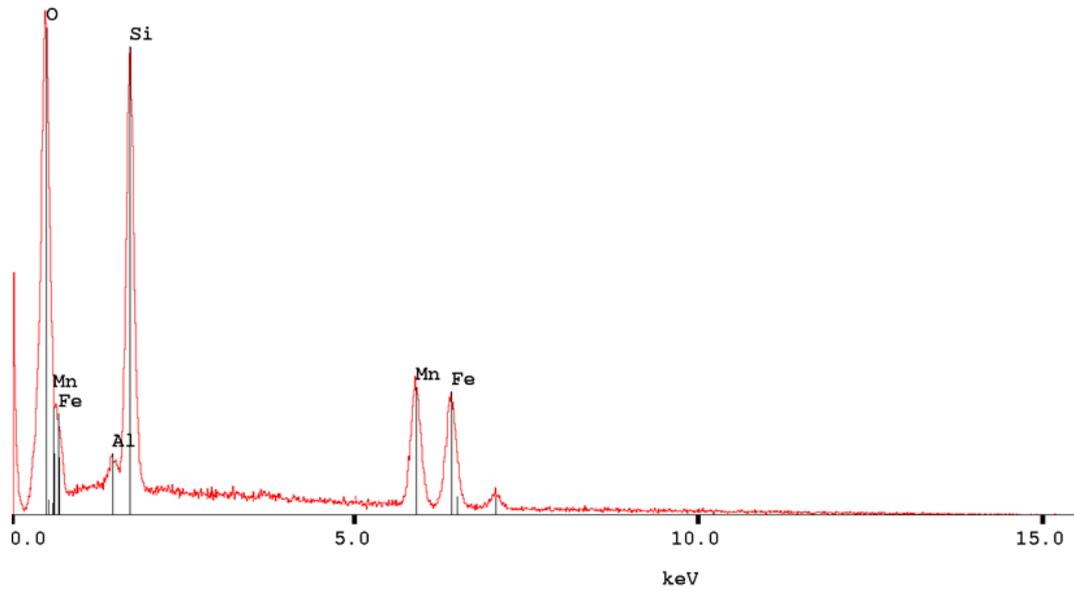


(a)

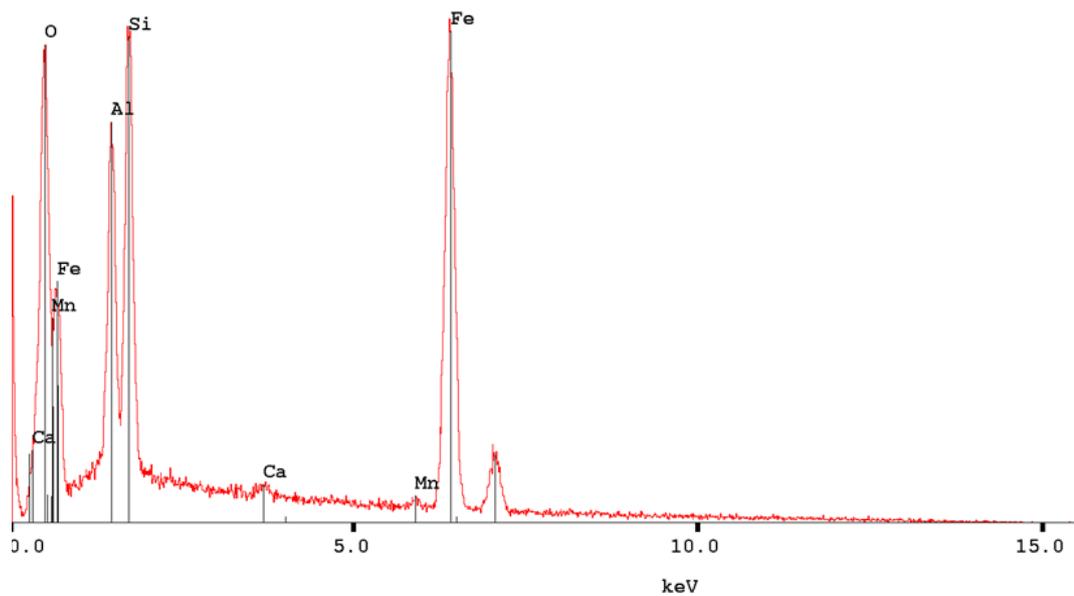


(b)

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte



(c)



(d)

Fig. 5.6. Caracterización por EDS de los defectos (a) 1, (b) 2, (c) 3 y (d) 4, indicados en la Fig. 5.4 (c).

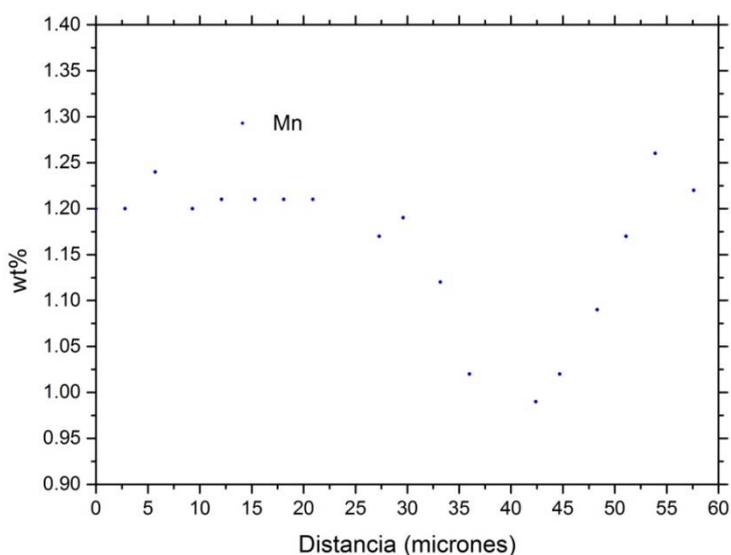
En la Fig. 5.6 podemos observar de los espectros de los defectos 1, 2 y 3, que estos están compuestos mayoritariamente por O, Si y Mn. La presencia de estos elementos se encuentra asociada con la de SiO_2 y MnO . Estos compuestos son coincidentes con los productos obtenidos

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte

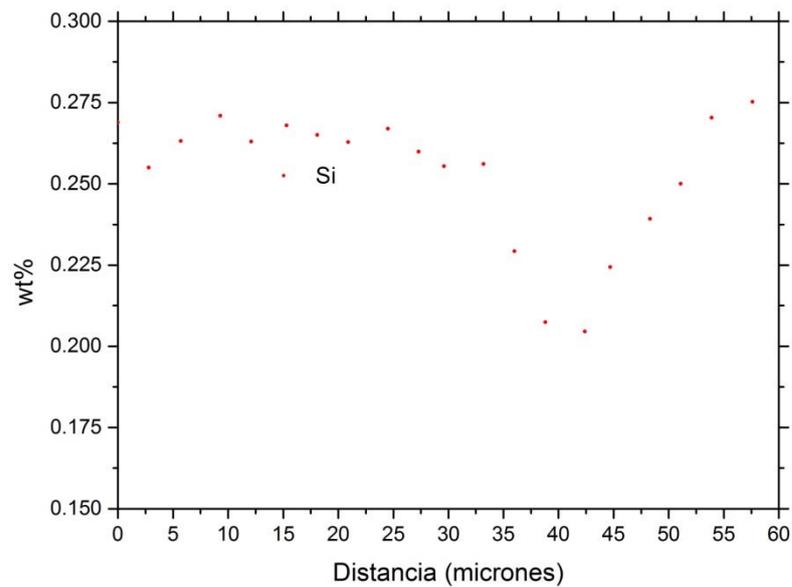
en la etapa de desoxidación, durante el proceso de aceración del BM. En lo que respecta a la formación de estos defectos, esta tiene lugar cuando estos compuestos, presentes en el BM, quedan atrapados dentro de la brecha líquida. Durante la solidificación isotérmica, son empujados por ambas interfaces sólido-líquido. Finalmente, cuando estas últimas se encuentran a punto de alcanzarse, aglomeran a estos compuestos, evitando el contacto pleno entre las interfaces [Shirzadi 1999].

Por el contrario, del espectro del defecto 4 - que prácticamente no se ha cargado electrostáticamente - se puede observar que está compuesto mayoritariamente por O, Al, Si y Fe. La presencia de estos elementos se encuentra asociada con la de Al_2O_3 y SiO_2 - también provenientes de la desoxidación del BM, y con la de un compuesto de Fe con otros elementos que no pueden detectarse mediante esta técnica, destacándose el B proveniente del material de aporte. Por lo tanto, este defecto es el producto de la aglomeración de los compuestos provenientes de la aceración del BM en conjunto con líquido solidificado no isotérmicamente (LSNI) [Di Luozzo 2008].

Para disponer de información cuantitativa de mayor precisión, se realizaron perfiles mediante EPMA, a través tanto de la juntura como del BM. En las Fig. 5.7 se presentan los resultados obtenidos para el Si y el Mn para un perfil que atraviesa la juntura en una zona donde se completó la solidificación isotérmica, mientras que en la Fig. 5.8 el perfil atraviesa la juntura en presencia de LSNI.



(a)

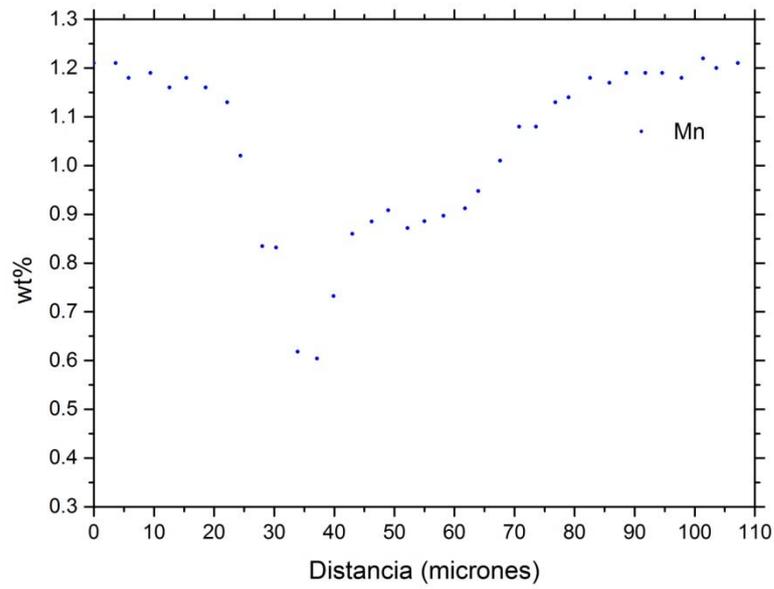


(b)

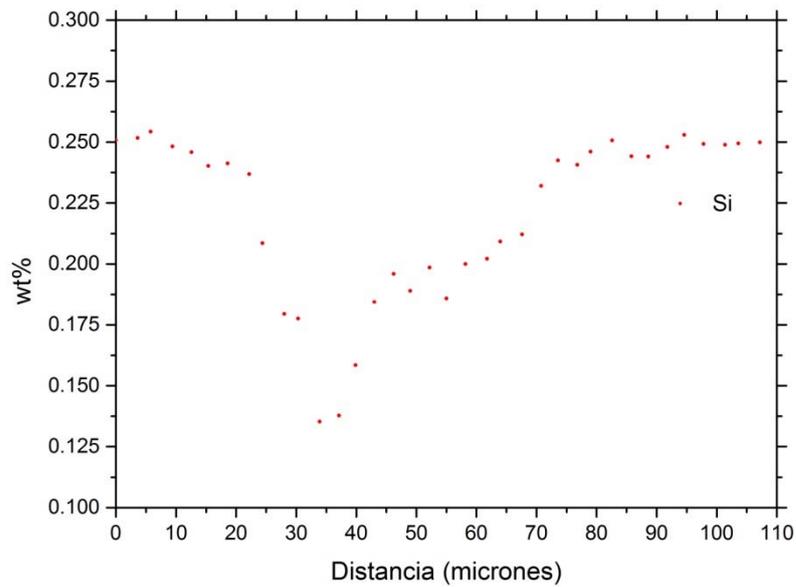
Fig. 5.7. Perfiles de Si(a) y Mn (b) obtenidos mediante EPMA en una zona donde la junta finalizó la solidificación isotérmica.

Para el caso de la Fig. 5.7, donde el perfil atraviesa a la junta en una zona donde se completó el proceso TLPB, los perfiles de Si y Mn tienen la misma forma que los de Mn medidos en las uniones utilizando como material de aporte cintas de Fe-B-Si. Este empobrecimiento de la junta respecto del BM se debe a que la brecha líquida que tuvo lugar durante el proceso TLPB se formó a partir del material de aporte, es decir, de una aleación del sistema Fe-B. Por consecuencia, tanto el Si como el Mn presentes en la junta se fueron adicionando a la brecha líquida durante la disolución del BM, y posteriormente en la interdifusión entre el BM y el líquido durante la solidificación isotérmica.

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte



(a)



(b)

Fig. 5.8. Perfiles de Si(a) y Mn (b) obtenidos mediante EPMA en una zona donde la junta no alcanzo la finalizaci3n de la solidificaci3n isot3rmica, a trav3s de LSNI.

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte

En lo que respecta al perfil de la Fig. 5.8, vemos que su forma es coincidente con el de la Fig. 5.7, a excepción de un empobrecimiento de Si y Mn al atravesar el LSNI. Este mismo fenómeno se observó en los perfiles a través de LSNI de las uniones con cintas de Fe-B-Si, a excepción de la segregación de Si a ambos lados del mismo. Esto último no tiene lugar en este caso debido a la ausencia de este elemento en el material de aporte.

5.1.2.2.3 Caracterización por EBSD

Como se pudo observar en las imágenes SEM, gran parte de la microestructura en la junta es coincidente con la observada en la HAZ. Para obtener información más precisa de la naturaleza de los granos de ferrita en la junta, esta fue caracterizada mediante EBSD.

La mejor manera de determinar la posición de la junta fue utilizando como guía los defectos presentes en la misma. A su vez, se puede observar cómo algunos granos de la HAZ se extienden claramente dentro de la junta (Fig. 5.9).

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte

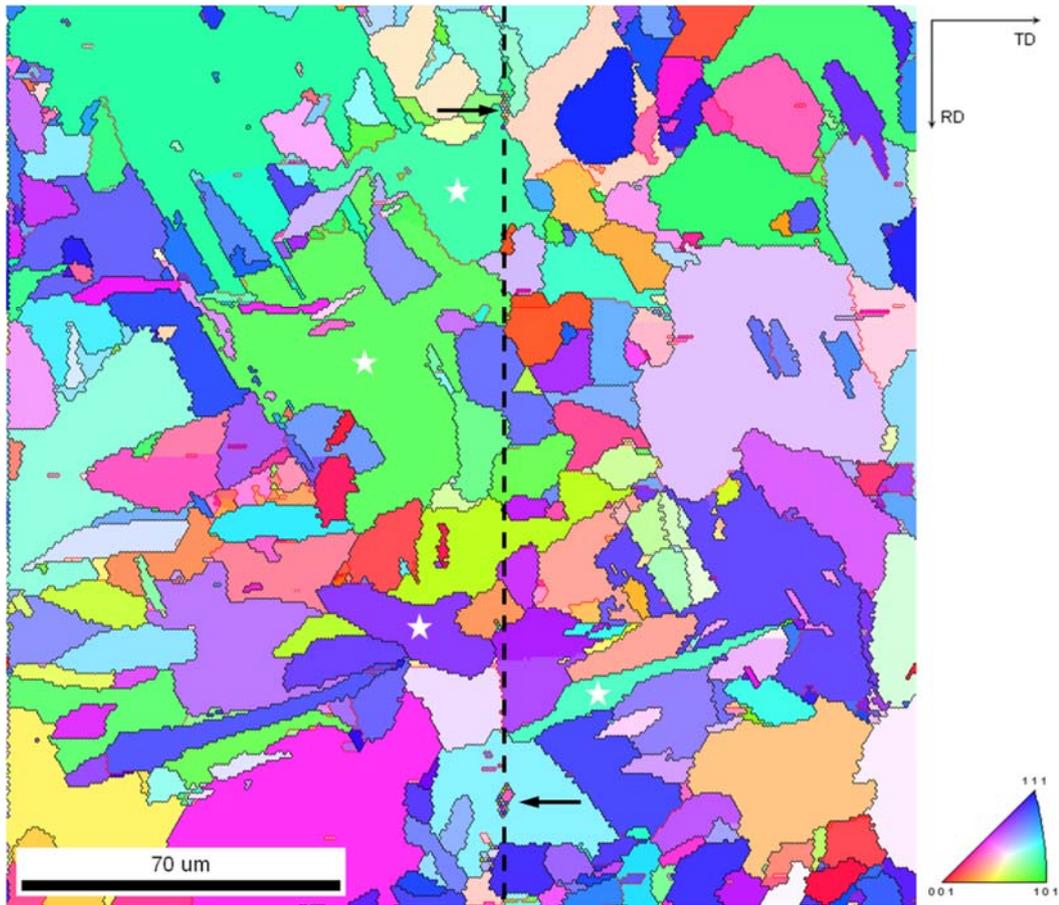
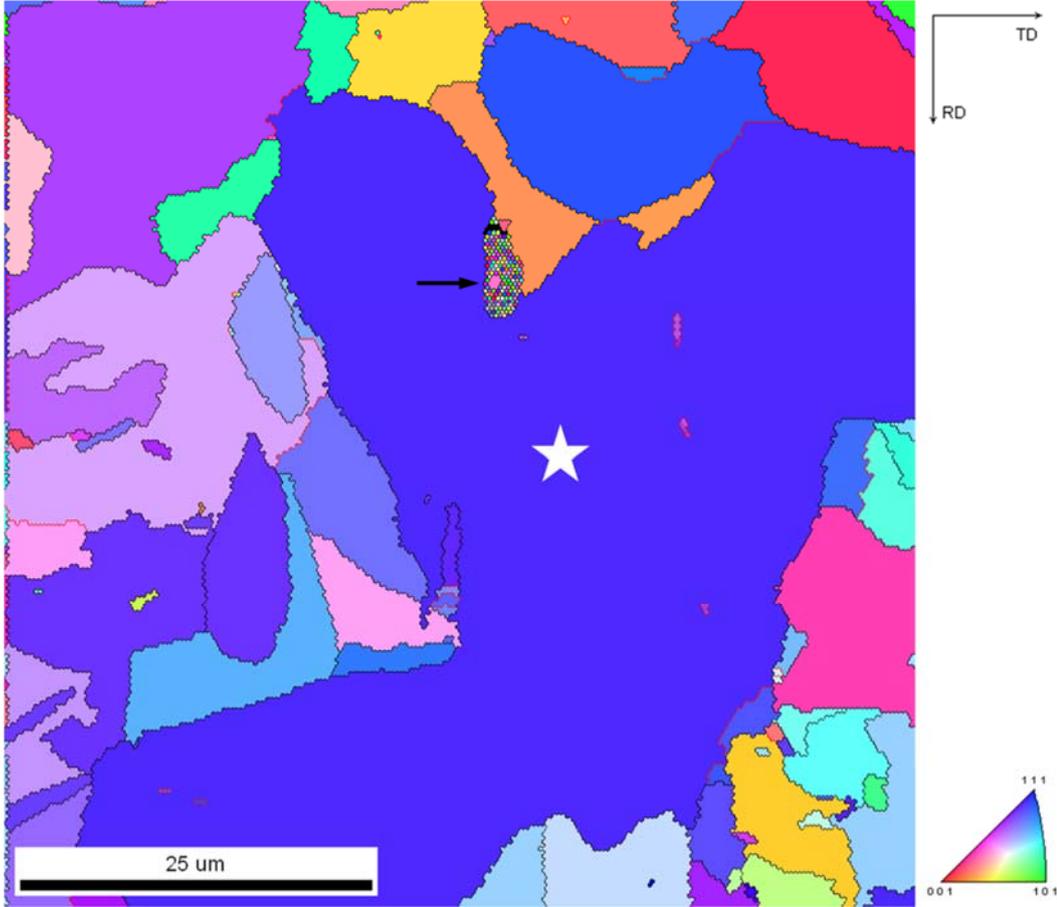


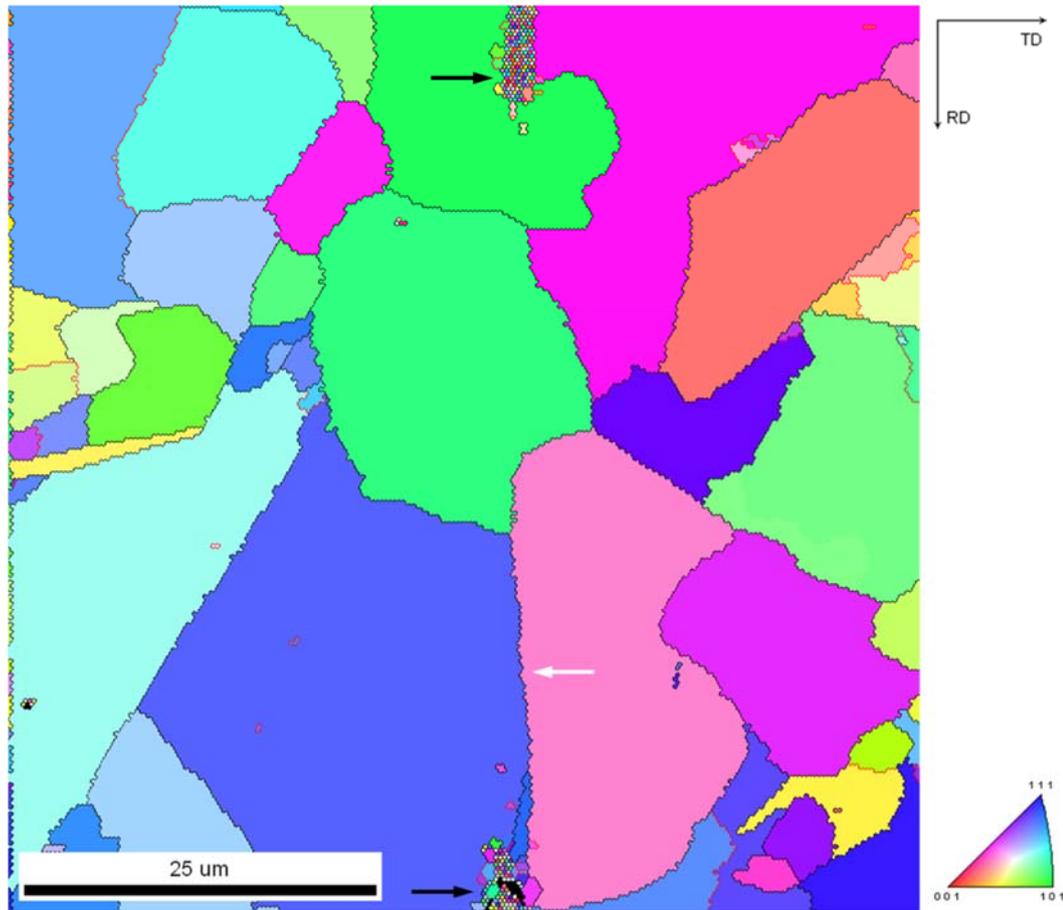
Fig. 5.9. IPF de la ND en la junta. Se aprecia lo difícil que es determinar la posición de la junta sin valerse de la posición de los defectos, que se indican con flechas negras. En línea de trazos se indica la posición aproximada de la misma. También se encuentran marcados los granos de ferrita que se extienden tanto en la HAZ como en la junta. En trazo negro se indican los HAGB ($\theta > 15^\circ$), mientras que en trazo rojo se indican los LAGB ($\theta \leq 15^\circ$).

También es de destacar cómo esta delimitación formada por los defectos es atravesada por granos de ferrita (Fig. 5.10 (a)) y, en menor proporción, coincidente con bordes de grano que separan granos de ferrita de las distintas piezas unidas (Fig. 5.10 (b)).

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte



(a)



(b)

Fig. 5.10. EBSD en distintas posiciones de la junta. (a) IPF de la ND. Se indica un grano que atravesó completamente la junta; (b) IPF de la RD. Con una flecha blanca se indica un borde de grano que separa granos de ferrita de los distintos BM. Con flechas negras se indican los defectos en la junta. En trazo negro se indican los HAGB ($\theta > 15^\circ$), mientras que en trazo rojo se indican los LAGB ($\theta \leq 15^\circ$).

5.1.3 Caracterización de las propiedades mecánicas

5.1.3.1 Metal Base

Para estas uniones se utilizaron tramos del mismo tubo que se usó para las uniones realizadas utilizando como material de aporte cintas amorfas de Fe-B-Si, por lo que sus propiedades mecánicas son idénticas a las reportadas anteriormente. A continuación se realiza un resumen de las mismas.

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte

Ensayo de tracción

- YS_{BM} : 402 MPa
- UTS_{BM} : 580 MPa
- e_{BM} : 32.8 %

Dureza

- Dureza Vickers (HV) con 1000g de carga: HV 134

5.1.3.2 Tubos unidos por el método TLPB

5.1.3.2.1 Ensayos de tracción

Se ensayaron 3 probetas rectangulares de 12.5 mm de ancho según la norma ASTM E8M [ASTM E8 / E8M - 13a 2013] del núcleo de la sección transversal - tal como se indicó en el *Capítulo 2. Experimental*.

Se observa que la probeta falló en la juntura, sin estricción en sección de falla. Es decir, esta última prácticamente no muestra deformación plástica (Fig. 5.11).

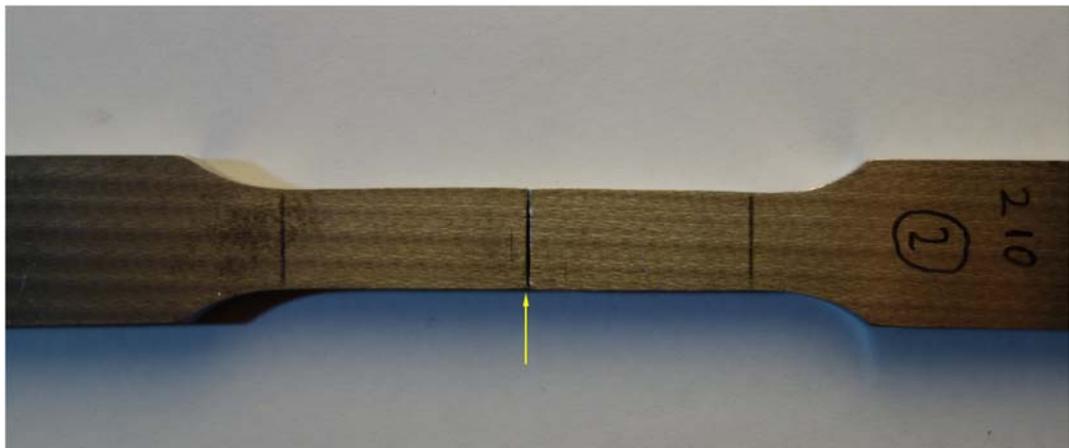


Fig. 5.11. Probeta obtenida de los tubos unidos luego de ser ensayada a tracción. Se indica la posición de la sección de falla coincidente con la juntura. Además se destaca la ausencia de deformación plástica.

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte

En la sección de falla se encuentran zonas que fallaron (Fig. 5.12):

- De manera frágil - tanto en forma intragranular como intergranular
- De manera dúctil

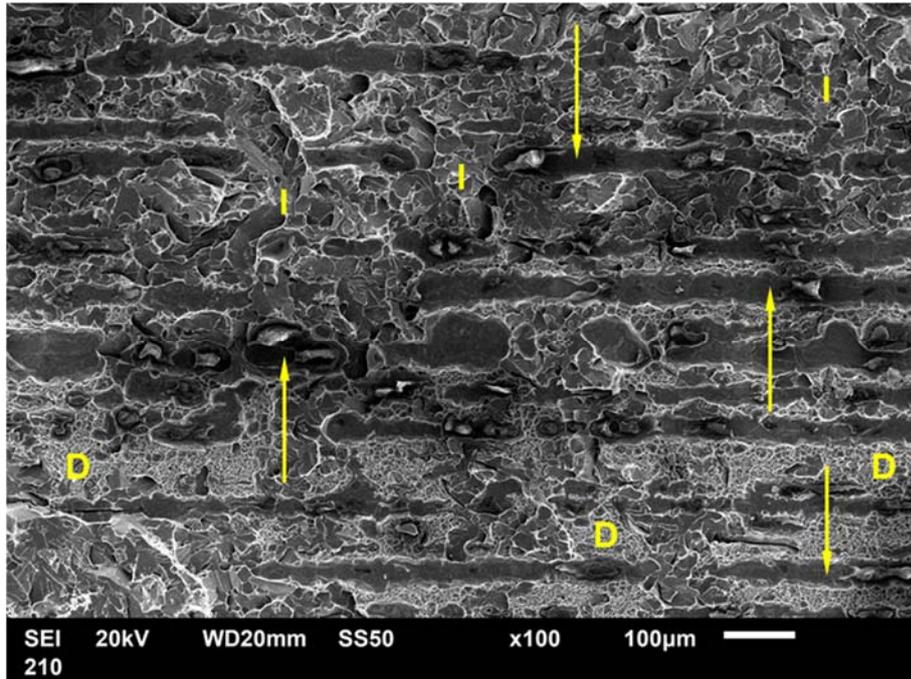


Fig. 5.12. Imagen SEM en modo SE de la sección de falla. Se indican con flechas zonas que fallaron de forma intergranular, con la letra "I" zonas que fallaron de forma intragranular, y con la letra "D" zonas que fallaron de manera dúctil. La presencia de defectos en la zonas que fallaron de forma intergranular es evidente.

En particular, las zonas que fallaron en forma intergranular se extienden con dos tipos de geometría (Fig. 5.13):

- De forma arbitraria
- Formando bandas circunferenciales, cuyo centro es coincidente con el del eje del tubo

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte

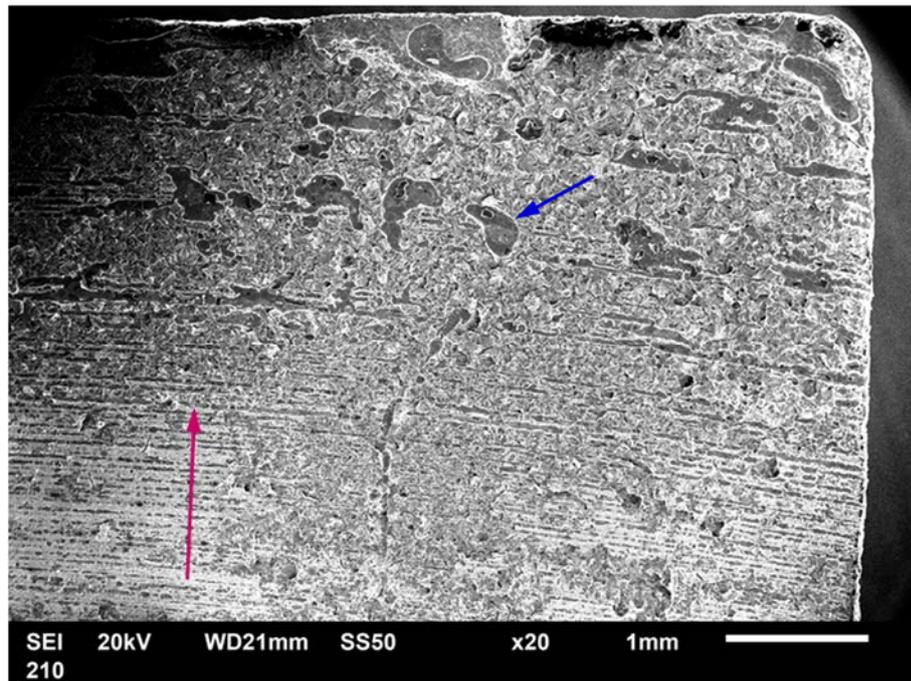
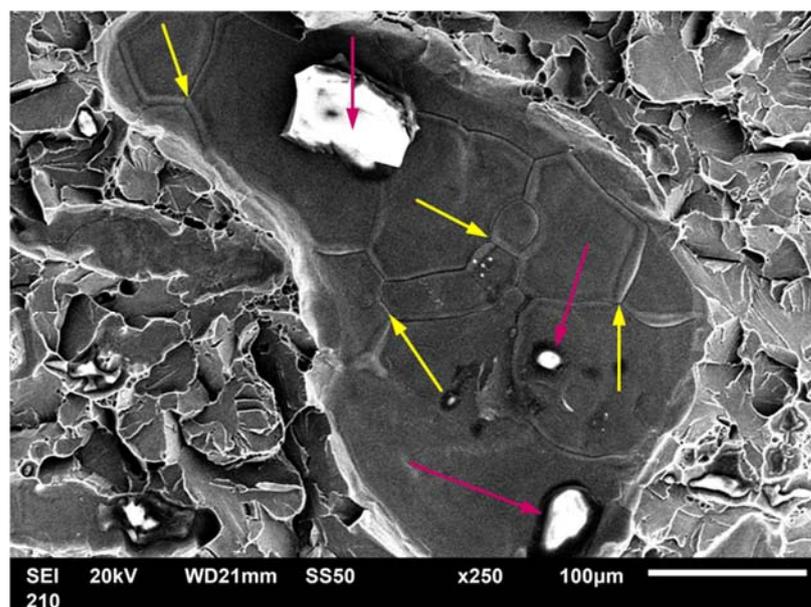


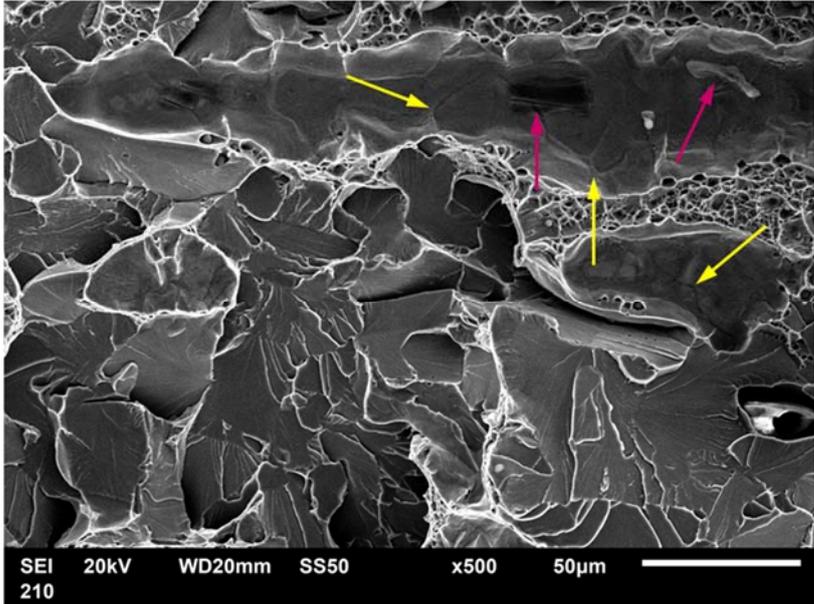
Fig. 5.13. Imagen SEM en modo SE de la sección de falla. Se destacan las distintas formas de falla intergranular: arbitraria (en azul) o formando bandas circunferenciales (en rojo).

A su vez, es en estas zonas donde en casi todos los casos encontramos inclusiones. Teniendo en cuenta el tamaño de las mismas se deduce que se trata de los defectos en la junta debido al proceso TLPB (Fig. 5.14).

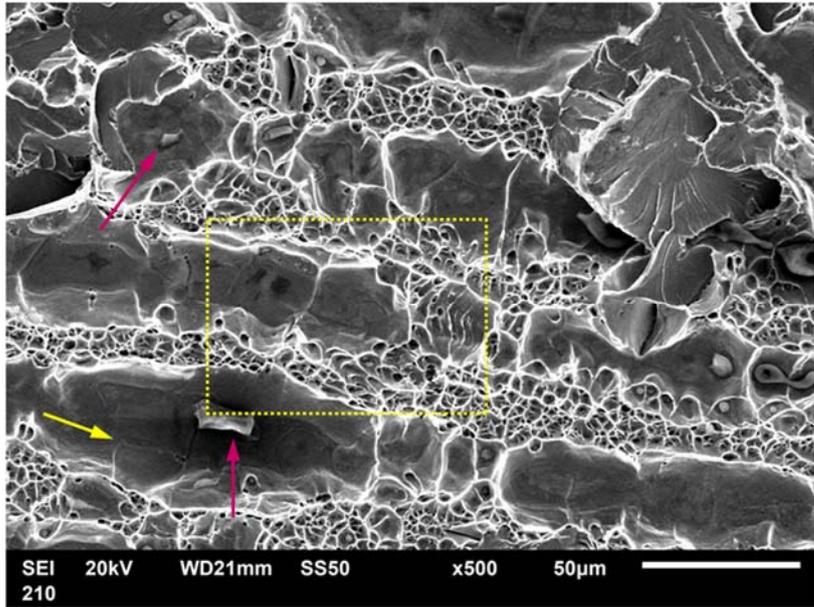


(a)

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte

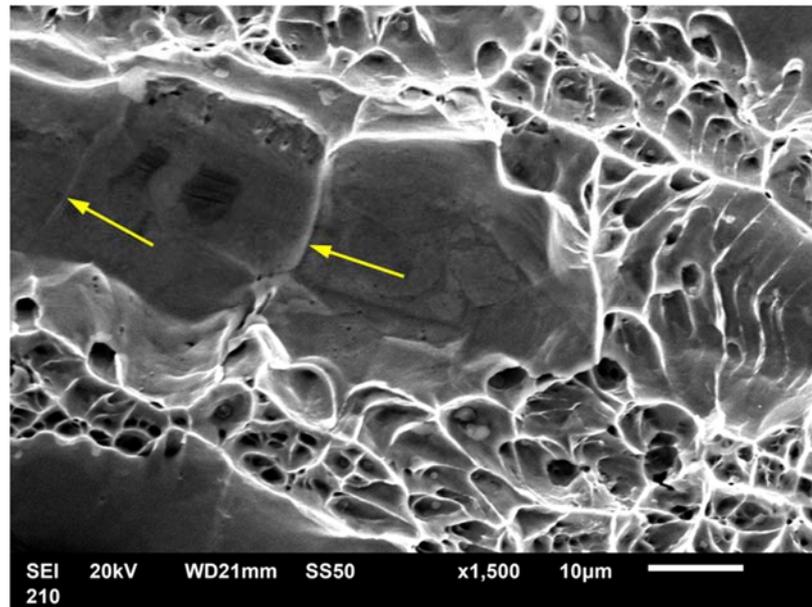


(b)



(c)

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte



(d)

Fig. 5.14. Fractografía de la sección de falla. (a) Fractura intergranular de forma aleatoria, circunscripta por fallas intragranulares; (b) Fractura intergranular en forma de bandas circunferenciales, dentro de una zona donde predomina la fractura intragranular, mientras que en (c) predomina la fractura dúctil; (d) Detalle de (c), donde se aprecian claramente los bordes de grano dentro de las bandas. Con flechas amarillas se indican los bordes de grano en las fallas intergranulares, mientras que con flechas rojas se indican los defectos del proceso TLPB.

La información recolectada de los ensayos se muestra en la Tabla 5-1.

	UTS (N/mm ²)	UTS/UTS _{BM} (%)	<i>e</i>	Tipo de fractura - Ubicación
BM	580	100.0	32.8	Dúctil
Fe-B-1	512	88.3	5.0	Frágil - Juntura
Fe-B-2	565	97.4	8.6	Frágil - Juntura
Fe-B-3	525	90.5	4.6	Frágil - Juntura

Tabla 5-1. Ensayos de tracción de probetas unidas con cintas de Fe-B. Resultados obtenidos y su comparación con los del BM.

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte

5.1.3.2.2 Mediciones de dureza

Complementariamente a la caracterización microestructural, se realizaron perfiles de dureza, midiendo tanto en la junta como en la HAZ. En particular se midió HV con 1000g en la HAZ, y HV con 200g en la junta, para que la impronta quede contenida dentro de la misma. En la Fig. 5.15 podemos ver las mediciones realizadas.

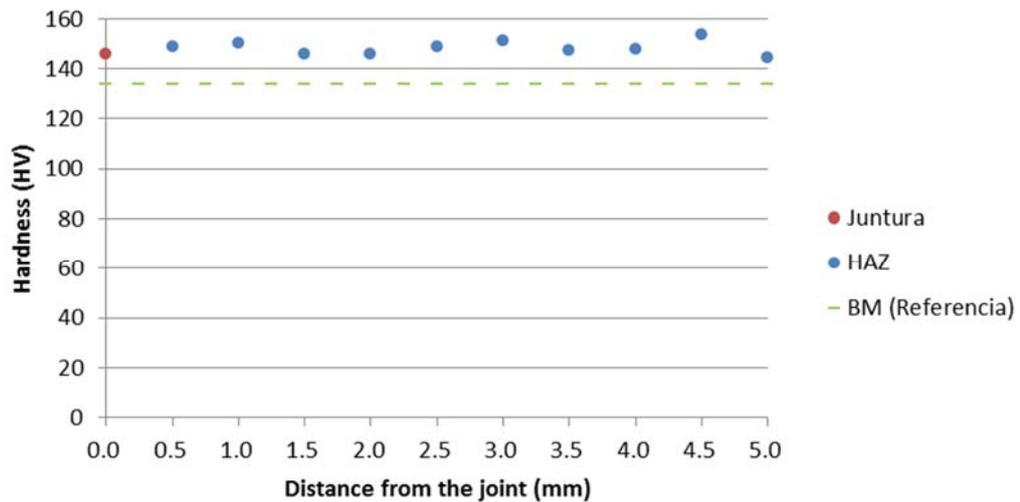


Fig. 5.15. Perfil de dureza a través de la junta. El punto rojo indica la medición de dureza realizada directamente sobre la junta (200g), mientras que los puntos azules indican la dureza en la HAZ (1000g) en función de la distancia a la misma. Se incluye también como referencia una línea a trazos con la dureza del BM - HV 134 (1000g).

5.2 Discusión y Conclusiones

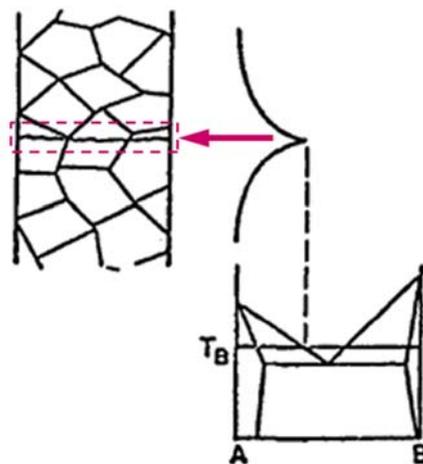
5.2.1 Caracterización microestructural de la junta

5.2.1.1 Carácter epitaxial del proceso TLPB

Mediante la caracterización por EBSD, se pudo observar con claridad que los granos de ferrita se extienden tanto en la HAZ como en la junta, incluso a pesar de la transformación de la austenita en ferrita. Esto nos está indicando que la solidificación isotérmica se realizó en forma epitaxial desde la HAZ, como se observa en la Fig. 5.10.

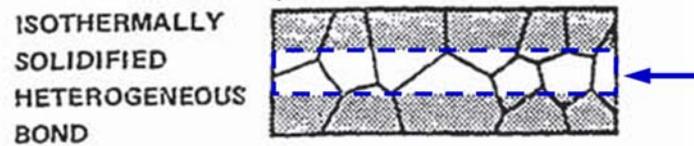
Esto último se encuentra alineado con los modelos teóricos del proceso TLPB, destacándose los trabajos de *Paulonis et al* [Paulonis 1974] y *Tuah-Poku et al* [Tuah-Poku 1988]. Estos modelos nos indican que la fase líquida transitoria solidifica en forma epitaxial desde los BM hacia el semiespesor de la misma, donde ambos frentes de solidificación se alcanzan (Fig. 5.16 (a)). A partir de este momento, y hasta que finalice el ciclo térmico del proceso TLPB, tendrá lugar el proceso de crecimiento de grano. Durante el mismo, algunos granos crecerán a expensas de otros, independientemente del BM del que provienen, ya que ahora son una única pieza. Por lo tanto, los frentes de solidificación comienzan a perder su forma, volviéndose dificultoso poder determinar de qué pieza provienen los granos en la junta (Fig. 5.16 (b)).

(e) COMPLETELY SOLIDIFIED



(a)

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte



(b)

Fig. 5.16. Modelos de solidificación del proceso TLPB. (a) La zona donde los frentes de solidificación isotérmica se alcanzan se indica en rojo [Tuah-Poku 1988]; (b) La zona clara, delimitada con línea de trazos azul, nos indica donde tuvo lugar el proceso TLPB. Los frentes de solidificación ya no pueden distinguirse [Paulonis 1974].

Cabe recordar que los frentes de solidificación no son planos, impidiéndonos definir un ancho constante de la fase líquida transitoria, sino sólo un valor medio estimado. En la gran mayoría de los casos, esto se debe a que, durante el proceso de disolución, este se produce en forma preferencial en los bordes de grano. Respecto a esto último, se destaca el trabajo de *Kokawa et al* [Kokawa 1991], que estudió particularmente este efecto, utilizando Ni puro como BM y una cinta de 38 μm de Ni-11P (wt%), como se muestra en la Fig. 5.17.

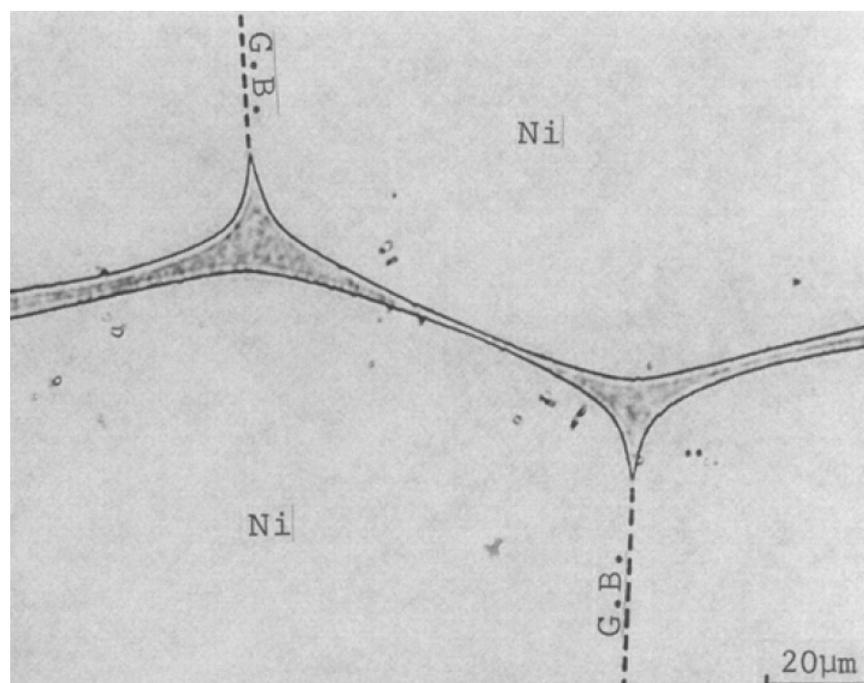


Fig. 5.17. Penetración preferencial de la fase líquida transitoria en los bordes de grano (G.B.) de un policristal de Ni [Kokawa 1991].

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte

Por lo tanto, t debe ser lo suficientemente extenso como para finalizar dicho proceso a lo largo de toda la brecha líquida, particularmente donde es más ancha. Como resultado tenemos que, en gran parte de la junta la solidificación isotérmica se completó y pasa a tener lugar el proceso de crecimiento de grano, haciéndose casi imposible la determinación de la posición final de los frentes de solidificación.

Sin embargo, lo anteriormente descrito fue reportado en escasas oportunidades. Esto se encuentra directamente relacionado con los gradientes de composición química inherentes al proceso TLPB, dando como resultado una junta con una microestructura diferente a la esperada, pudiendo dividirse en dos grandes grupos:

- Grupo A: Sólo se observan cambios en la microestructura de la junta.
- Grupo B: Tanto la junta como la HAZ son afectadas por el proceso TLPB.

En el Grupo A, podemos destacar tanto las uniones de tubos que se realizaron con cintas amorfas de Fe-B-Si, como el trabajo reportado por *Noh et al* [Noh 2010], utilizando también cintas amorfas Metglas® 2605 SA1 - Fe-3B-5Si (wt%), y como BM un acero ferrítico al Cr endurecido por dispersión de óxidos (Oxide Dispersion Strengthened, ODS), con la siguiente composición química, en wt%: Fe-15Cr-2W-0.2Ti-0.35Y₂O₃. Como resultado obtuvieron una discontinuidad en la microestructura entre la junta y la HAZ todavía más marcada (Fig. 5.18).

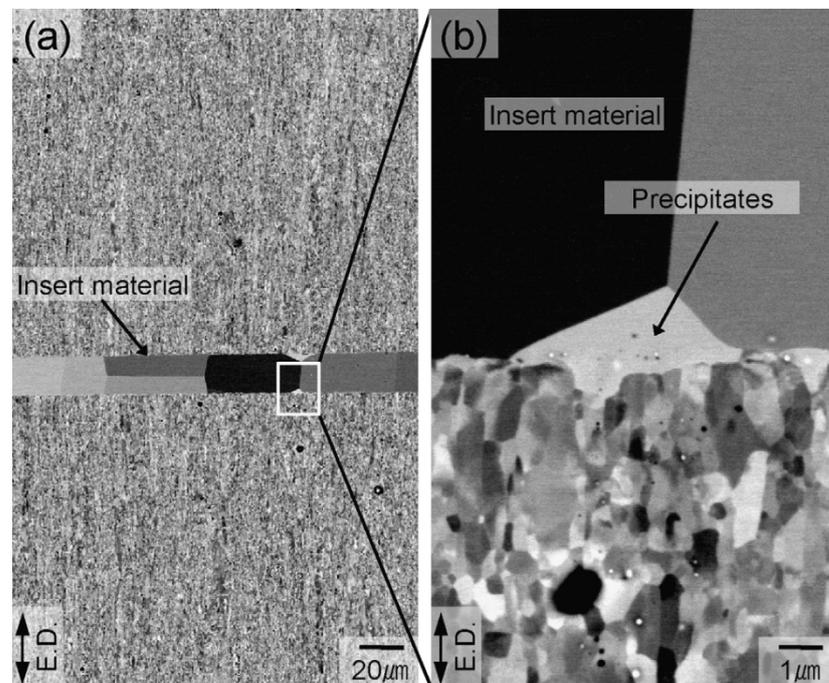
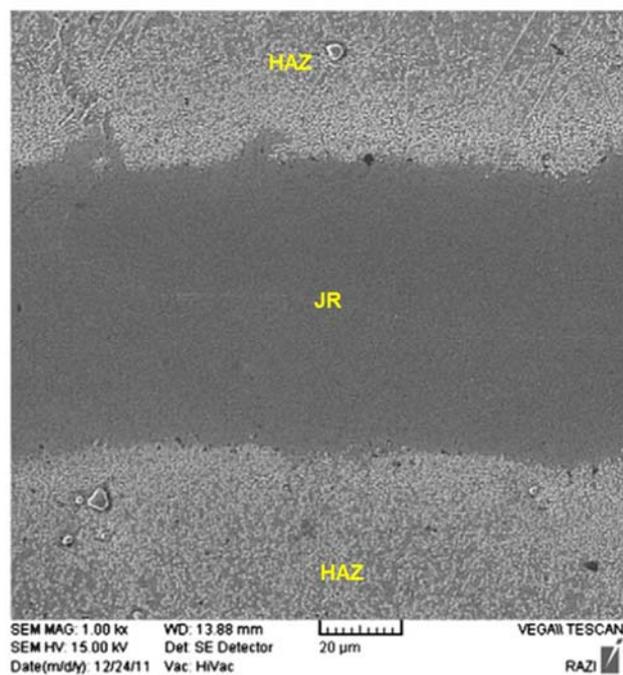


Fig. 5.18. Unión TLPB de un acero ferrítico de alto Cr ODS [Noh 2010]. La discontinuidad en la morfología de los granos de ferrita de la junta y de la HAZ es notable.

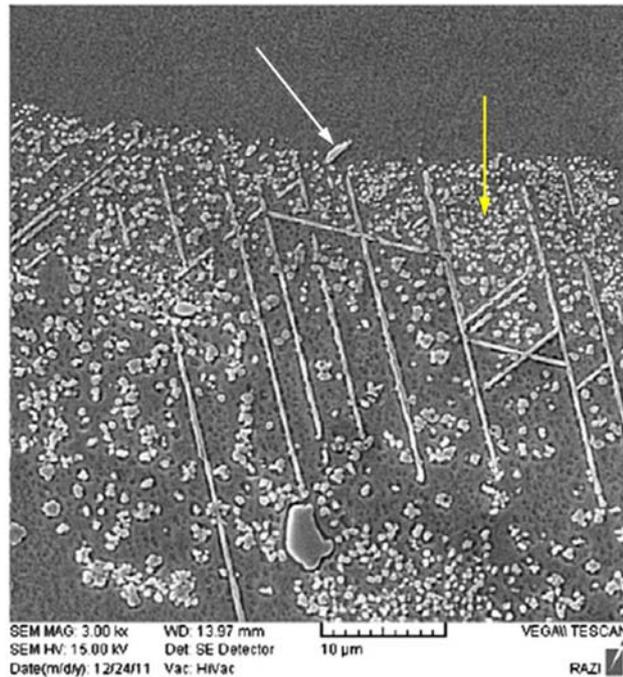
5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte

Por otro lado, en el Grupo B encontramos que tanto la junta como la HAZ muestran claros signos del efecto del proceso TLPB. Entre otros ejemplos, se puede observar claramente en el trabajo de *Jalilvand et al* [Jalilvand 2013], en el que se utilizó como BM la superaleación base Ni - Inconel 738LC, y polvo AMS 4777 como material de aporte, con la siguiente composición química, en wt%: Ni-7Cr-3Fe-3.1B-4.5Si. En este caso podemos observar cómo el proceso TLPB puede afectar a la microestructura de la HAZ, con la formación de nuevas fases en forma de intermetálicos como resultado de la reacción entre los elementos del BM y el material de aporte durante su interdifusión (Fig. 5.19).



(a)

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte



(b)

Fig. 5.19. HAZ modificada por el proceso TLPB [Jalilvand 2013]. (a) Imagen SEM de la junta donde se evidencia la fuerte transición entre la microestructura de la junta y la de la HAZ; (b) Detalle de las nuevas fases precipitadas en la HAZ, tanto en forma cuboidal (flecha amarilla) como aciculares (flecha blanca).

Únicamente en experiencias con extensos t a T_P , o mediante un tratamiento térmico posterior al proceso TLPB, se reportaron casos donde las microestructuras en la junta y en la HAZ son coincidentes.

Como ejemplo de los primeros, tenemos el trabajo de *Khan et al* [Khan 2004]. Se unieron piezas de acero inoxidable dúplex - Fe-22Cr-3Mo, en wt% - y como material de aporte cintas amorfas de la siguiente composición (wt%): Fe-13B-9Si. Con un t de 30 min a una T_P de 1200°C, alcanzaron una microestructura muy similar a la de la HAZ (Fig. 5.20).

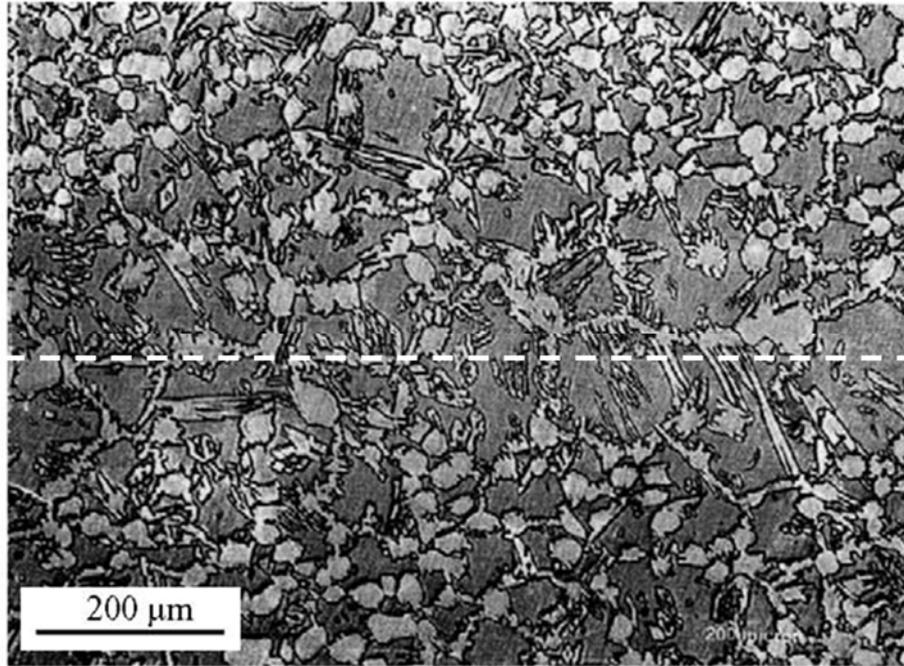


Fig. 5.20. TLPB de pieza de acero dúplex [Khan 2004]. Con línea de trazos se indica la posición aproximada de la fase líquida transitoria.

Resultados similares se obtuvieron con tratamientos térmicos una vez finalizada la solidificación isotérmica. Por ejemplo, tenemos el trabajo de *Saha et al* [Saha 2009], en el que utilizaron como BM la aleación base Ni ODS MA 758, mientras como material de aporte se depositó sobre las superficies a unir Ni-0.32B (wt%). El ciclo térmico de la unión constó de un t de 30 min a una T_P de 1200°C, con un tratamiento térmico posterior de 120 min a 1370°C. En la Fig. 5.21 podemos ver que no es posible distinguir la juntura de la HAZ.

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte

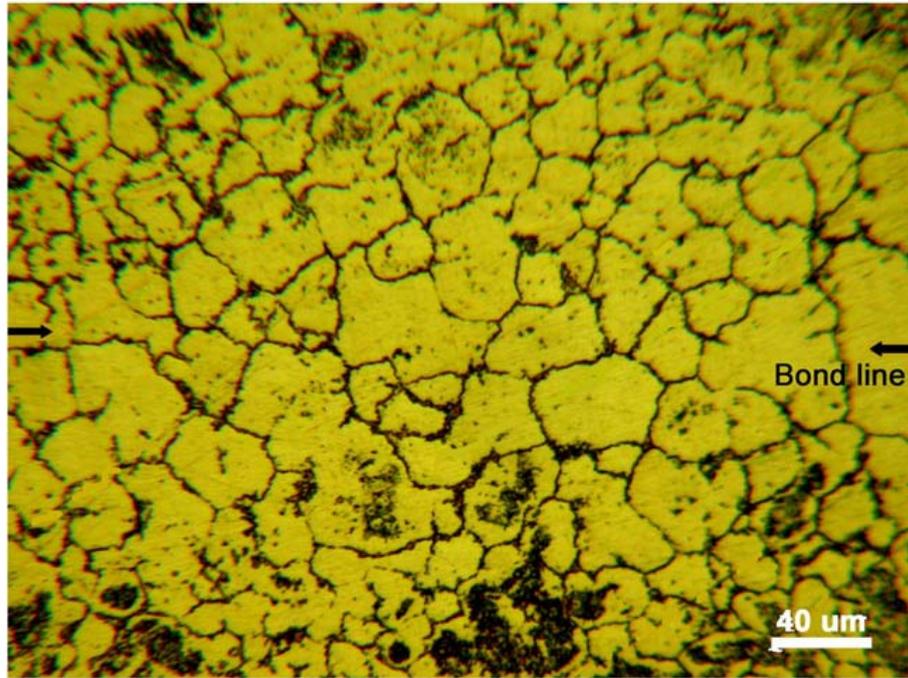
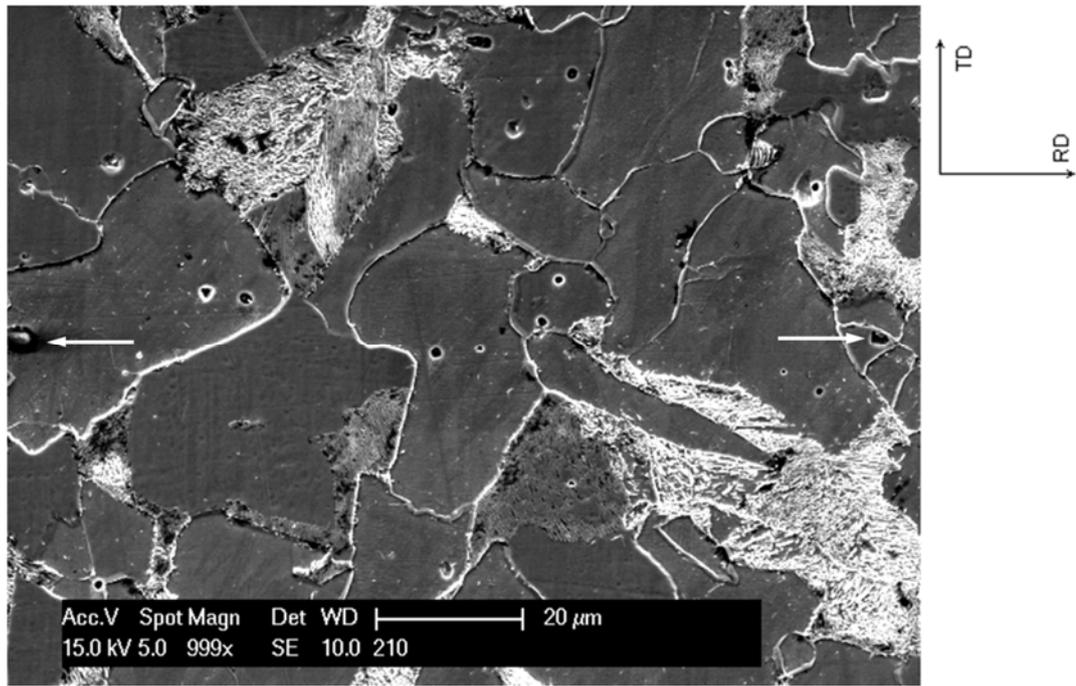


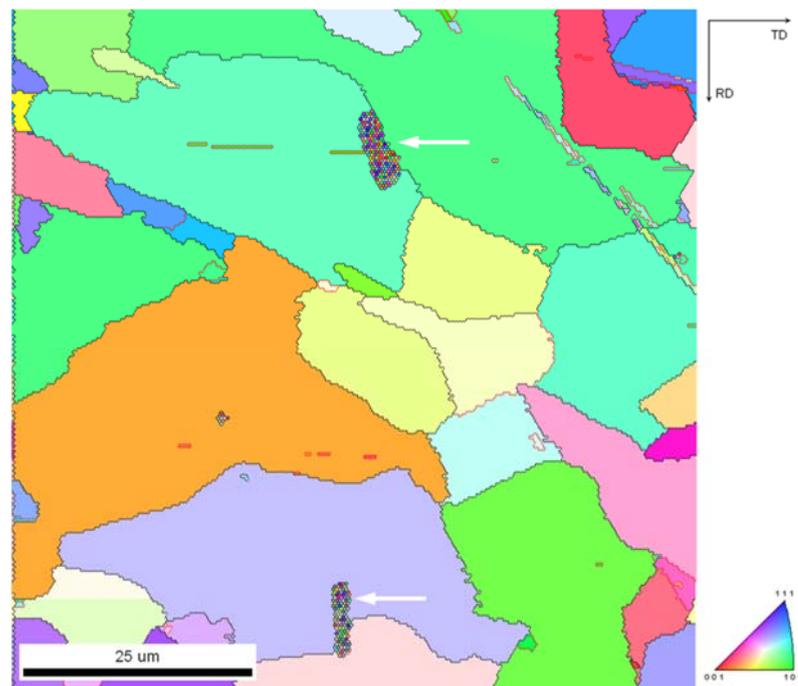
Fig. 5.21. Unión TLPB de piezas de la aleación ODS MA 758, utilizando como material de aporte una capa de Ni-B. Luego de la unión el conjunto fue sometida a un tratamiento térmico [Saha 2009].

Es de destacar que en las uniones de tubos utilizando cintas de Fe-B realizadas en este trabajo prácticamente no es posible distinguir la junta de la HAZ, sólo con un t de 7 min a una T_P de 1300°C (Fig. 5.22). Este resultado es notable teniendo en cuenta los gradientes de composición química entre la HAZ y la junta.

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte



(a)



(b)

Fig. 5.22. Juntura en las uniones utilizando cintas de Fe-B. (a) Imagen SEM de la juntura (Nital 2%); (b) IPF de la ND en la juntura. A excepción de los pequeños defectos (indicados con flechas blancas) no es posible distinguir la juntura de la HAZ.

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte

Estos últimos se deben a que la fase líquida transitoria está compuesta por Fe y B, y empobrecida en todos los elementos aleantes del acero. Por lo tanto, la interdifusión entre la fase líquida y el BM se llevó a cabo de la siguiente manera:

1. De la fase líquida al BM: difusión de B
2. Del BM a la fase líquida: difusión de C, Mn y Si

Pero a pesar de estos gradientes en composición química, el resultado obtenido se diferencia completamente de las uniones realizadas con Fe-B-Si, donde la microestructura en la junta evoluciona de manera distinta durante el enfriamiento, en comparación con la HAZ.

5.2.2 Caracterización de las propiedades mecánicas

5.2.2.1 Ensayo de tracción

De este ensayo se obtuvo que las probetas fallaron en la junta. Por lo tanto nos está indicando que la UTS en la junta es inferior comparada con cualquier otra parte de los tubos unidos. La relación entre las propiedades mecánicas medias medidas y las del BM - se indican a continuación:

- $UTS/UTS_{BM}: 534/580 = 0.92$
- $e/e_{BM}: 6.1/32.8 = 0.19$

La práctica ausencia de deformación plástica en la sección de falla en la junta queda en evidencia en la fuerte reducción de e respecto del valor alcanzado por el BM. Sin embargo, el valor medio de la UTS asciende al 92% comparado con el BM, prueba de las potencialidades del método TLPB teniendo presente el reducido tiempo de permanencia t a T_P .

Lo anterior se puede explicar directamente de las fractografías de las Fig. 5.12, y Fig. 5.14. En las mismas se puede ver la presencia de inclusiones que se extienden en gran parte la sección de falla. Estas últimas son los defectos del proceso TLPB en forma de intermetálicos muchos más frágiles que el acero de la junta, destacándose el LSNI. Como se mostró en las Fig. 5.9, Fig. 5.10 y Fig. 5.22, gran parte de estos defectos no se encuentran dentro de los granos de ferrita, sino entre los mismos. Al someter la probeta a un esfuerzo de tracción, se favorece la decohesión de estos defectos respecto de los granos de ferrita que los rodean, dando como

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte

resultado la formación de fisuras intergranulares en la junta. El resultado directo de la presencia de estas fisuras es el establecimiento de un estado triaxial de tensiones, que reduce fuertemente la ductilidad en su entorno [Gdoutos 2005]. Alrededor de estas zonas, se encuentran modos de falla tanto intragranulares como dúctiles, en proporciones muy variadas (Fig. 5.12 y Fig. 5.14), que son el resultado de la sobrecarga de la sección remanente, que finalmente produce la falla de la probeta.

En lo que respecta a las zonas que fallaron en forma intergranular con una geometría en forma de bandas, en particular en forma de arcos concéntricos con el eje del tubo (Fig. 5.13), su origen está directamente ligado a la preparación de las superficies a unir. Todas las uniones fueron realizadas con estas superficies en las condiciones en que fueron recibidas luego de ser mecanizadas - en particular, torneadas. Tal como se indicó en el *Capítulo 2. Experimental*, se pudo observar claramente al medir su rugosidad la presencia de picos y valles en la dirección radial de las mismas. Es decir, las superficies a unir presentaban depresiones y protuberancias circunferenciales. Por lo tanto, fue en estas zonas - donde la rugosidad alcanzó sus valores máximos - que el proceso TLPB no pudo completarse, dando como resultado la presencia de LSNI en las mismas. En lo referente al modo de falla de estas zonas, aplican los mismos argumentos descriptos anteriormente.

5.2.2.1.1 Comparación entre los resultados obtenidos en barras y tubos unidos con cintas de Fe-B

En el *Capítulo 3. Determinación de las variables de proceso para las uniones por el método TLPB*, se ensayaron barras de acero 1010 - que se encuentran dentro del mismo grupo de aceros al carbono que los tubos - unidas utilizando como material de aporte cintas de Fe-B, cuyas superficies a unir presentaban una rugosidad R_a : 1.6 μm , es decir, muy por debajo de la rugosidad presente en las superficies a unir de los tubos, que ascendió a R_a : 10.8 μm , tal como se indicó en el *Capítulo 2. Experimental*. Como resultado se obtuvo que las probetas de las barras unidas fallaron fuera de la junta, de manera dúctil, en la HAZ.

Este comportamiento completamente diferente entre los modos de falla de las probetas se puede asociar directamente con la rugosidad de las superficies a unir de las mismas. Esto se debe a que durante el proceso TLPB, la fase líquida transitoria se ubica entre los valles y las crestas de ambas superficies a unir. Por lo tanto, una excesiva rugosidad puede dar lugar a un volumen de

líquido excesivo, que no puede ser compensado por la presión, cuyo principal efecto es la eyección de líquido fuera de la junta [Natsume 2003].

Finalmente, podemos concluir que en las uniones utilizando cintas de Fe-B, la rugosidad de las superficies a unir tiene un efecto determinante sobre las propiedades mecánicas medidas en los ensayos de tracción, a diferencia de lo observado en las uniones utilizando cintas de Fe-B-Si.

5.2.2.2 Mediciones de dureza

De los valores medidos se concluye que, tanto la junta como la HAZ tienen al menos la misma dureza del BM. Esto se encuentra en correspondencia con el hecho de que la microestructura del BM, la junta y la HAZ están compuestas por ferrita y perlita en proporciones muy similares. Además, la UTS experimentada por las probetas extraídas de los tubos unidos es muy cercana a la del BM. Por lo tanto, se cumple con la conocida relación entre la UTS y la dureza medida para una muestra dada [ASTM A370 - 12a 2012].

El ligero aumento de la dureza en la junta y en la HAZ respecto del BM se explica teniendo en cuenta sus respectivas velocidades de enfriamiento, a pesar de que en todos los casos el enfriamiento se realiza al aire. En el conjunto formado por la junta y la HAZ, el volumen a enfriar se limita a los extremos de los tubos a unir. Por el contrario, en el BM, el volumen a enfriar es justamente el tubo en toda su extensión. Por lo tanto, la velocidad de enfriamiento en la junta y en la HAZ es mayor que en el BM. Como consecuencia se produce un aumento de la fracción de perlita y/o la disminución del interespaciado de las lamelas de cementita en la perlita [Avner 1973], con el consiguiente aumento en la dureza.

Por lo tanto podemos concluir que las mediciones de dureza en el BM, la junta y la HAZ están de acuerdo con las microestructuras observadas.

5.3 Conclusiones

Para esta combinación de BM y material de aporte, en la junta de los tubos unidos no es posible distinguir una transición entre su microestructura y la microestructura de la HAZ. Es más, sin la ayuda de los defectos, que se encuentran en forma intermitente en toda la extensión de la junta, se hace prácticamente imposible ubicar la posición donde la fase líquida transitoria solidificó.

La distribución de los defectos no tiene ninguna relación con su proximidad a las superficies externa e interna, ambas descargadas. Es decir, no se observa un aumento ni en la cantidad ni en el tamaño de los defectos. Esta situación se encuentra en contraposición a lo esperado, ya que en la intersección de la junta con las superficies descargadas, la presión es prácticamente nula. Sin embargo, no se observa que estas afecten el proceso de solidificación isotérmico que, como ya fue reportado, es función de la presión.

En lo que respecta a la caracterización de la junta, encontramos que, en gran medida, sus granos de ferrita son compartidos con los de la HAZ. Es más, varios granos son compartidos por la junta y la HAZ de ambas piezas unidas. Por otra parte, y a pesar de la transformación austenítica durante el enfriamiento, se pudo visualizar cómo la fase líquida transitoria solidificó epitaxialmente de granos de la HAZ. Es decir, de la misma forma en que se produce la solidificación en la soldadura por arco eléctrico.

En lo que respecta a las propiedades mecánicas, las probetas de los tubos unidos fallaron en la junta, de manera frágil. Sin embargo, el valor medio de la UTS asciende al 92% comparado con el BM, prueba de las potencialidades del método TLPB teniendo presente el reducido tiempo de permanencia t a T_P .

En lo referente a la manera en que fallaron las probetas, ésta se encuentra asociada a la presencia de defectos del proceso TLPB, entre los granos de ferrita de la junta. Al someter la probeta a un esfuerzo de tracción, se favorece la decohesión de estos defectos respecto de los granos de ferrita que los rodean, dando como resultado la formación de fisuras intergranulares en la junta, que reducen fuertemente su ductilidad.

Sin embargo, este modo de falla se encuentra en contraposición con los resultados obtenidos con las probetas de las barras unidas, utilizando el mismo material, que fallaron fuera de la junta, de manera dúctil, en la HAZ. Este comportamiento completamente diferente entre

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte

los modos de falla de las probetas se puede asociar directamente con la rugosidad de las superficies a unir de las mismas. Esto se debe a que durante el proceso TLPB, la fase líquida transitoria se ubica entre los valles y las crestas de ambas superficies a unir. Por lo tanto, una excesiva rugosidad puede dar lugar a un volumen de líquido excesivo, que no puede ser compensado por la presión, cuyo principal efecto es la eyección de líquido fuera de la junta. Por lo tanto, en las uniones utilizando cintas de Fe-B, la rugosidad de las superficies a unir tiene un efecto determinante sobre las propiedades mecánicas medidas en los ensayos de tracción.

Finalmente, en lo que respecta a las mediciones de dureza, tanto en la junta como en la HAZ los valores medidos se encuentran de acuerdo a las microestructuras observadas.

5.4 Referencias

- [ASTM A370 - 12a 2012] ASTM A370 - 12a, “Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products”, 2012. doi:10.1520/A0370-12A.
- [ASTM E8 / E8M - 13a 2013] ASTM E8 / E8M - 13a, “Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials”, 2013. doi:10.1520/E0008_E0008M.
- [Avner 1973] S. H. Avner y L. L. Aracama, *Introducción a la Metalurgia Física*. Ediciones del Castillo, 1973. ISBN: 9788421900260.
- [Gdoutos 2005] E. E. Gdoutos, *Fracture Mechanics: An Introduction*. Springer, 2005. ISBN: 9781402028632.
- [Jalilvand 2013] V. Jalilvand, H. Omidvar, H. R. Shakeri y M. R. Rahimipour, “Microstructural evolution during transient liquid phase bonding of Inconel 738LC using AMS 4777 filler alloy”, *Mater. Charact.*, vol. 75, pp. 20–28, 2013. doi:10.1016/j.matchar.2012.10.004.
- [Khan 2004] T. I. Khan, M. J. Kabir y R. Bulpett, “Effect of transient liquid-phase bonding variables on the properties of a micro-duplex stainless steel”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 372, no. 1–2, pp. 290–295, 2004. doi:10.1016/j.msea.2004.01.023.
- [Kokawa 1991] H. Kokawa, C. Lee y T. North, “Effect of grain boundaries on isothermal solidification during transient liquid phase brazing”, *Metall. Trans. A*, vol. 22, no. July, pp. 1627–1631, 1991.
- [Di Luozzo 2008] N. Di Luozzo, M. Fontana y B. Arcondo, “Transient liquid phase bonding of steel using an Fe–B interlayer: microstructural analysis”, *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 14, pp. 4938–4944, 2008. doi:10.1007/s10853-008-2720-0.
- [Noh 2010] S. Noh, R. Kasada, N. Oono, N. Iwata y A. Kimura, “Evaluation of microstructure and mechanical properties of liquid phase diffusion bonded ODS steels”, *Fusion Eng. Des.*, vol. 85, no. 7–9, pp. 1033–1037, 2010. doi:10.1016/j.fusengdes.2010.01.001.
- [Paulonis 1974] D. F. Paulonis, D. S. Duvall y W. A. Owczarski, “TLP Bonding: a New Method for Joining Heat Resistant Alloys”, *Weld. J.*, vol. 53, pp. 203–214, 1974.
- [Saha 2009] R. K. Saha y T. I. Khan, “Microstructural developments in TLP bonds using thin interlayers based on Ni–B coatings”, *Mater. Charact.*, vol. 60, no. 9, pp. 1001–1007, 2009. doi:10.1016/j.matchar.2009.04.002.
- [Shirzadi 1999] A. a. Shirzadi y E. R. Wallach, “Analytical modelling of transient liquid phase (TLP) diffusion bonding when a temperature gradient is imposed”, *Acta Mater.*, vol. 47, no. 13, pp. 3551–3560, 1999. doi:10.1016/S1359-6454(99)00234-7.
- [Tuah-Poku 1988] I. Tuah-Poku, M. Dollar y T. Massalski, “A study of the transient liquid phase bonding process applied to a Ag/Cu/Ag sandwich joint”, *Metall. Trans. A*, vol. 19, no. March, pp. 675–686, 1988.

5. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y cintas amorfas de Fe-B como material de aporte

Capítulo 6

Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos al utilizar el método TLPB para la unión de tubos sin costura de acero al carbono, utilizando como material de aporte láminas de Cu - Alfa Aesar® 99.973 wt% de Cu, con un espesor de 25 μm . Las técnicas utilizadas fueron las siguientes: SEM, EDS, EPMA y EBSD.

Posteriormente se realiza una extensiva discusión de cada uno de los resultados, con sus respectivas conclusiones.

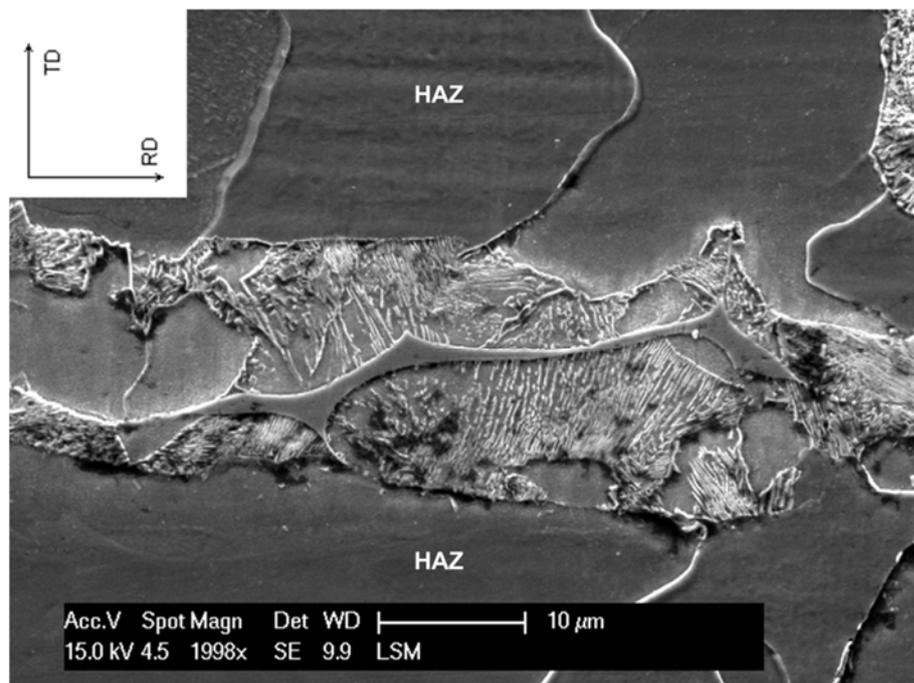
Finalmente, una conclusión final de este capítulo repasa los aspectos más destacados del mismo.

6.1 Resultados

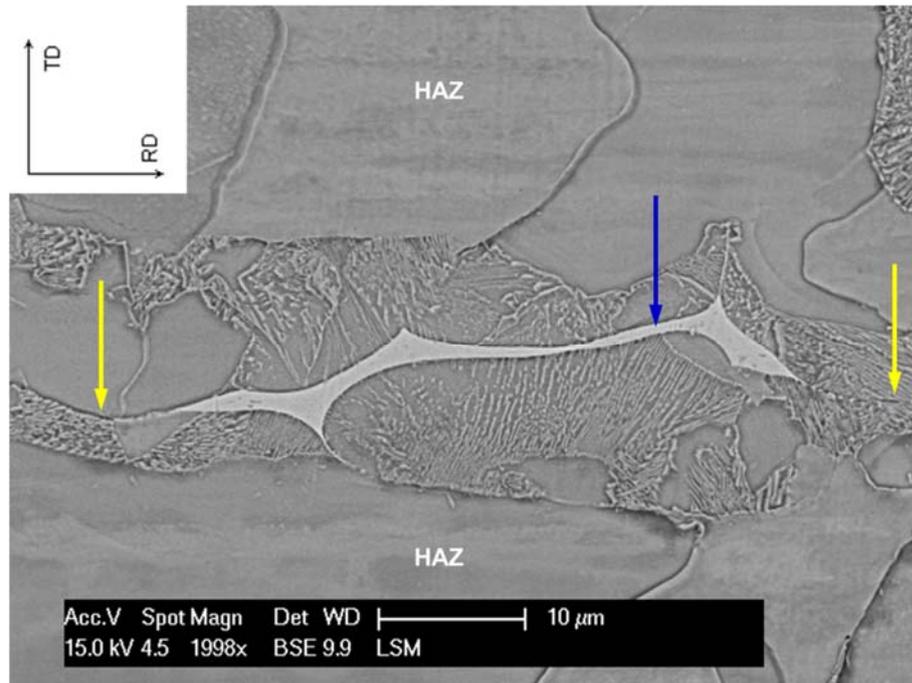
6.1.1 Introducción

Al igual que con las cintas amorfas de Fe-B, en las uniones de tubos de acero utilizando como material de aporte láminas de Cu (con pureza de 99.973 wt%) no se puede distinguir de manera clara una transición abrupta entre la microestructura de la junta y de la HAZ, al ser observadas mediante OM o SEM, como se muestra en la Fig. 6.1 (a).

Si bien es posible observar un aumento de la fracción de perlita en la junta respecto de la HAZ, su extensión varía fuertemente a lo largo de RD. A su vez, se evidencia que el proceso TLPB no finalizó, al poder observar una nueva fase en la junta, de color cobre (mediante OM) (Fig. 6.1 (b)).



(a)



(b)

Fig. 6.1. Microestructura de la junta y de la HAZ. (a) Imagen SEM en modo SE donde se aprecia el aumento de la fracción perlítica en la junta; (b) Imagen SEM en modo BSE donde se indican tanto las zonas donde el proceso TLPB se completó (flechas amarillas) como la zona donde se encuentra la nueva fase (flecha azul) (Nital 2%).

6.1.2 Caracterización microestructural

6.1.2.1 Caracterización microestructural del metal base y de la HAZ

Los parámetros del proceso TLPB fueron los mismos que los utilizados en las uniones realizadas con cintas amorfas de Fe-B-Si y Fe-B:

- Metal base: Tubos de acero al carbono E235
- Presión remota aplicada, P : 5 MPa
- Temperatura de proceso, T_P : 1300°C
- Tiempo de permanencia a T_P , t : 7min

a excepción del material de aporte, que consta de láminas de Cu.

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

Por lo tanto, la descripción realizada en el *Capítulo 4* tanto para el metal base (Base Metal, BM) como para la HAZ sigue siendo válida en el presente capítulo.

6.1.2.2 Caracterización microestructural de la junta

6.1.2.2.1 Caracterización por SEM

Al igual que las uniones utilizando cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte, resulta útil dividir la junta en:

- La Zona Exterior, que se extiende desde la superficie externa hasta una profundidad de aproximadamente 2.5 mm
- La Zona Interior, que comprende todo el resto del tubo hasta su superficie interna

6.1.2.2.1.1 Zona Interior

Como se indicó anteriormente, se observa una transición microestructural entre la HAZ y la junta. Esta consiste básicamente en un aumento de la fracción de perlita en la microestructura ferrítica/perlítica típica en estos aceros. Si bien el cambio de esta fracción es notorio, también se puede notar que su extensión a lo largo de TD varía erráticamente con RD. También puede observarse la presencia de una nueva fase - el líquido solidificado no isotérmicamente (LSNI) - indicador de que la solidificación isotérmica no finalizó al momento de comenzar el enfriamiento desde T_P , y evidencia también de que la fase líquida transitoria tiene como una fuerte preferencia para penetrar en los bordes de grano (Fig. 6.2).

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

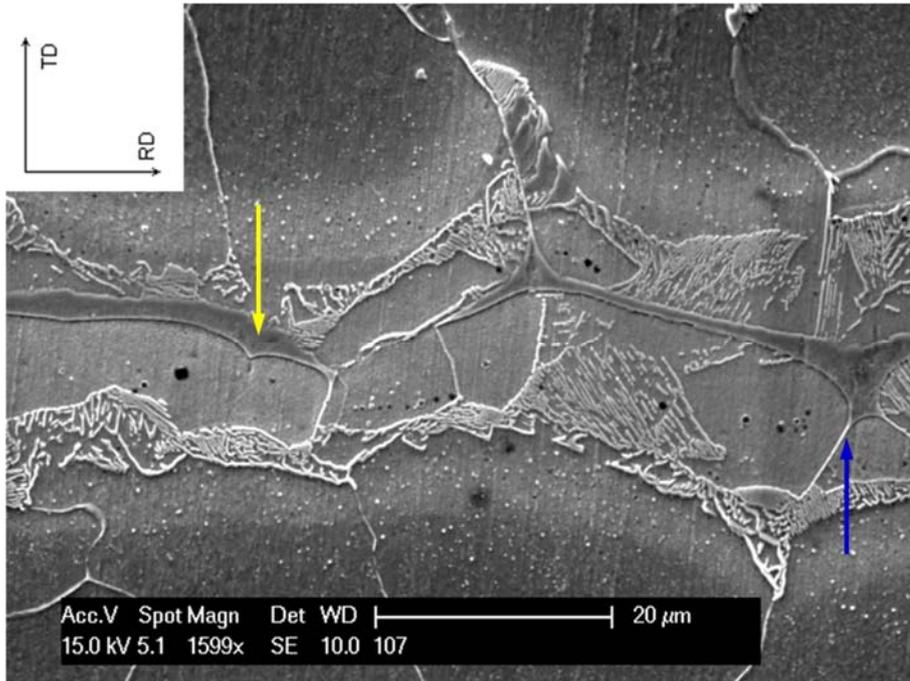
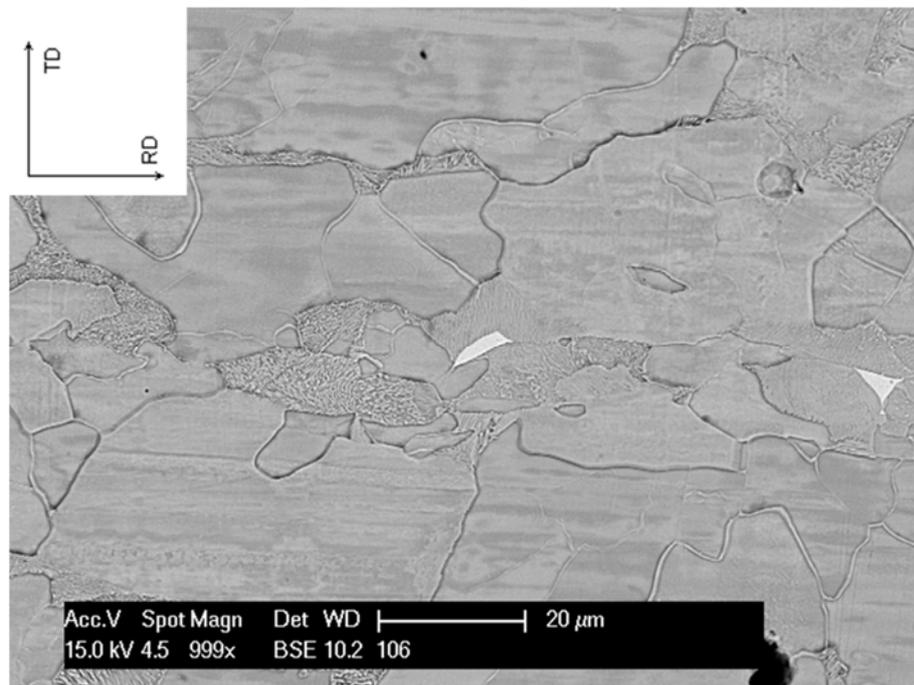


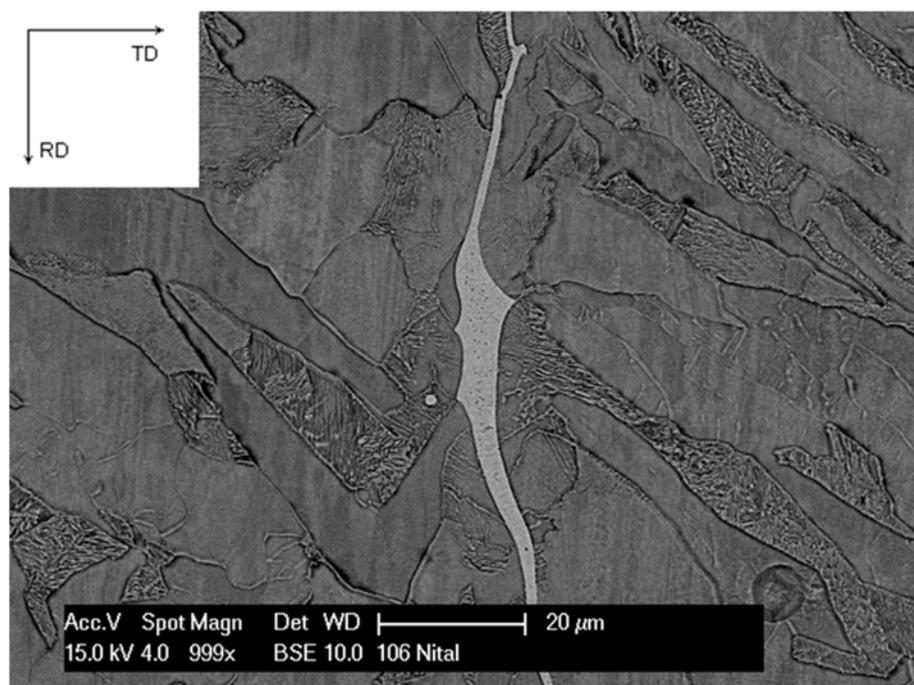
Fig. 6.2. Imagen SEM de la junta, en modo SE. Se observa cómo se modifica la microestructura en la junta respecto de la HAZ, como a su vez la forma errática con que lo hace. En amarillo se indica el LSNI, mientras que en azul se indica la penetración preferencial de la fase líquida transitoria en los bordes de grano (Nital 2%).

En lo que respecta a la distribución del LSNI en la junta, este se encuentra en forma intermitente, siendo su extensión a lo largo de RD muy variable, de pasar a estar en forma claramente minoritaria (Fig. 6.3 (a)) a separar por completo ambas piezas a unir (Fig. 6.3 (b)).

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte



(a)

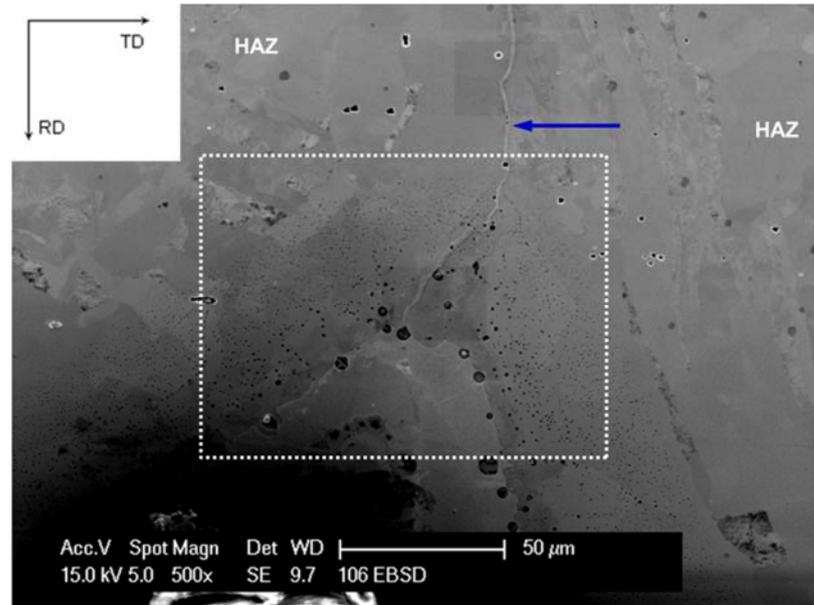


(b)

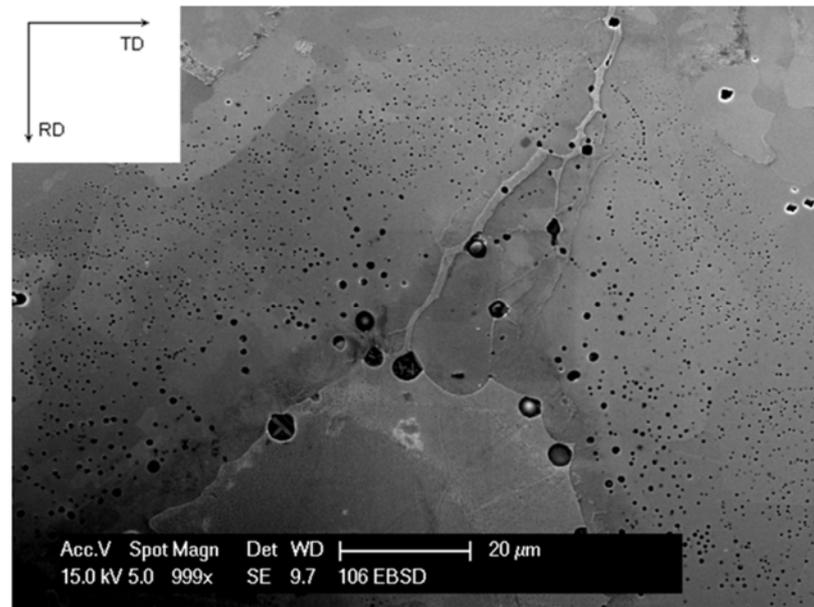
Fig. 6.3. Imagen SEM en modo BSE de la junta, indicando la variación en la extensión del LSNI, que se observa como la fase más clara. (a) El proceso de solidificación isotérmica se completó casi en su totalidad; (b) El LSNI separa ambas HAZ (Nital 2%).

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

De la misma forma que en las uniones utilizando cintas de Fe-B-Si, la juntura no muestra modificaciones sustanciales a medida que nos acercamos a la superficie interna. Sólo cuando nos encontramos a menos de 100 μm de esta última, se observa la presencia de porosidad (Fig. 6.4).



(a)



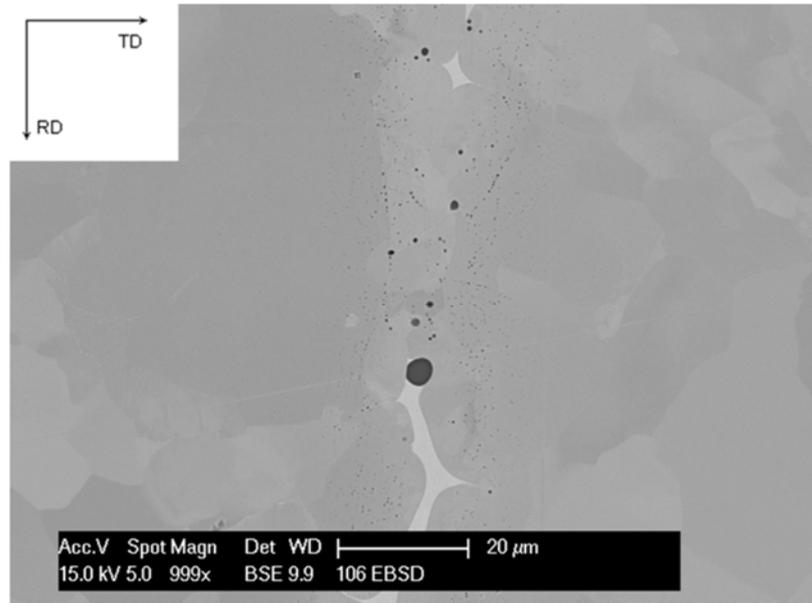
(b)

Fig. 6.4. Intersección de la juntura con la superficie interna. (a) Se muestra como el LSNI (indicado en azul) alcanza a esta última. Poco antes de hacerlo, se observa la presencia de porosidad; (b) Detalle de (a) donde se aprecia con mayor nitidez la porosidad (Sílica Coloidal).

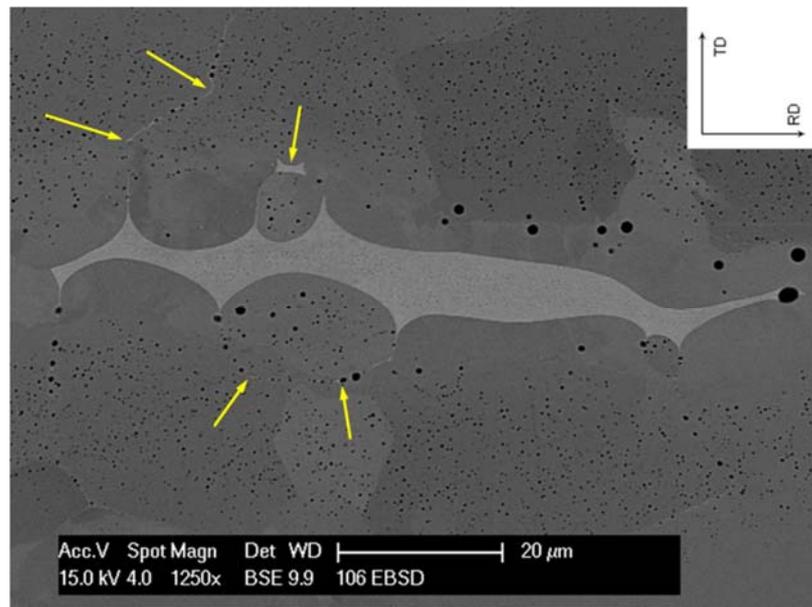
6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

6.1.2.2.1.2 Zona Exterior

En esta zona se observa también la presencia de porosidad en la junta. Su extensión en la dirección TD aumenta a medida que nos acercamos a la superficie externa (Fig. 6.5 (a) y (b)).



(a)



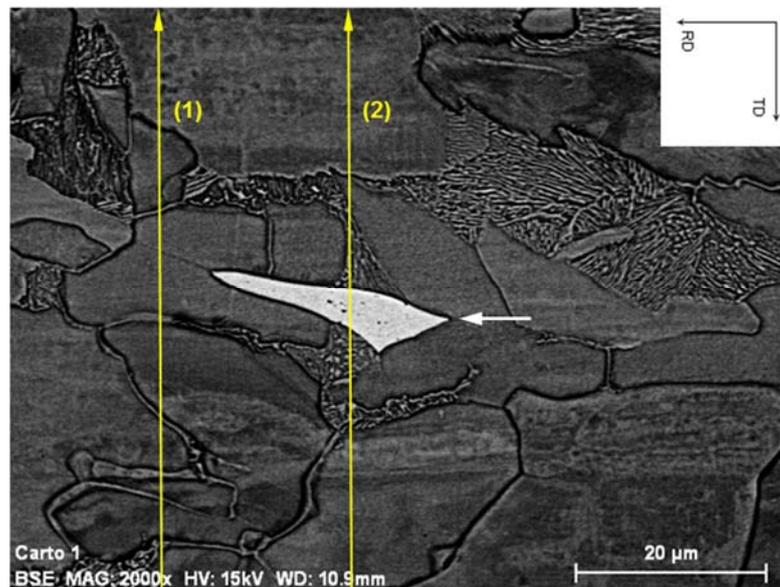
(b)

Fig. 6.5. Características de la junta en la Zona Exterior. (a) Presencia de porosidad en la junta; (b) Aumento de la porosidad a medida que la junta se acerca a la superficie externa. Se aprecia también la penetración del LSNI en los granos de la HAZ (flechas amarillas) (Sílica Coloidal).

6.1.2.2.2 Caracterización por EDS y EPMA

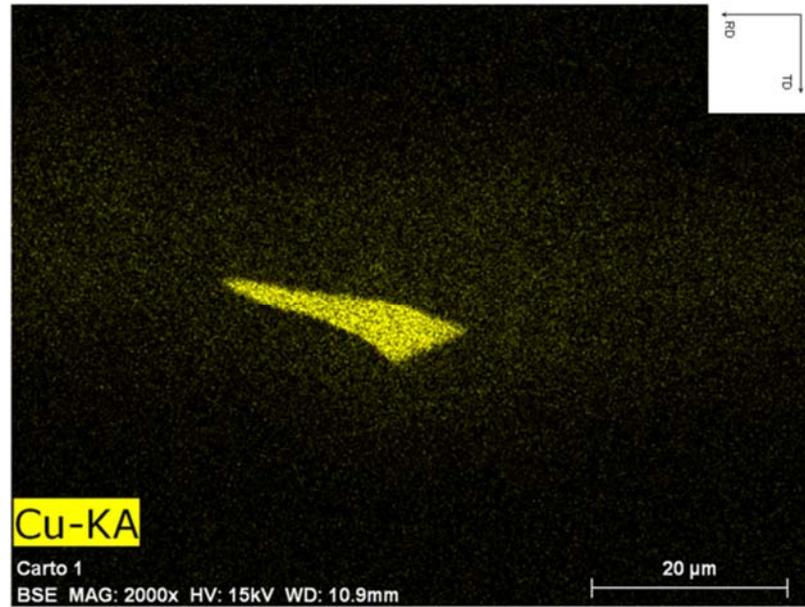
Como el material de aporte es Cu puro, el estudio de su distribución en la junta nos brindada información vital en lo que respecta a la forma en la que se realizó el proceso de solidificación isotérmico - ya sea en forma parcial o completa.

En lo que respecta a los resultados obtenidos por EDS, se obtuvieron perfiles de concentración de Cu tal como los ilustrados en la Fig. 6.6. En Fig. 6.6 (a) se puede observar la junta, encontrándose tanto la finalización del proceso de solidificación isotérmico - Perfil (1), como la presencia de LSNI - Perfil (2). El mapa de concentraciones de Cu (Fig. 6.6 (b)) nos indica claramente la alta concentración de este elemento en el LSNI, alineado con el color cobre que muestra esta fase al ser observada mediante OM. En el Perfil (1) se puede observar el típico perfil de difusión de estado sólido con una fuente finita [Crank 1979] - en nuestro caso la fase líquida transitoria. Este tipo de perfil se encuentra en coincidencia con los modelos teóricos de método TLPB. A su vez, en el Perfil (2) se puede distinguir el mismo tipo de perfil indicado en Perfil (1), sobre el que se superpone una zona de alta concentración de Cu, en coincidencia con el LSNI (Fig. 6.6 (c)).

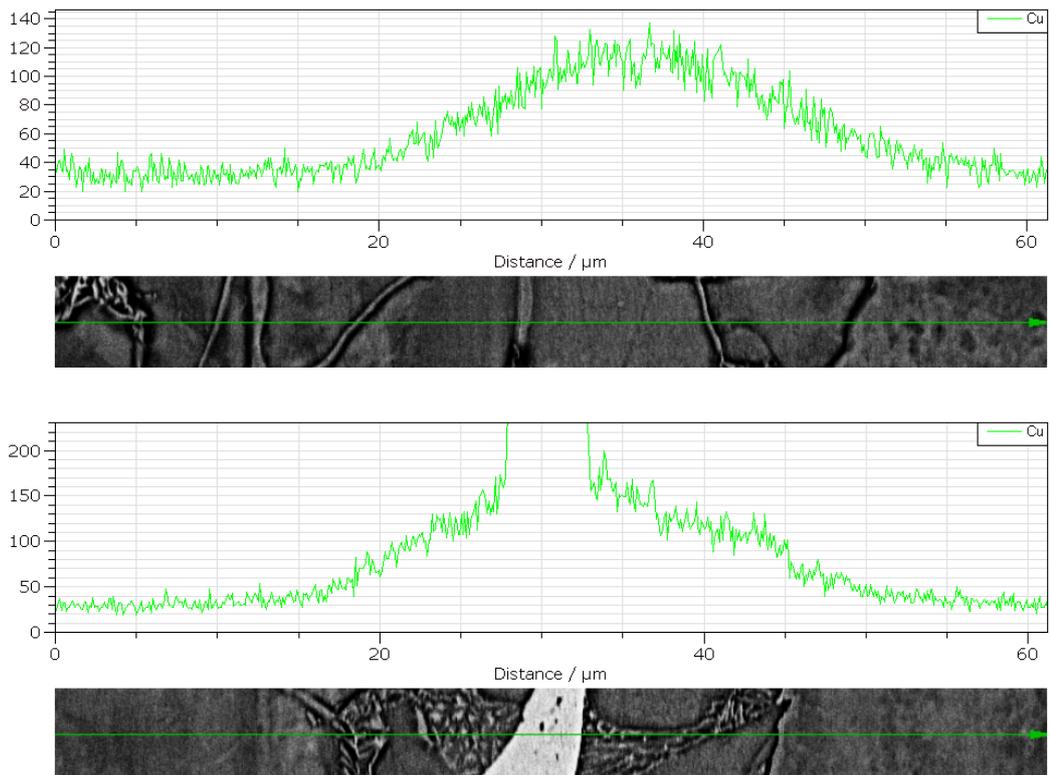


(a)

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte



(b)

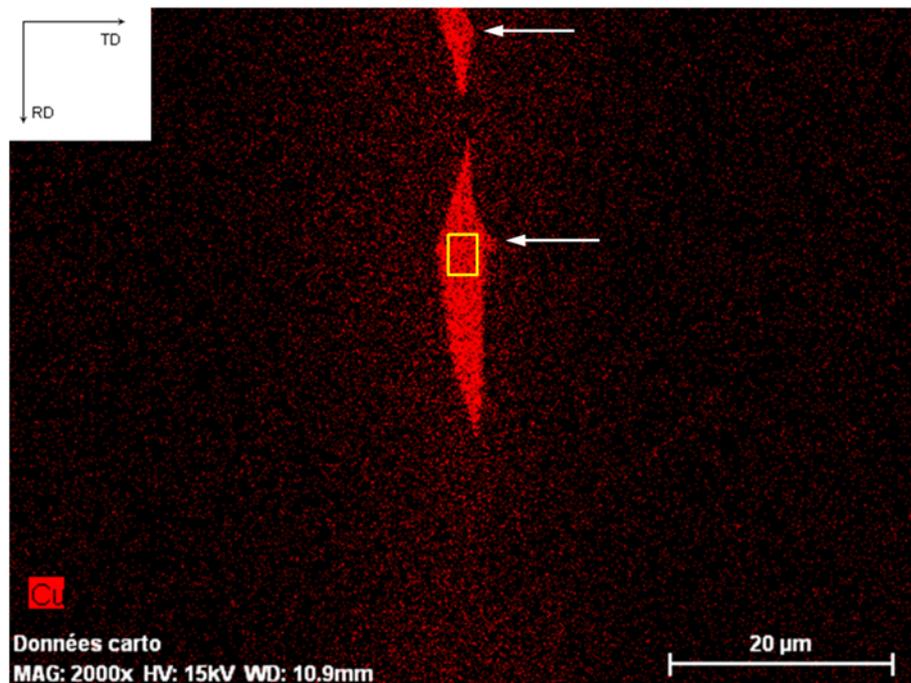


(c)

Fig. 6.6 .Concentraciones de Cu en la junta obtenidas por EDS. (a) Imagen SEM en modo BSE donde se indica la posición de cada perfil (en amarillo). En blanco se indica la fase más clara, el LSNI; (b) Mapa de concentraciones de Cu de (a); (c) Perfiles 1 y 2 (indicados en (a)) junto con un detalle de cada zona donde se realizó la medición (Nital 2%).

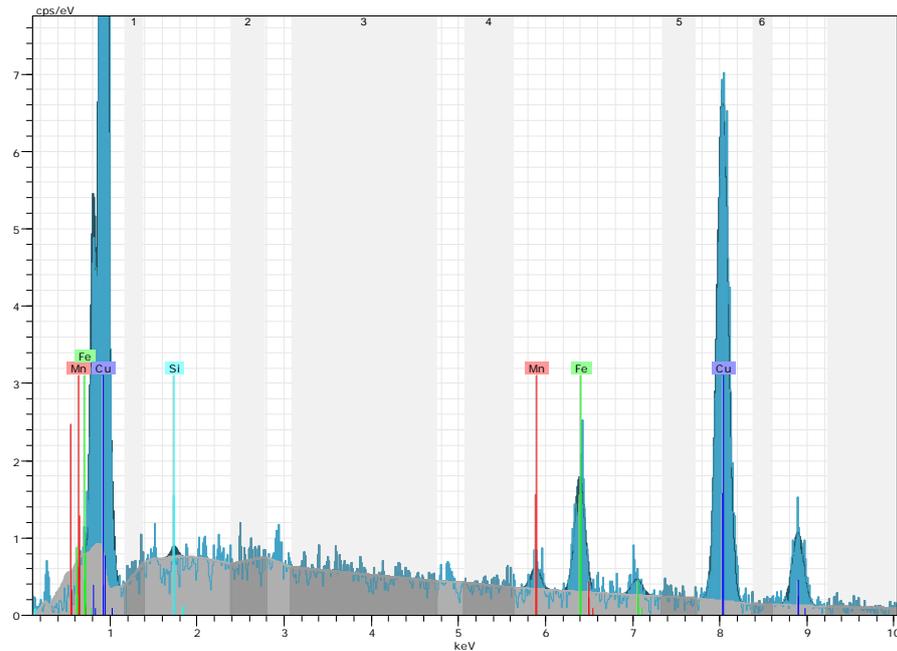
6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

Mediante EDS también se cuantificó la composición química, obteniéndose como resultado que el LSNI tiene la siguiente composición, en wt%: Fe-91.9Cu-1.1Mn-0.2Si (Fig. 6.7 (a)). Si bien los errores que se pueden obtener al cuantificar la composición química mediante EDS pueden ser considerables, los elementos en los que estamos particularmente interesados - Cu y Fe - se encuentran bien dentro de la ventana de elementos detectables con esta técnica, y sus respectivos picos se pueden distinguir claramente respecto de la línea de base del espectro de rayos X obtenido por EDS. A su vez, en este caso en particular, el tamaño del spot de la medición es inferior al espesor del LSNI (Fig. 6.7 (b)). De lo anterior se deduce que la medición se realizó en óptimas condiciones, por lo que es de esperar que la misma sea representativa de la composición real del LSNI.



(a)

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

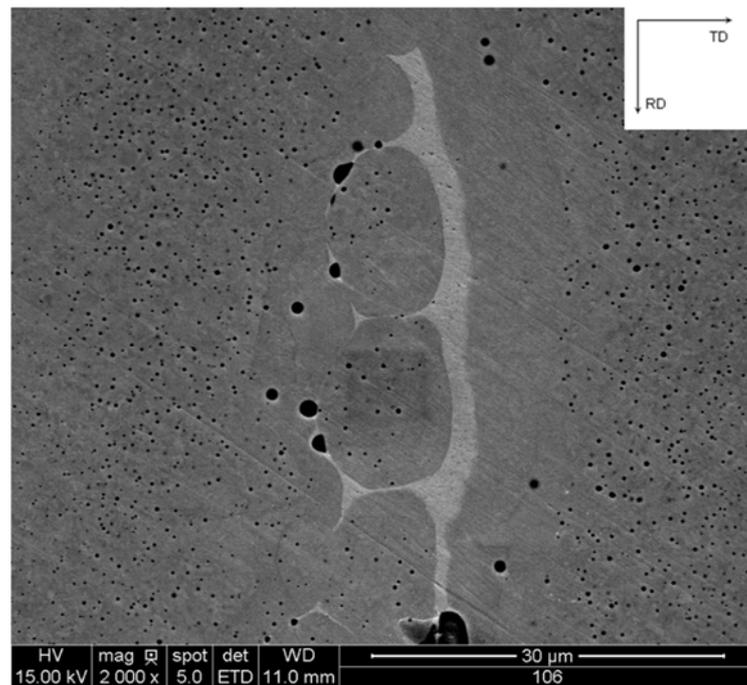


(b)

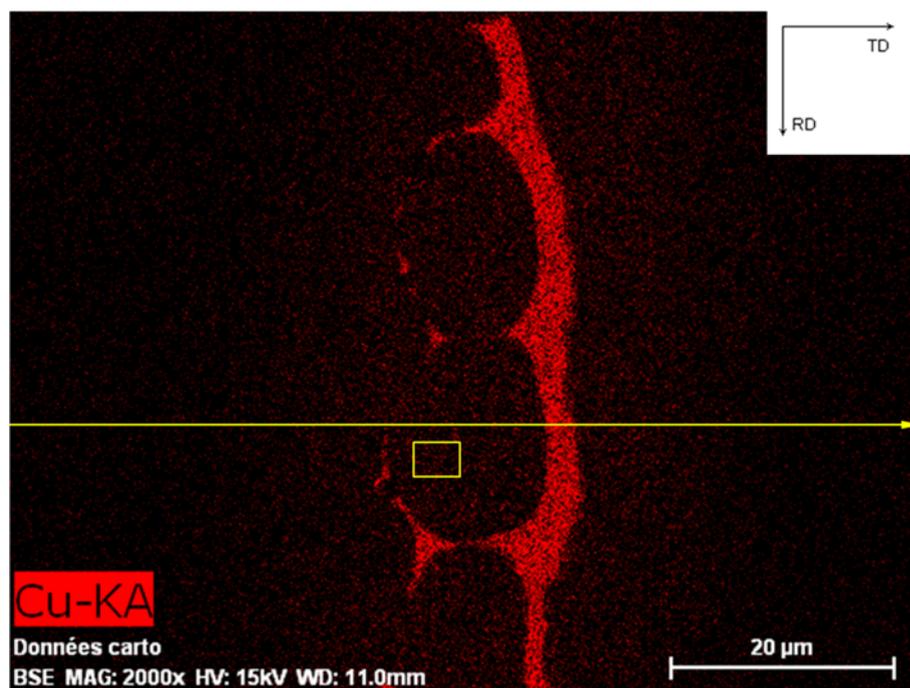
Fig. 6.7. Mediciones realizadas mediante EDS para cuantificar la composición del LSNI. (a) Mapa de concentraciones de Cu. Con flechas blancas se indica el LSNI, mientras que el rectángulo amarillo indica el tamaño del spot donde se realizó la medición; (b) Espectro de rayos X obtenido por EDS, de donde se cuantificó la composición química del LSNI.

Si bien se pueden observar características de acuerdo a las descripciones teóricas del proceso TLPB, también pueden observarse otras que lo apartan, destacándose la falta del planitud de los frentes de solidificación, con una fuerte disolución preferencial del BM en los bordes de grano, como se indicó anteriormente. Este proceso es tan pronunciado que el LSNI llega a rodear a granos del BM, como se muestra en la Fig. 6.8 (a).

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

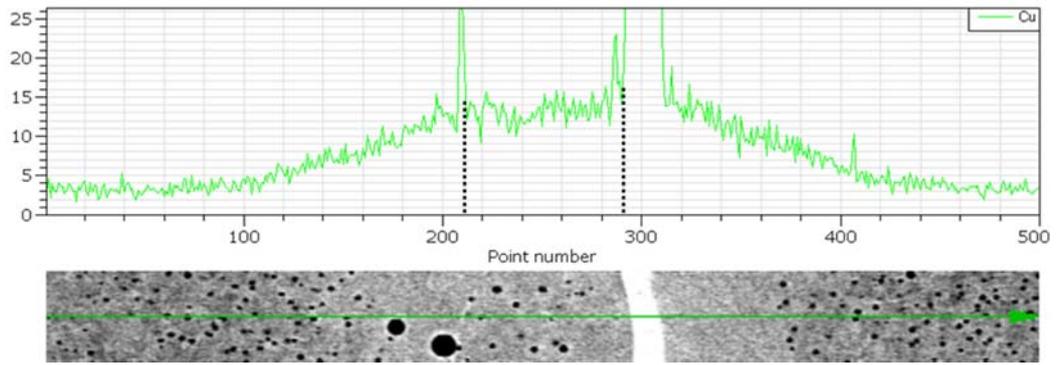


(a)

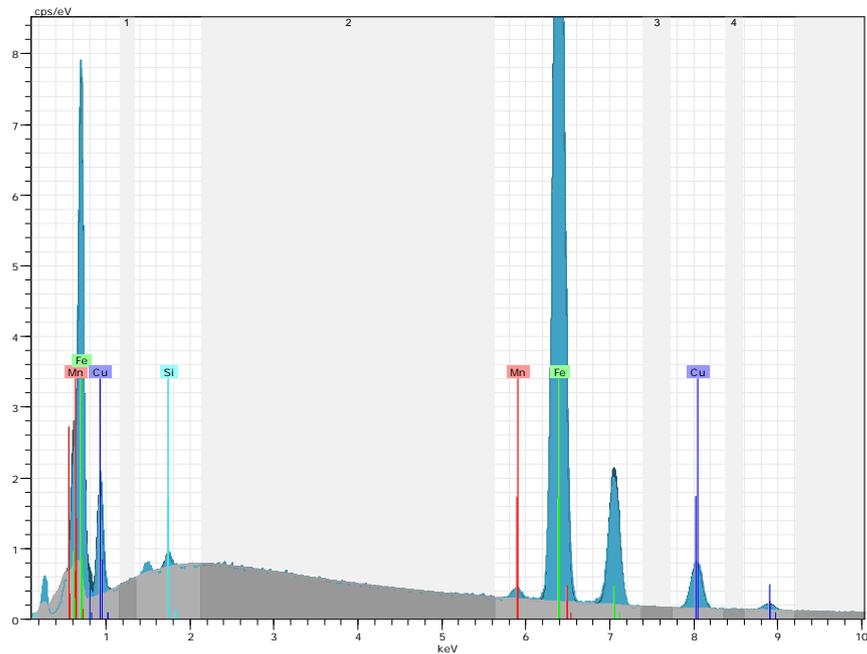


(b)

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte



(c)



(d)

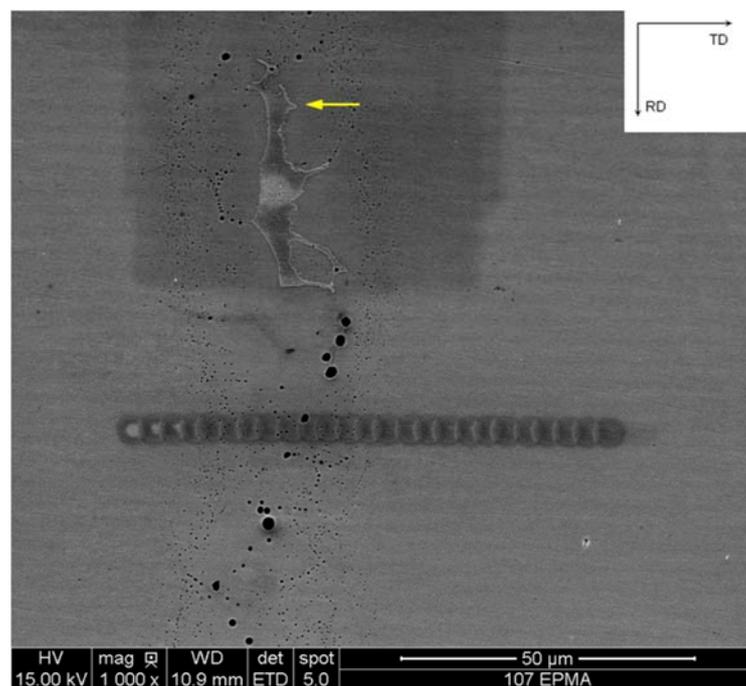
Fig. 6.8. Medición de concentración de Cu en la junta obtenida por EDS. (a) Imagen SEM en modo BSE; (b) Mapa de concentraciones de Cu de (a); (c) Perfil de concentración de Cu indicado en (b). Entre línea de puntos se encuentra delimitada la concentración de un grano rodeado por LSNI; (d) Espectro de rayos X obtenido por EDS en el spot rectangular indicado en (b) dentro de un grano rodeado por LSNI.

Del mapa de concentraciones de Cu (Fig. 6.8 (b)) se destaca la mayor concentración de este elemento en las zonas adyacentes al LSNI. En particular, se destaca el valor prácticamente constante en el perfil de concentraciones a través del grano rodeado por el LSNI (Fig. 6.8 (c)),

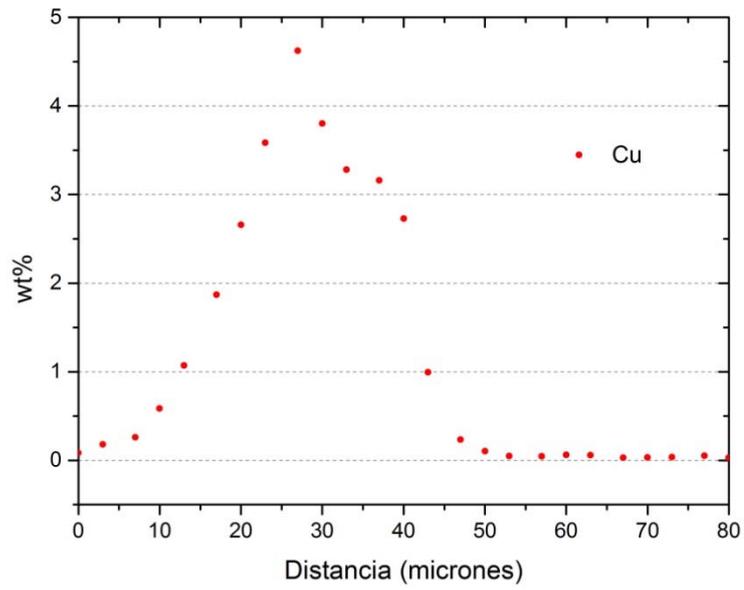
6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

donde la concentración de Cu alcanza los máximos valores - a excepción del LSNI. De la medición cuantitativa mediante EDS (Fig. 6.8 (d)), se obtiene: Fe-10.5Cu-0.6Mn-0.2Si (wt%).

Para disponer de información cuantitativa con mayor precisión, se realizaron perfiles mediante EPMA. En la Fig. 6.9 se presentan los resultados obtenidos para el Cu en una posición de la junta donde se completó la solidificación isotérmica. Por el contrario, en la Fig. 6.10 se realizó en una posición de la junta donde el proceso TLPB no finalizó, con el perfil de concentraciones intersectando el LSNI.



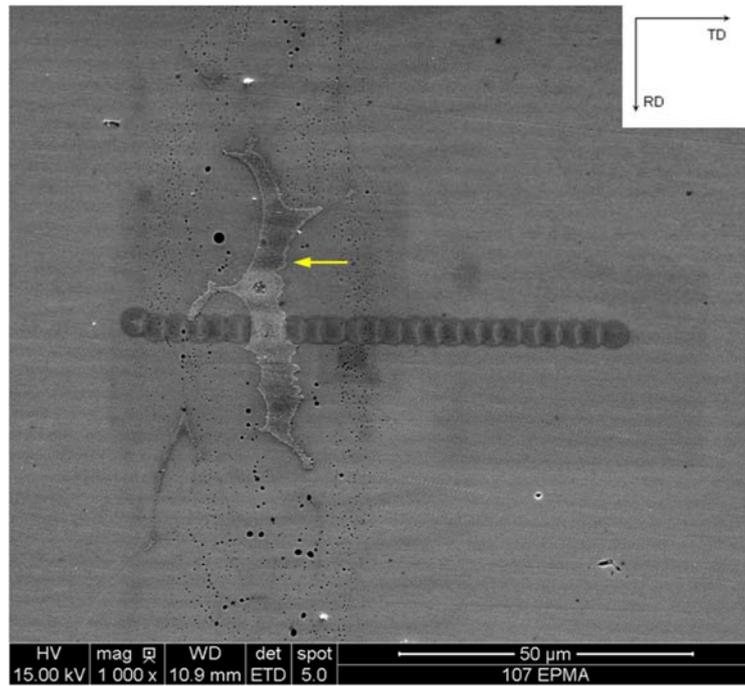
(a)



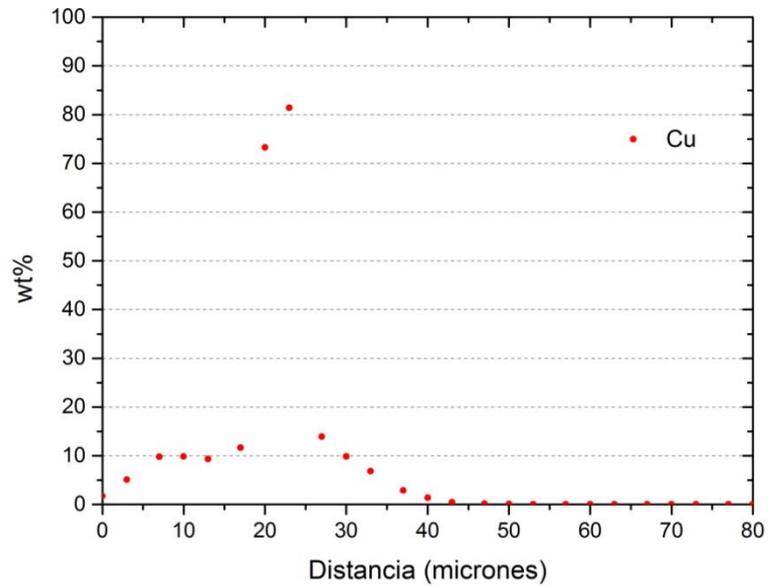
(b)

Fig. 6.9. Perfil de Cu obtenido mediante EPMA. (a) Imagen SEM en modo SE donde es posible determinar con claridad la posición de la junta gracias a la presencia de LSNI (destacado en amarillo). También se observa la presencia de porosidad. La posición del perfil se puede determinar por la contaminación sobre la superficie de la muestra producida por el haz de electrones; (b) Perfil de Cu obtenido.

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte



(a)



(b)

Fig. 6.10. Perfil de Cu obtenido mediante EPMA. (a) Imagen SEM en modo SE donde se observa como el perfil de concentraciones atraviesa el LSNI (destacado en amarillo) en la junta. También se observa la presencia de porosidad. Nuevamente se distingue la contaminación sobre la superficie de la muestra; (b) Perfil de Cu obtenido.

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

Se destaca la presencia de porosidad en la posición donde se realizaron los perfiles, y la falta de planitud del LSNI.

A su vez se realizaron mediciones puntuales en diferentes posiciones del LSNI, obteniéndose como composición promedio:

$$\text{Fe-91.9Cu-0.9Mn (wt\%)} \quad (6.1)$$

Este valor es prácticamente coincidente con el valor medido por EDS en la Fig. 6.7.

6.1.2.2.3 Caracterización por EBSD

Como se pudo observar en la caracterización por SEM, la microestructura en la junta se diferencia de los casos anteriormente estudiados. Por un lado, si bien se puede apreciar un cambio en la microestructura, no es posible distinguir nuevos granos como en las uniones utilizando cintas de Fe-B-Si. Por otro lado, se diferencia claramente de las uniones realizadas con cintas de Fe-B, donde fue necesario valerse de los defectos del proceso TLPB para poder ubicar la junta. Por lo tanto, para obtener más información de la microestructura en la junta, se la caracterizó mediante EBSD.

En la Fig. 6.11 podemos ver la IPF de la ND de la junta, en una posición donde se encuentra presente tanto LSNI como zonas donde se completó la solidificación isotérmica. En estas últimas se destaca como los HAGB separan los granos de ferrita y perlita de ambas piezas, haciendo de *límite* entre las mismas. A su vez podemos observar como varios granos de la HAZ alcanzan este *límite*.

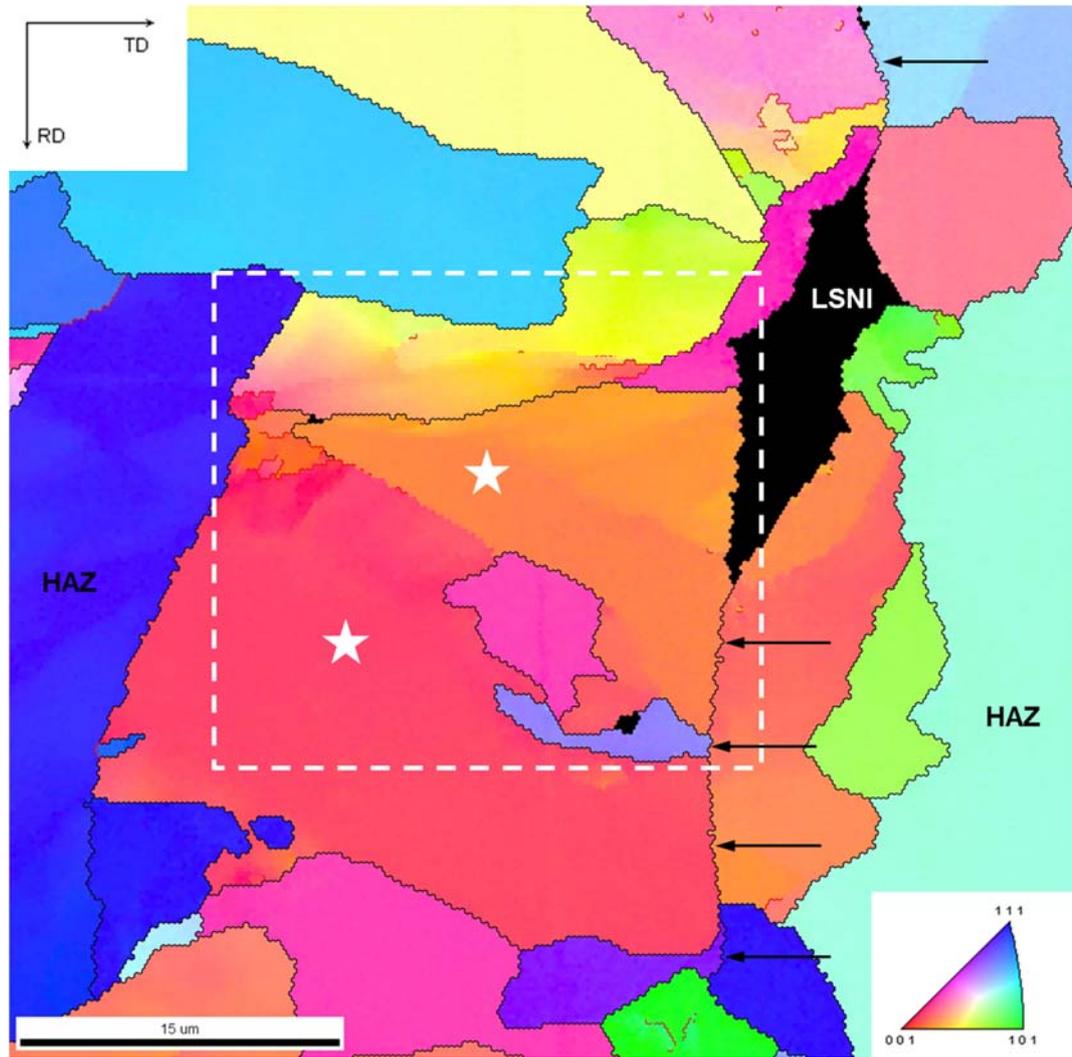


Fig. 6.11. IPF de la ND en la junta. El LSNI se indica en negro (no indexado). Con flechas negras se indican los bordes de grano que delimitan la extensión de ambos BM. También se encuentran marcados los granos que claramente se extendieron desde la HAZ hacia la junta. En trazo negro se indican los HAGB ($\theta > 15^\circ$), mientras que en trazo rojo se indican los LAGB ($\theta \leq 15^\circ$).

Como al caracterizar por EBSD sólo se indexó la ferrita, en la IPF sólo se indican orientaciones de granos de este microconstituyente, ya sea de los granos propiamente de ferrita como de la ferrita que forma parte de las estructuras perlíticas. Pero al superponer la IPF con el mapa de IQ se puede distinguir sin inconvenientes la ferrita, la perlita y el LSNI de la junta (Fig. 6.12).

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

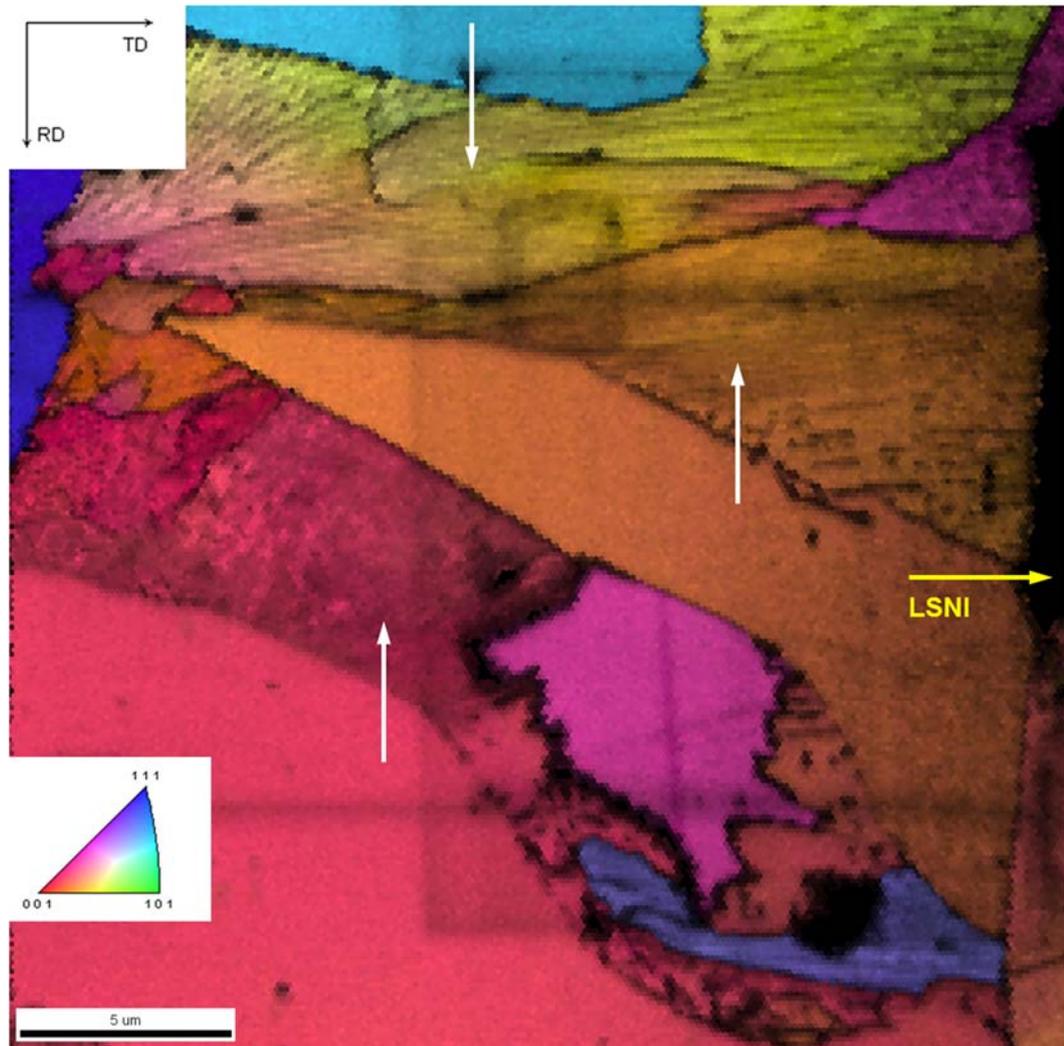


Fig. 6.12. Detalle de la IPF de la Fig. 6.11, al que se le superpuso el mapa de IQ. Además de la ferrita y el LSNI, se pueden distinguir las lamelas de cementita pertenecientes a las colonias perlíticas (flechas blancas).

Pero también se pudo observar, en menor proporción, como algunos granos de ferrita interrumpen el límite anteriormente descrito. De esta forma, en la Fig. 6.13 podemos ver todo lo anterior: LSNI, bordes de grano de ferrita que delimitan ambos BM y granos de ferrita que interrumpen dicha delimitación, como a su vez granos de ferrita de la HAZ compartidos por la junta.

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

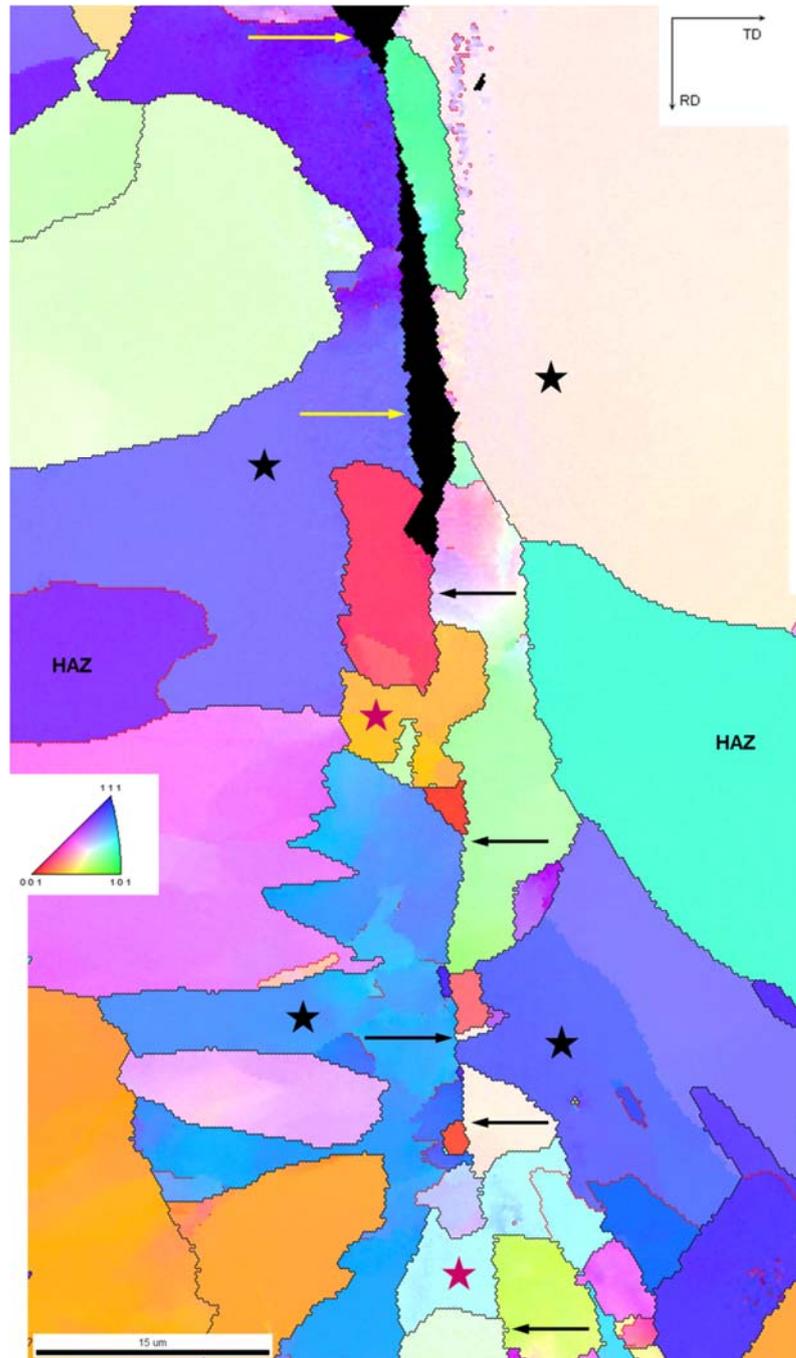


Fig. 6.13. IPF de la ND en la junta. Con flechas amarillas se indica el LSNI, mientras que con flechas negras se indican los bordes de grano que separan los BM. A su vez, con marcas rojas se indican los granos de la junta que interrumpen la delimitación de ambos BM, y con marcas negras los granos de la HAZ que son compartidos con la junta. En trazo negro se indican los HAGB ($\theta > 15^\circ$), mientras que en trazo rojo se indican los LAGB ($\theta \leq 15^\circ$).

6.1.3 Caracterización de las propiedades mecánicas

6.1.3.1 Metal Base

A continuación se realiza un resumen de las propiedades mecánicas medidas en el BM.

Ensayo de tracción

Se ensayaron 3 probetas de sección rectangular - 12.5 mm de ancho y 5 mm de espesor - según la norma ASTM E8M [ASTM E8 / E8M - 13a 2013]. Los valores medios medidos se indican a continuación:

- Tensión de fluencia (Yield Stress, YS): 343 MPa
- Resistencia a la tracción (Ultimate Tensile Strength, UTS): 497 MPa
- Elongación a la rotura e : 34.9%

Dureza

- Dureza Vickers (HV) con 1000g de carga: HV 134

6.1.3.2 Tubos unidos por el método TLPB

6.1.3.2.1 Ensayo de tracción

Nuevamente - como en las uniones utilizando cintas de Fe-B-Si - la presencia de porosidad en Zona Exterior hace que la microestructura en la junta no sea homogénea en toda su extensión. Por lo tanto, se mecanizaron probetas del núcleo de la sección transversal, tal como se indicó en el *Capítulo 2. Experimental*. De esta forma se asegura que toda la junta contenida en las probetas a ensayar proviene de la Zona Interior. Igualmente, y como se pudo observar mediante inspección por SEM, en esta zona se alcanza la finalización del proceso TLPB sólo en forma parcial.

A tal fin se ensayaron 3 probetas de sección rectangular - 12.5 mm de ancho y 5 mm de espesor - según la norma ASTM E8M [ASTM E8 / E8M - 13a 2013]. Los resultados obtenidos son los siguientes, junto con su comparación con los obtenidos en el BM, se muestran en la Tabla 6-1.

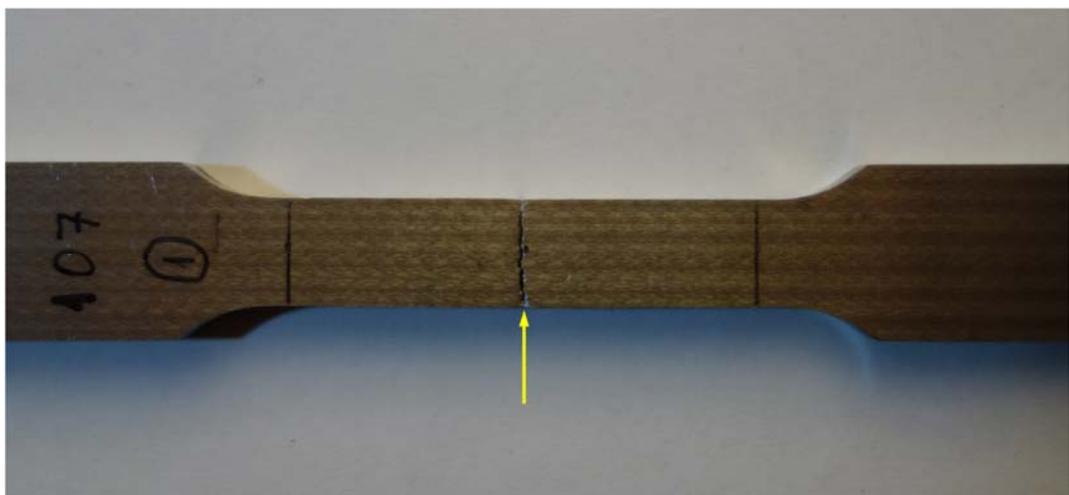
6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

	UTS (N/mm ²)	UTS/UTS _{BM} (%)	<i>e</i>	Tipo de fractura - Ubicación
BM	497	100.0	34.9	Dúctil
Cu-1	424	85.2	4.4	Frágil - Juntura
Cu-2	490	98.5	26.0	Dúctil - HAZ
Cu-3	490	98.5	27.0	Dúctil - HAZ

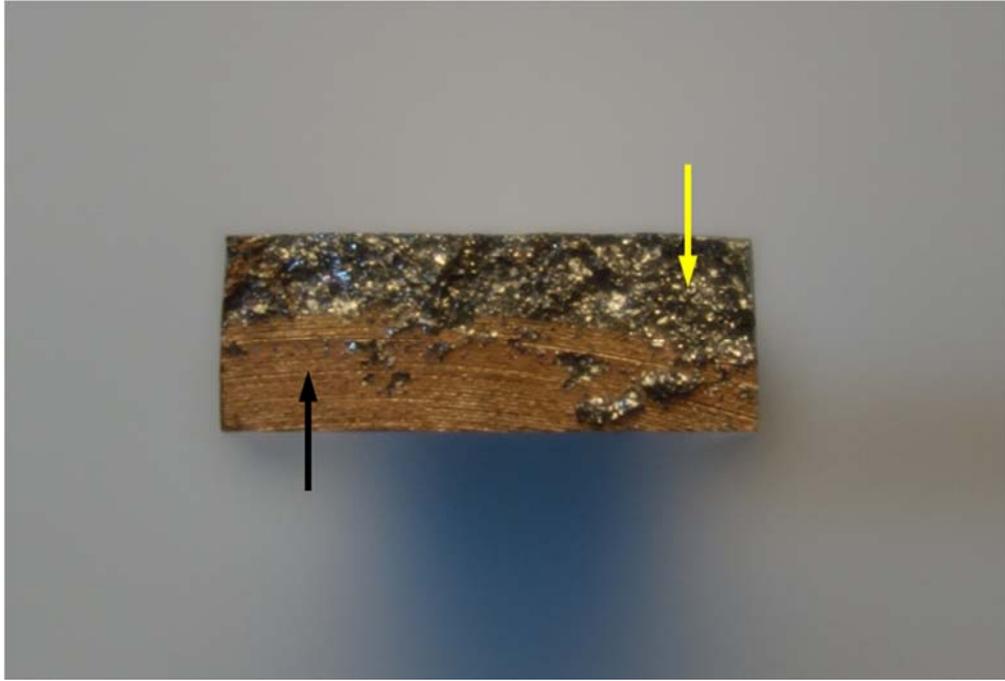
Tabla 6-1. Ensayos de tracción de probetas unidas con láminas de Cu. Resultados obtenidos y su comparación con los del BM.

Por lo tanto se obtiene que las probetas fallaron de dos modos:

- En la juntura, de forma frágil, y con una UTS que alcanza el 85.2% UTS_{BM} (Fig. 6.14).
- En la HAZ, de forma dúctil, y con una UTS prácticamente coincidente con la UTS_{BM}. Este modo de falla es coincidente con el obtenido con las probetas unidas utilizando cintas de Fe-B-Si.



(a)



(b)

Fig. 6.14. Probeta Cu-1 luego de ser ensayada a tracción. (a) Se observa la práctica ausencia de deformación plástica en la sección de falla, en la junta (flecha amarilla); (b) Sección de falla. Se destaca como un importante porcentaje de esta consta del LSNI de la junta (flecha negra), mientras que el resto de la sección falló en forma frágil (flecha amarilla).

6.1.3.2.2 Mediciones de dureza

Complementariamente a la caracterización microestructural, se realizaron perfiles de dureza a través de la junta. En particular se midió HV con 1000g en la HAZ, y HV con 200g en la junta, para que la impronta quede contenida dentro de la misma. En la Fig. 6.15 podemos ver las mediciones realizadas.

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

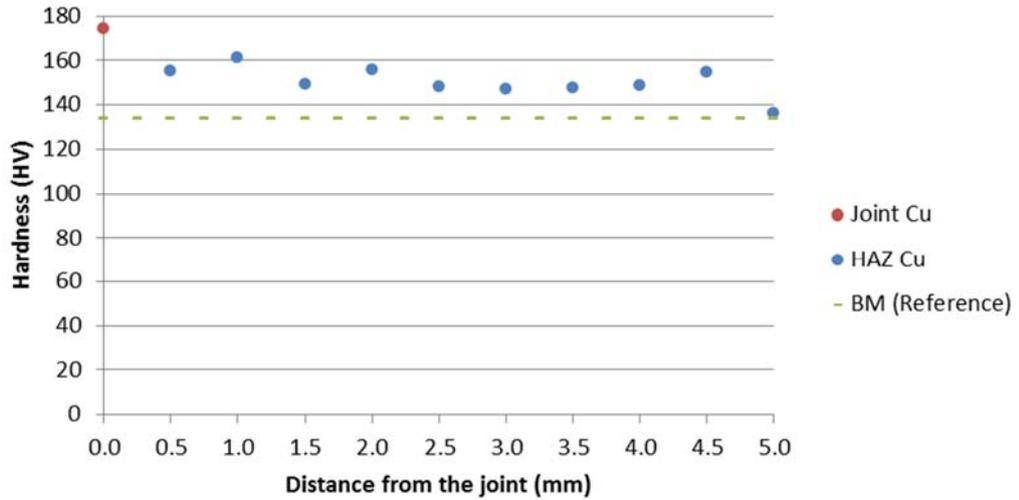


Fig. 6.15. Perfil de dureza a través de la junta. El punto rojo indica la medición de dureza realizada directamente sobre la junta (200g), mientras que los puntos azules indican la dureza en la HAZ (1000g) en función de la distancia a la junta. Se incluye también como referencia una línea a trazos con la dureza del BM - HV 134 (1000g).

6.2 Discusión y Conclusiones

6.2.1 Comparación de las uniones realizadas con el sistema binario Fe-Cu

Del análisis de la composición química del producto se obtiene que el material de aporte está compuesto por Cu (99.973 wt%), trazas de oxígeno (0.011 wt%) e impurezas (0.016 wt%), por lo que a los fines prácticos podemos considerar que se trata de Cu puro.

Por otro lado, el BM es un acero al carbono cuyos elementos aleantes se encuentran en concentraciones muy bajas:

$$C + Mn + Si < 1.5 \text{ wt\%} \quad (6.2)$$

Por lo tanto, las uniones estudiadas en este capítulo se encuentran muy próximas a la unión mediante el método TLPB de Fe puro, como BM, y Cu puro, como material de aporte. Por tratarse de un sistema binario, este último puede analizarse con los modelos teóricos existentes, permitiéndonos validar los mismos con los resultados experimentales.

Primero, consideremos el diagrama binario Fe-Cu, como se indica en la Fig. 6.16. Durante la solidificación isotérmica de la fase líquida transitoria, nos interesa la información que el diagrama de fases nos brinda a esa temperatura. En nuestro caso, nos interesa la isoterma para T_P : 1300°C, de donde se destacan los siguientes valores:

- Composición del *Solidus* a 1300°C (C^{sL}): 12.3wt% Cu. Esta es la máxima concentración de Cu en solución sólida con Fe.
- Composición del *Liquidus* a 1300°C (C^{lL}): 91.0wt% Cu. Esta es la mínima concentración de Cu en el líquido Cu-Fe.

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

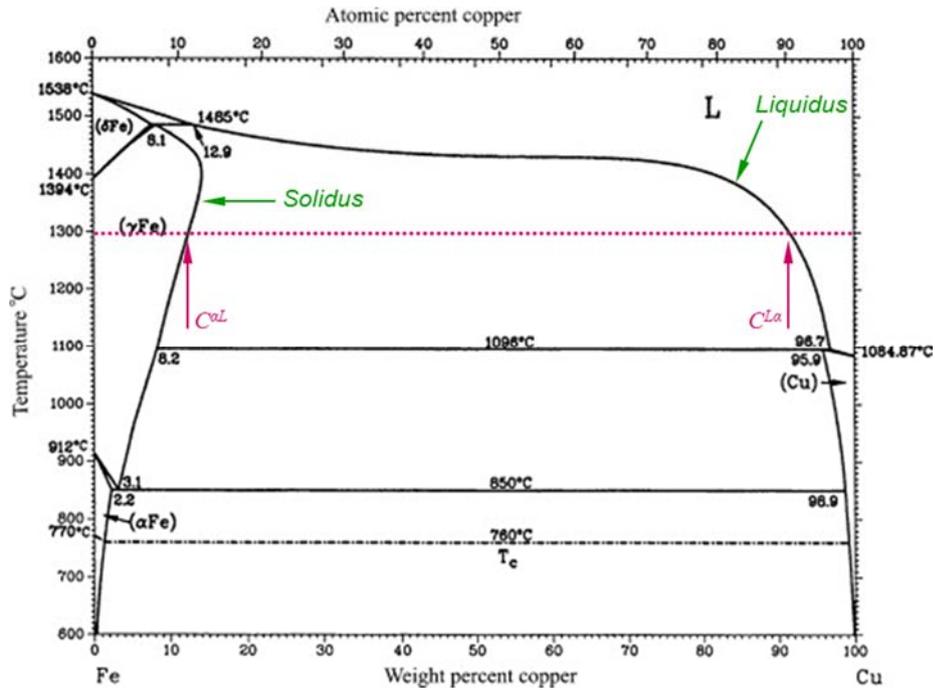


Fig. 6.16. Diagrama de fases del sistema binario Fe-Cu [ASM 1991]. Con línea de puntos se indica la isoterma de 1300°C, con flechas verdes las líneas solidus y liquidus, y con flechas rojas la intersección de estas últimas con la isoterma de 1300°C.

Por lo tanto, en el sólido la concentración debe ser menor a $C^{\alpha L}$, mientras que en la fase líquida la concentración debe ser coincidente con C^{La} . Esto se describe claramente en el trabajo de *Tuah-Poku et al* [Tuah-Poku 1988].

En la Fig. 6.17 se ilustra el caso de un sistema genérico A-B, para una temperatura de proceso T_P , tenemos una concentración del solidus $C^{\alpha L}$ y del liquidus C^{La} . Como puede observarse, la fase líquida transitoria tiene una composición constante y coincidente con la del liquidus. Por otro lado, el sólido alcanza su composición máxima - la del solidus - en la interfaz sólido-líquido, para luego decaer con un perfil típico de difusión en estado sólido. Cabe destacar que lo anterior es válido una vez que se completó el proceso de disolución, condición que se cumple prácticamente en todos los casos, teniendo en cuenta el escaso tiempo necesario para completarla.

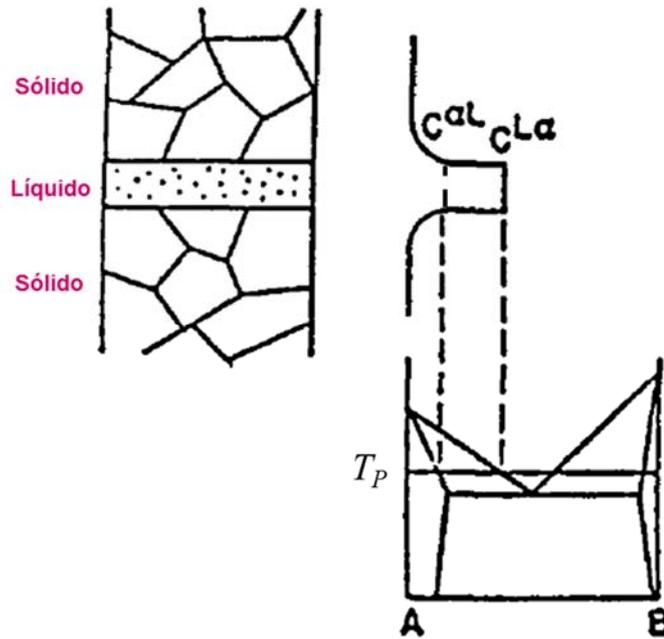


Fig. 6.17. Esquema del perfil de composición tanto en la fase líquida transitoria como en el sólido durante el proceso de solidificación isotérmico [Tuah-Poku 1988].

Con todo lo anterior, debemos verificar si las mediciones realizadas de composición química se encuentran de acuerdo con lo indicado en el diagrama de equilibrio Fe-Cu.

6.2.1.1 Análisis de las mediciones realizadas por EDS

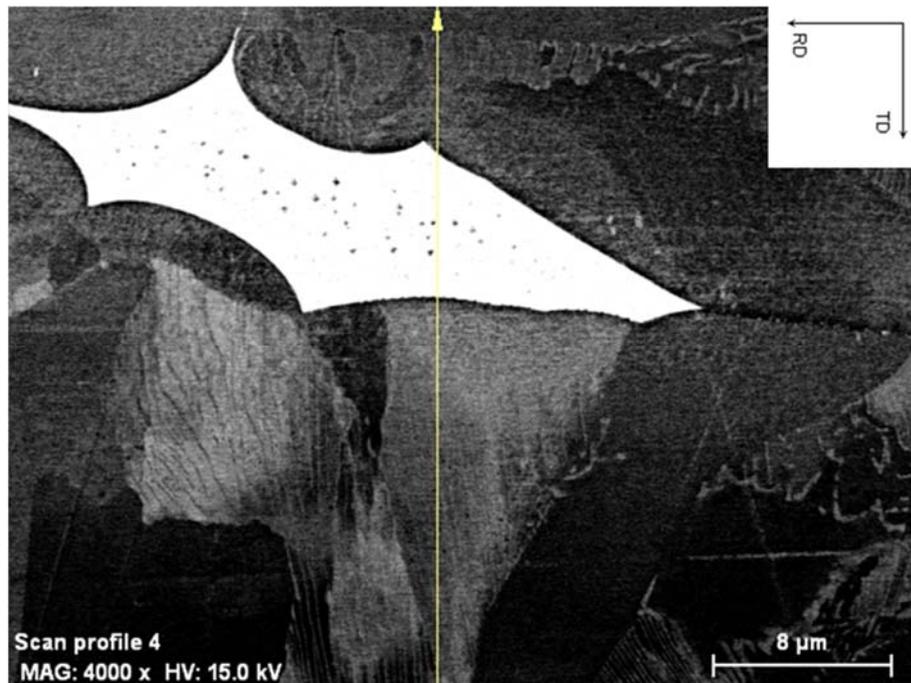
6.2.1.1.1 Medición del C_L en el LSNI

Como se mostró en la Fig. 6.7, mediante EDS se pudo cuantificar una concentración de Fe-91.9Cu-1.1Mn-0.2Si (wt%) en el LSNI. Valores prácticamente idénticos se alcanzaron en mediciones de LSNI mediante EPMA (ver ecuación (6.1)). Es decir, la composición medida es muy cercana a la del $C^{L\alpha}$, junto con la presencia de Mn. Sin embargo, este elemento se encuentra en cantidades muy cercanas a las medidas en el BM. Su presencia en el LSNI está directamente relacionada con el proceso TLPB: el Mn del BM difundió dentro de la fase líquida transitoria, que durante el enfriamiento solidificó para formar LSNI.

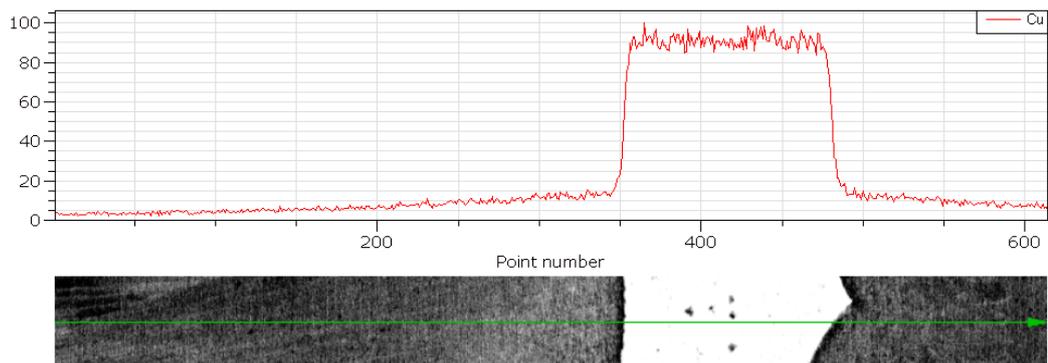
Esta composición muy próxima a la del $C^{L\alpha}$ se obtuvo también en otras mediciones en el LSNI. Esto último se puede observar en las Fig. 6.18 y Fig. 6.19, donde se muestran los perfiles

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

EDS realizados a través del LSNI en las zonas donde se caracterizó por EBSD (Fig. 6.11 y Fig. 6.13). Luego se midió en forma cuantitativa la concentración en el LSNI, obteniéndose una concentración de Fe-90.5Cu-1.1Mn-0.1Si y Fe-90.1Cu-0.7Mn-0.1Si, en wt%, para las Fig. 6.18 y Fig. 6.19 respectivamente.

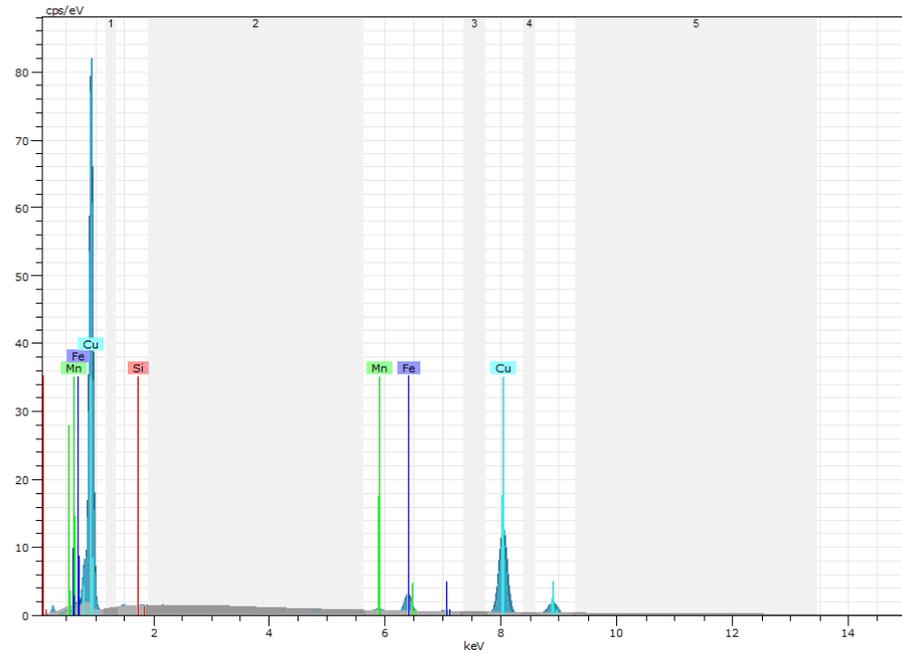


(a)



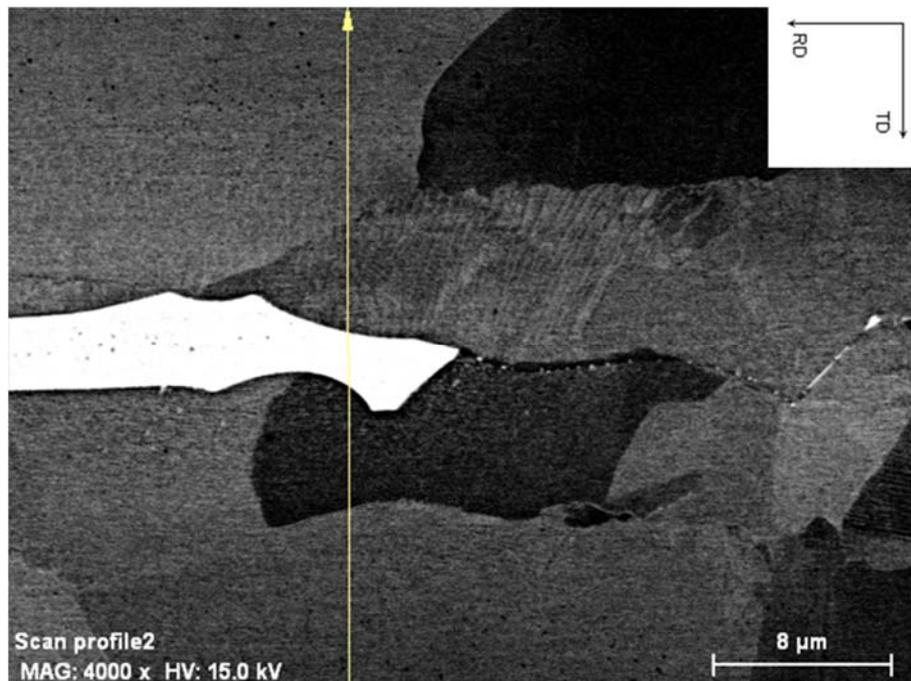
(b)

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte



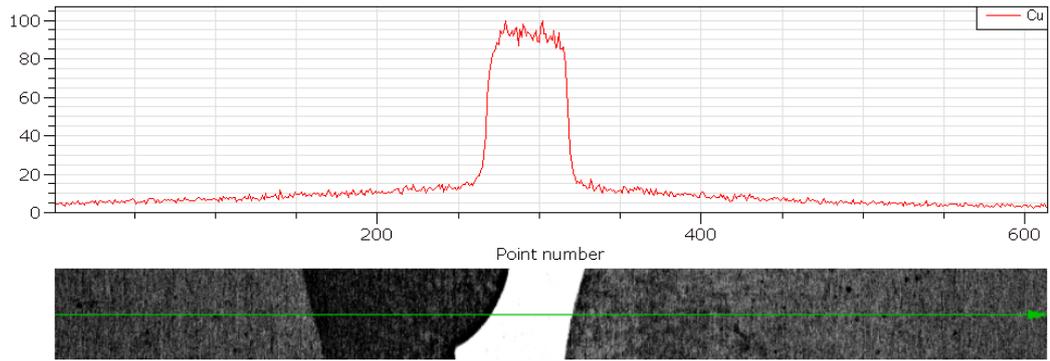
(c)

Fig. 6.18. Perfil de concentraciones de Cu mediante EDS de la **Fig. 6.11**, a través del LSNI. (a) Imagen SEM en modo BSE donde se indica la posición del perfil (Sílica Coloidal); (b) Perfil indicado en (a) junto con un detalle de la zona donde se realizó la medición; (c) Espectro de rayos X obtenido por EDS en el LSNI.

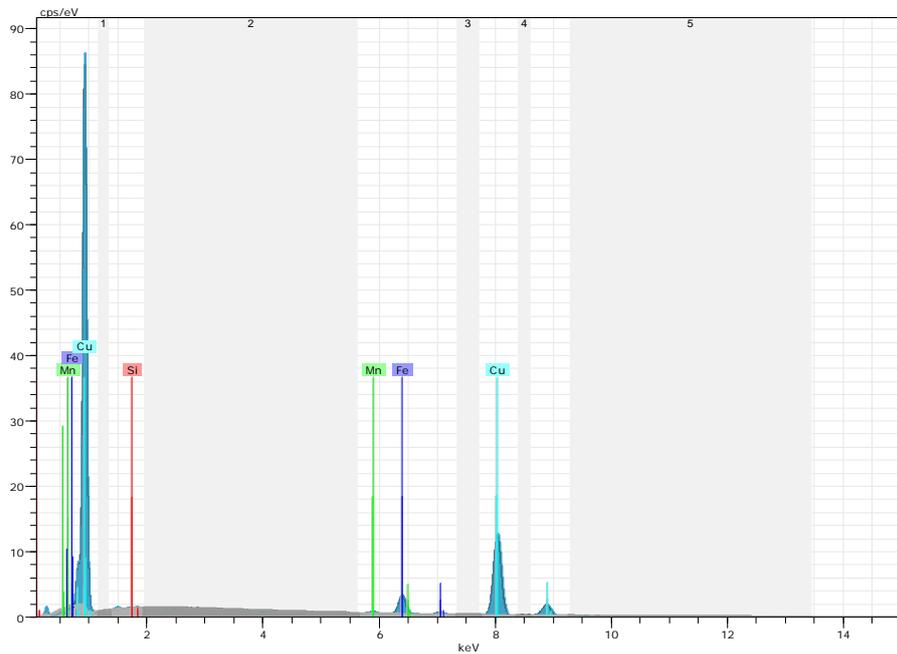


(a)

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte



(b)



(c)

Fig. 6.19. Perfil de concentraciones de Cu mediante EDS de la **Fig. 6.13**, a través del LSNI. (a) Imagen SEM en modo BSE donde se indica la posición del perfil (Sílica Coloidal); (b) Perfil indicado en (a) junto con un detalle de la zona donde se realizó la medición; (c) Espectro de rayos X obtenido por EDS en el LSNI.

6.2.1.2 Análisis de las mediciones realizadas por EPMA

6.2.1.2.1 Medición del C_S adyacente al LSNI

Ahora consideremos la medición puntual del perfil obtenido mediante EPMA más próximo al LSNI, pero completamente contenido en el acero adyacente al mismo. Para poder ubicar dicho punto, debemos primero poder estimar el volumen de interacción del haz de electrones.

El voltaje de aceleración E utilizado en estas mediciones es de 20 kV, lo que nos permite calcular la profundidad de penetración R , por ejemplo mediante la expresión de Kanaya-Okayama [Kanaya 1972] (Fig. 6.20):

$$R = \frac{0.0276 A E^{1.67}}{Z^{0.89} \rho} = 1.6 \mu m \quad (6.3)$$

donde:

- A: Peso atómico (55.845 g/mol)
- E: Voltaje de aceleración (20 kV)
- Z: Número atómico
- ρ : densidad (7.874 g/cm³)

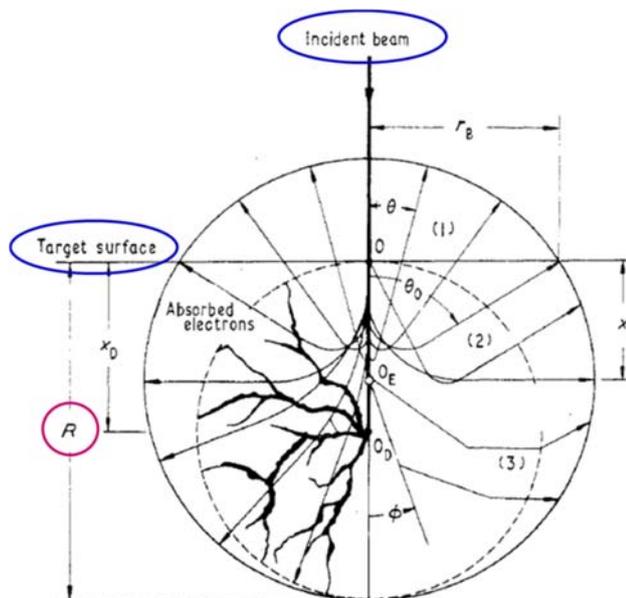


Fig. 6.20. Profundidad de penetración R de un haz de electrones incidente (Incident beam), respecto de la superficie de la muestra (Target surface) [Kanaya 1972].

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

Para determinar la ubicación de la medición, nos vamos a valer de la contaminación producida por el haz de electrones, de forma circular, sobre la superficie de la muestra. Su centro es coincidente con el del haz incidente de electrones. Por lo tanto, si dicho centro se encuentra a una distancia superior a R_{20kV} del LSNI, estamos imponiendo que el volumen de interacción de la medición se encuentre fuera de este último. En la Fig. 6.21 se indica el punto del perfil mediante EPMA que cumple con las condiciones anteriormente mencionadas, cuya concentración es la siguiente: Fe-11.6Cu-0.3Mn (wt%).

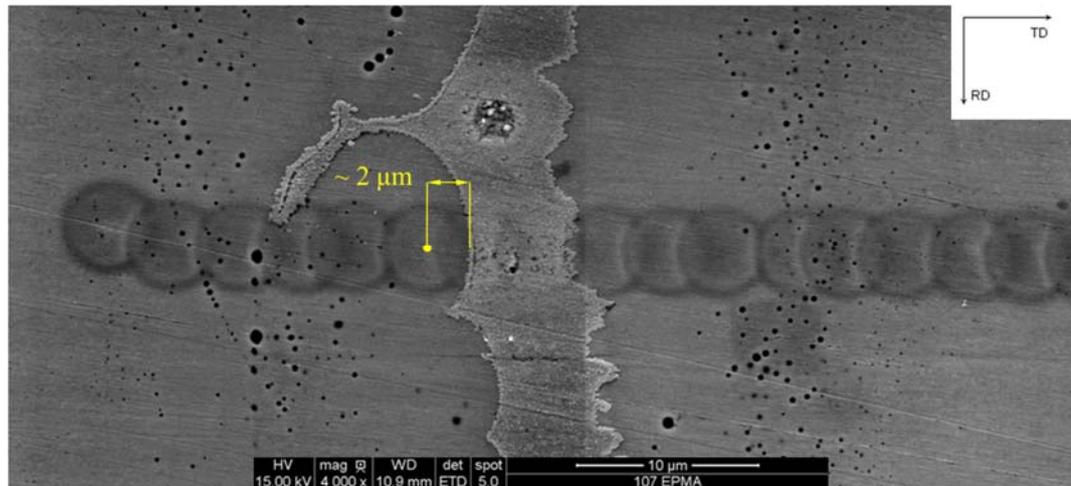


Fig. 6.21. Detalle del perfil de Cu mediante EPMA de la Fig. 6.10. Se indica la medición puntual del perfil más cercana al LSNI cuyo centro se encuentra a una distancia superior a R_{20kV} - en este caso en particular $2 \mu\text{m}$.

Por lo tanto, el valor medido de la composición química en el sólido que solidificó isotérmicamente prácticamente en la interfaz con el LSNI se encuentra muy próximo a C^{aL} , de acuerdo a lo indicado por los modelos teóricos.

6.2.1.3 Estimación del tiempo necesario para completar el proceso TLPB

Como se observó casi en la totalidad de las imágenes y mapas de concentración de Cu, la penetración preferencial del LSNI en los bordes de grano de la juntura es evidente. Por lo tanto, es de esperar que los resultados obtenidos de las expresiones analíticas basadas en modelos unidimensionales - 1-D - basados en la difusión en el volumen del BM no sean representativos de los valores experimentales obtenidos.

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

Dentro de este grupo de modelos 1-D, se encuentra el modelo desarrollado en el trabajo de *Tuah-Poku et al* [Tuah-Poku 1988] para un sistema binario genérico A-B. Este sistema está formado por un BM compuesto por el elemento A - que forma una solución sólida α -A con el elemento B, mientras que el material de aporte tiene una composición C_0 , tal como se indica en la Fig. 6.22. El tiempo total t_{1-D} para completar el proceso TLPB se puede aproximar mediante la siguiente expresión:

$$t_{1-D} = \frac{\pi w_0^2}{16 D_S} \left(\frac{C_0}{C^{\alpha L}} \right)^2 \quad (6.4)$$

donde:

- w_0 : Espesor inicial de la fase líquida
- D_S : Coeficiente de difusión volumétrico del elemento B en la solución sólida α -A
- C_0 : Concentración inicial de la fase líquida
- $C^{\alpha L}$: Concentración del *solidus*

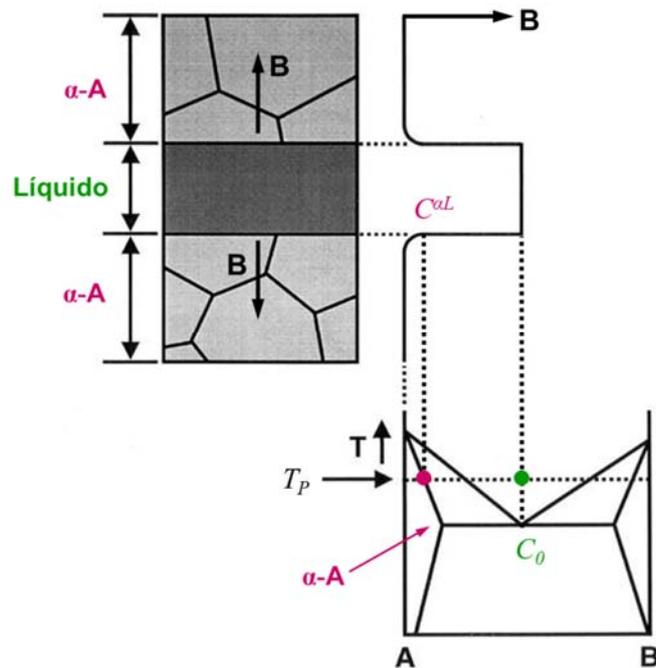


Fig. 6.22. Unión por TLPB de piezas de un elemento A y un material de aporte de composición C_0 a la temperatura T_P , en conjunto con el sistema binario A-B [Tuah-Poku 1988].

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

Como se observa en la Fig. 6.22, para forzar la condición 1-D es necesario suponer que el frente de solidificación es plano.

Si bien la mayoría de los materiales para ingeniería son multifásicos, en muchos de ellos se encuentra que uno de sus elementos es claramente predominante (ej.: Fe en los aceros, Al en las aleaciones de aluminio, etc.). Por lo tanto, si mediante dicha aproximación el sistema formado por el BM y el material de aporte puede simplificarse a un sistema binario, nos permite utilizar esta expresión.

Esta última aproximación es válida para el acero al carbono que estamos utilizando como BM. Teniendo presente que además estamos utilizando Cu como material de aporte, el sistema en estudio se puede simplificar al sistema binario Fe-Cu.

Por lo tanto, podemos calcular t_{1-D} mediante la ecuación (6.4), donde:

- w_0 : 25 μm
- C_0 : 100 wt% Cu

y para una T_P : 1300°C:

- $C^{\alpha L}$: 12.4 wt% Cu
- D_S : Coeficiente de difusión volumétrico de Cu en la solución sólida γ -Fe, $2.45 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ [Rothman 1968]

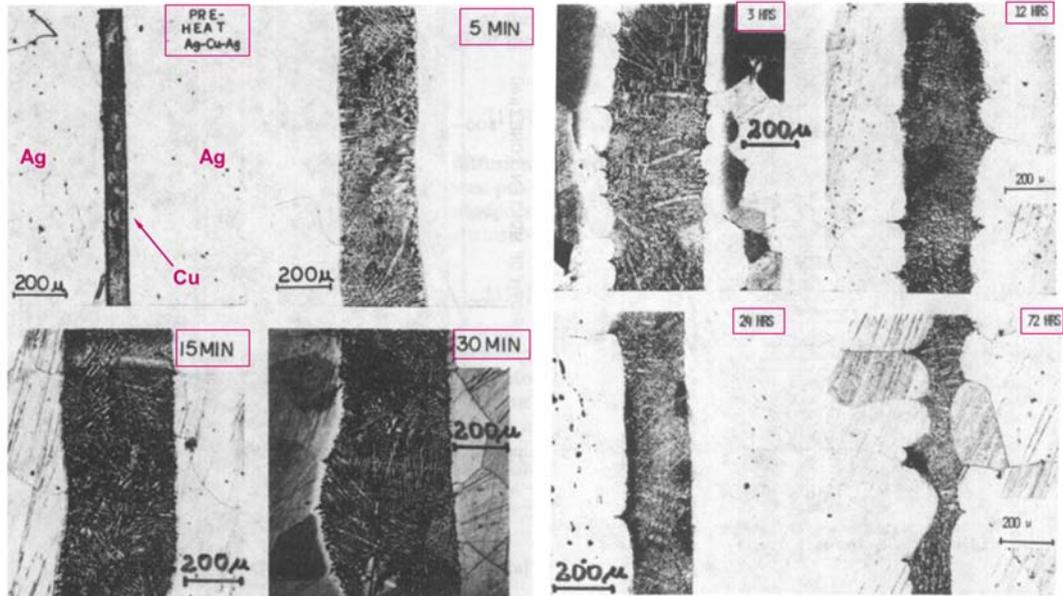
Como resultado se obtiene que $t_{1-D} \sim 4$ días. Si bien en nuestro caso no se completó el proceso TLPB, en un importante porcentaje de la junta se finalizó la solidificación de la fase líquida transitoria, por lo que es de esperar que el tiempo total consumido para realizar la unión se encuentre en el orden de t a T_P empleado, de 7 min. Es decir, que el modelo sobreestimó fuertemente el tiempo necesario para completar la solidificación.

Esto último ya fue reportado en el mismo trabajo de *Tuah-Poku et al* [Tuah-Poku 1988] y por *MacDonald et al* [MacDonald 1998], entre otros.

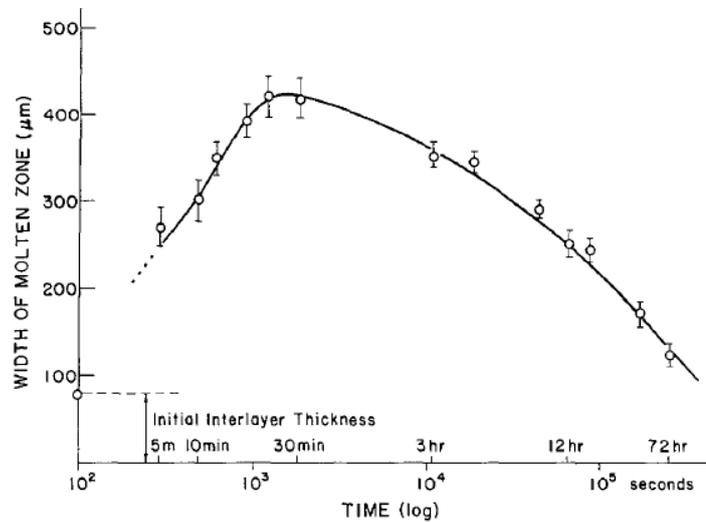
Tuah-Poku et al [Tuah-Poku 1988] estudio tanto experimental como numéricamente las uniones TLPB de piezas de Ag (99.999% de pureza), utilizando como material de aporte una lámina de Cu (99.999% de pureza), de 80 μm de espesor. El proceso TLPB se llevó a cabo a una T_P de 820°C. De la ecuación (6.4), se estimó un $t_{1-D} \sim 1200$ hs, mientras que de la extrapolación realizada, basada en las mediciones del espesor LSNI mediante inspección metalográfica para

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

distintos valores de t , se obtiene que $t \sim 200$ hs, como se observa en la Fig. 6.23. En esta última también se puede observar como la interfaz entre el LSNI y las piezas a unir es cada vez menos plana a medida que aumenta t .



(a)

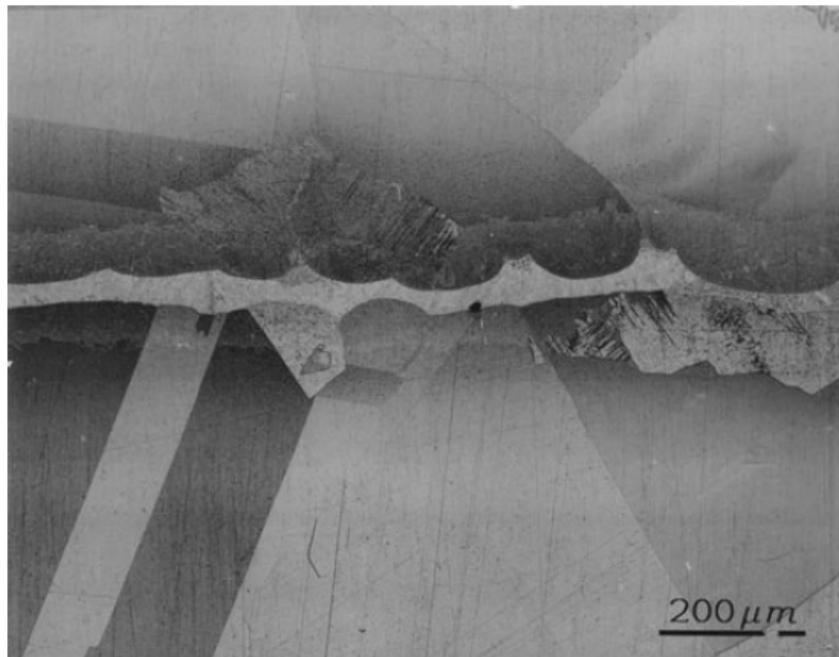


(b)

Fig. 6.23. Resultados obtenidos de las uniones realizadas por Tuah-Poku et al [Tuah-Poku 1988]. (a) Imágenes OM del estado inicial, para t : 5, 15 y 30 min (disolución del BM), y para t : 3, 12, 24 y 72 hs (solidificación isotérmica); (b) Espesor del LSNI en función del tiempo. Del mismo los autores extrapolan un t para completar el proceso TLPB de ~ 200 hs.

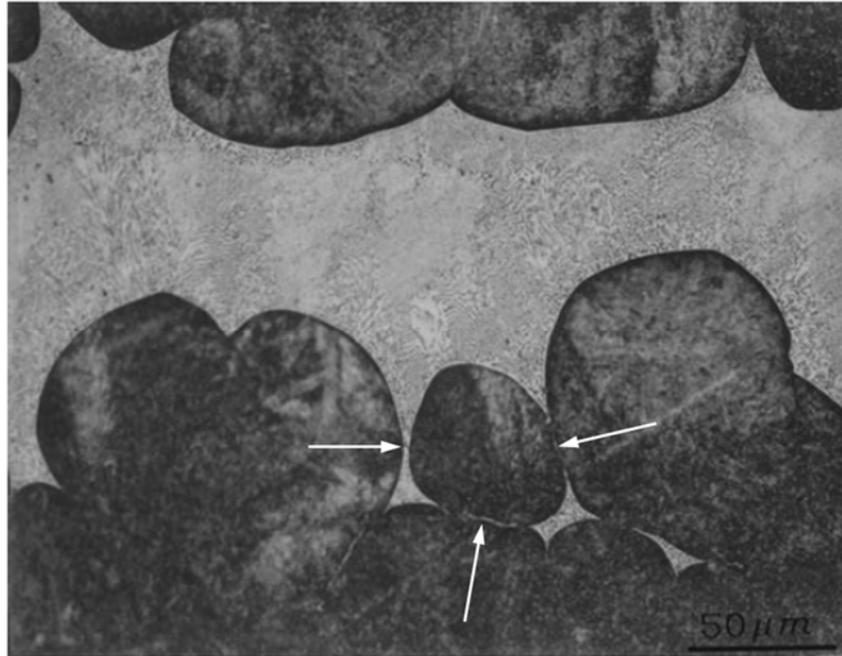
6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

De manera similar, *MacDonald et al* [MacDonald 1998] estudiaron también en forma experimental y numérica las uniones TLPB de piezas de Cu (99.9% de pureza), utilizando como material de aporte una lámina de aleación Ag-28Cu (wt%), de 101 μm de espesor. El proceso TLPB se llevó a cabo a una T_P de 820°C. De la ecuación (6.4), se estimó un $t_{I-D} \sim 1393$ hs. Extrapolando los espesores medidos del LSNI por inspección metalográfica para distintos valores de t , se obtiene $t \sim 300$ hs (Fig. 6.24). Nuevamente se observa la falta de planitud de la interfaz entre el LSNI y el BM.

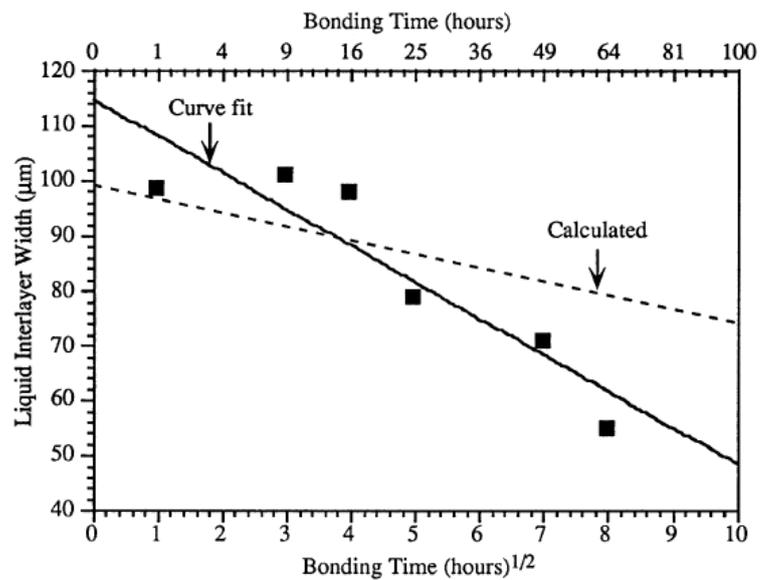


(a)

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte



(b)



(c)

Fig. 6.24. Uniones TLPB realizadas por MacDonald et al [MacDonald 1998]. (a) Imagen obtenidas para t : 64 hs. La penetración del LSNI en el BM es evidente; (b) Imagen obtenidas para t : 25 hs. Con flechas blancas se indica como la fase líquida transitoria penetra de tal forma que rodeó uno de los granos del BM; (c) Espesor del LSNI en función de t obtenidos en este trabajo, a partir de los cuales se extrapoló la finalización del proceso TLPB para un $t \sim 300$ hs.

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

Ambos trabajos coinciden en que la fuerte discrepancia entre los valores calculados con los obtenidos experimentalmente se debe en gran medida a la falta de planitud en el frente de solidificación, es decir, a la penetración preferencial de la fase líquida transitoria en los bordes de grano del BM.

Sin embargo, se podría circunscribir este problema a la determinación de un coeficiente de difusión equivalente D_E , que tenga en cuenta tanto la difusión en el volumen como en los bordes de grano.

En lo que respecta al cálculo de D_E , *Padron et al* [Padron 2004] realizaron una extensa evaluación de distintas expresiones para determinar cuál de ellas era la más apropiada para el caso de las uniones de piezas de acero inoxidable dúplex 2205, utilizando como material de aporte láminas de Cu de 22 μm de espesor. Es decir, en este caso además de ambos procesos de difusión en el volumen y en el borde de grano, tuvieron que tener en cuenta que BM consta de dos fases: ferrita y austenita. Esto último es de suma importancia, ya que la difusividad del Cu en $\alpha\text{-Fe}$ es claramente mayor que en $\gamma\text{-Fe}$, con una caída de aproximadamente 2 órdenes de magnitud al pasar de $\alpha\text{-Fe}$ a $\gamma\text{-Fe}$, como se indica en la Fig. 6.25.

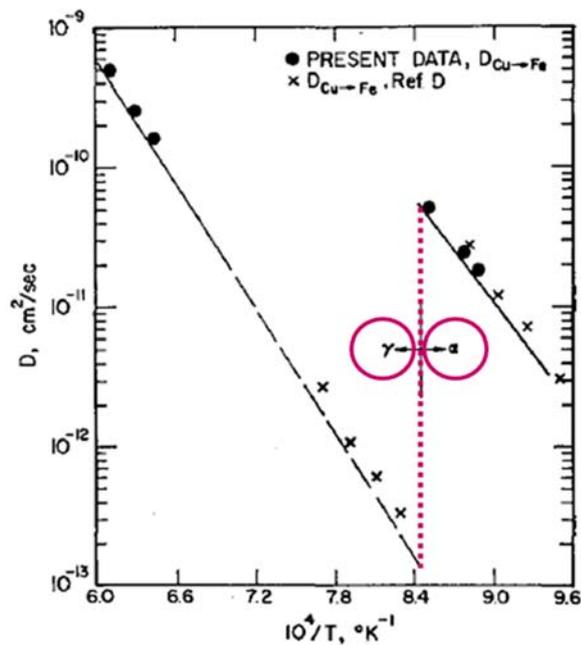


Fig. 6.25. Coeficiente de difusión volumétrica del Cu en Fe, en función de la temperatura [Rothman 1968]. En línea punteada se indica la temperatura de transición de ferrita a austenita.

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

De las observaciones experimentales obtuvieron que el proceso TLPB se completó para un t de entre 15 y 30 min, con una T_P de 1100°C.

De todos los D_E propuestos, se destacan los siguientes, con los t_{1-D} respectivos:

- $D_{E V \alpha-\gamma}$: Media geométrica de los coeficientes volumétricos de difusión de Cu en α -Fe y γ -Fe: $2.039 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$. t_{1-D} : 8.4 días
- $D_{E B \alpha-\gamma}$: Media geométrica de los coeficientes de difusión de Cu en borde de grano en α -Fe y γ -Fe: $2.796 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$; t_{1-D} : 53 s
- $D_{E \text{ media-1}}$: Media geométrica de los coeficientes de difusión $D_{E V \alpha-\gamma}$ y $D_{E B \alpha-\gamma}$: $2.388 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$; t_{1-D} : 104 min
- $D_{E \text{ media-2}}$: Media geométrica de los coeficientes de difusión en el volumen y en el borde de grano en Cu de γ -Fe: $6.448 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$; t_{1-D} : 38 min
- $D_{E \text{ media-3}}$: Media geométrica de los coeficientes de difusión en el volumen y en el borde de grano de Cu en α -Fe: $1.437 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$; t_{1-D} : 17 min

Nota: La media geométrica m para los valores A y B se calcula de la siguiente manera:

$$m_{A-B} = A^{1/2} \cdot B^{1/2}$$

De los valores indicados anteriormente, tanto con $D_{E \text{ media-2}}$ como con $D_{E \text{ media-3}}$ se obtuvieron valores de t_{1-D} próximos, e incluso dentro del rango de los valores medidos experimentalmente para t . Por lo tanto, la media geométrica de los coeficientes de difusión en el volumen y en el borde de grano de Cu en Fe es la expresión D_E con la que podemos obtener valores satisfactorios del tiempo total de solidificación, aún con un modelo 1-D.

Con todo lo anterior, vamos a calcular D_E para nuestro BM, con una sola fase a T_P - únicamente con γ -Fe. Del trabajo de *MacDonald et al* [MacDonald 1998] se obtiene que el coeficiente de difusión en el borde de grano de Cu en γ -Fe se puede estimar de la siguiente forma:

$$D_{B\gamma} = 3 \cdot 10^{-3} \exp\left(-6.93 \frac{T_M}{T}\right) = 7.29 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{seg}} \quad (6.5)$$

donde T_M es el punto de fusión del BM. Finalmente, se obtienen los siguientes valores:

- D_E : Media geométrica de los coeficientes de difusión en el volumen y en el borde de grano de Cu en γ -Fe: $4.227 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

- t_{1-D} : 31 min

La principal desventaja del modelo de *Tuah-Poku et al* [Tuah-Poku 1988] se debe a que la expresión (6.4) se basa únicamente en un balance de masas entre la fase líquida transitoria y el BM, de manera tal que la concentración de la primera descienda desde C_0 hasta C^{aL} . Como contrapartida, no tiene en cuenta:

- El ensanchamiento de la brecha líquida durante el proceso de disolución del BM
- El movimiento de la interfaz. Al tratarse sólo de un balance de masas es equivalente a considerar que la interfaz es estacionaria

Para tener en cuenta estas dos últimas características, *Di Luozzo et al* [Di Luozzo 2007] desarrollaron un modelo numérico 1-D utilizando la técnica del método de los elementos finitos.

Haciendo uso de los mismos valores que para la expresión anterior:

- $w_o / 2$: 12.5 μm
- C_0 : 100 wt% Cu
- C^{aL} : 12.4 wt% Cu
- D_E : $4.227 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$

se obtiene la posición de la interfaz Y en función del tiempo t , referida al semiespesor de la brecha líquida inicial, tal como se muestra en la Fig. 6.26.

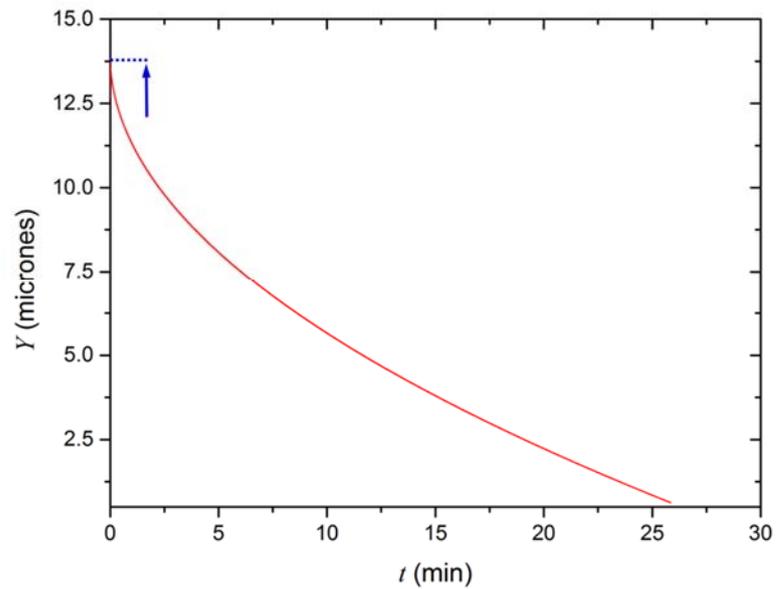


Fig. 6.26. Y vs t , utilizando el método de los elementos finitos [Di Luozzo 2007]. Con línea punteada se indica como la interfaz se extendió desde su posición inicial - $12.5 \mu\text{m}$ - hasta $13.8 \mu\text{m}$.

Como resultado obtenemos:

- La fase líquida transitoria se ensancha - en forma prácticamente instantánea durante el proceso de disolución - hasta $13.8 \mu\text{m}$
- El tiempo total de solidificación es de ~ 26 min

A su vez, en el trabajo de Zhou *et al* [Zhou 1995], se demostró que $Y(t)$ obedece una ley parabólica (Fig. 6.27):

$$Y(t) \propto t^{1/2} \quad (6.6)$$

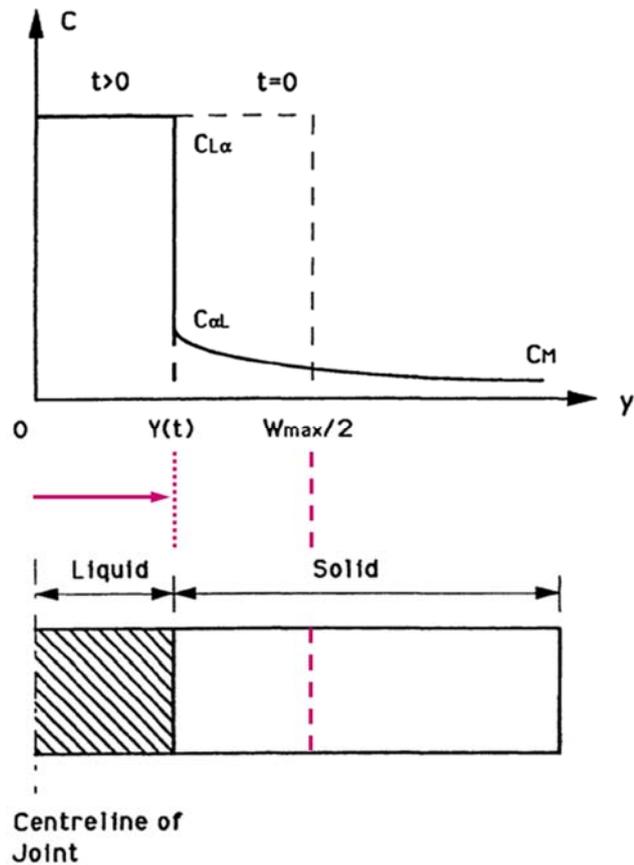


Fig. 6.27. Esquema del proceso TLPB, suponiendo una geometría 1-D [Zhou 1995]. En línea de trazos se indica la posición en la cual fase líquida transitoria alcanzó su máximo espesor ($W_{max}/2$), mientras que con línea de puntos se indica la posición de la interfaz sólido/líquido $Y(t)$, para un dado t .

Esta última expresión nos permite obtener, a partir de la comparación de un determinado valor t con t_{1-D} , el grado de avance del proceso TLPB. Operando con la ecuación (6.6) se obtiene:

$$\sqrt{\frac{t : 7 \text{ min}}{t_{1-D} : 26 \text{ min}}} = 0.52 \quad (6.7)$$

Este último valor se encuentra totalmente alineado con las observaciones metalográficas realizadas. Si bien el proceso de solidificación isotérmico no se completó, hay claras evidencias de que el mismo alcanzó un apreciable avance.

6.2.2 Presencia de porosidad en la junta

La Zona Exterior de la junta se caracteriza por la presencia de porosidad, cuya extensión en la dirección TD se incrementa a medida que nos acercamos a la superficie exterior. Este fenómeno se observa claramente en las Fig. 6.5, Fig. 6.8, Fig. 6.9 y Fig. 6.10.

Teniendo en cuenta el gradiente de concentraciones de Cu que existe entre la junta y el BM, esta porosidad se puede asociar al efecto Kirkendall.

El efecto Kirkendall fue descubierto por *Kirkendall et al* [Kirkendall 1947], durante la investigación de la interdifusión entre el latón y el Cu. A tal fin, una barra de latón - Cu-30Zn wt% - se utilizó como núcleo, con finos alambres de Mo a lo largo de su longitud, sobre el cual se electrodepositó Cu (Fig. 6.28). El Mo fue elegido como material del marcador debido a su insolubilidad en latón. El conjunto fue sometido a un tratamiento térmico a una temperatura de 785°C durante 56 días. Como resultado, se observó que los alambres de Mo se desplazaron dentro del núcleo de latón, al tiempo que los átomos de Zn del latón difundieron dentro del Cu.

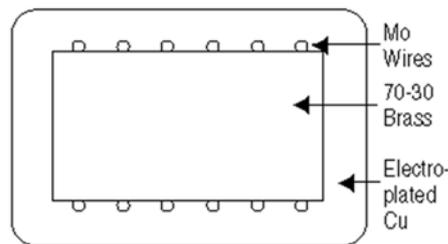


Fig. 6.28. Esquema del experimento de *Kirkendall et al* [Kirkendall 1947].

Para describir el fenómeno anteriormente descrito, consideremos el par de difusión formado por los metales A y B, con alambres marcadores en su interfaz (Fig. 6.29 (a)) [Reed-Hill 2009]. Luego de ser calentado a una temperatura y un tiempo suficientemente altos, si el flujo de átomos de A en B es igual al flujo de átomos de B en A, obtendríamos el mismo perfil de penetración para cada elemento, sin observarse movimiento alguno de la interfaz (Fig. 6.29 (b)). Por el contrario, consideremos el caso de que la interfaz se mueve, por ejemplo, dentro del metal A (Fig. 6.29 (c)). La única forma de explicar este fenómeno es que los átomos de A difunden más rápidamente en B que los átomos de B en A. Es decir, existe un flujo neto de masa a través de la interfaz - indicada por los marcadores.

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

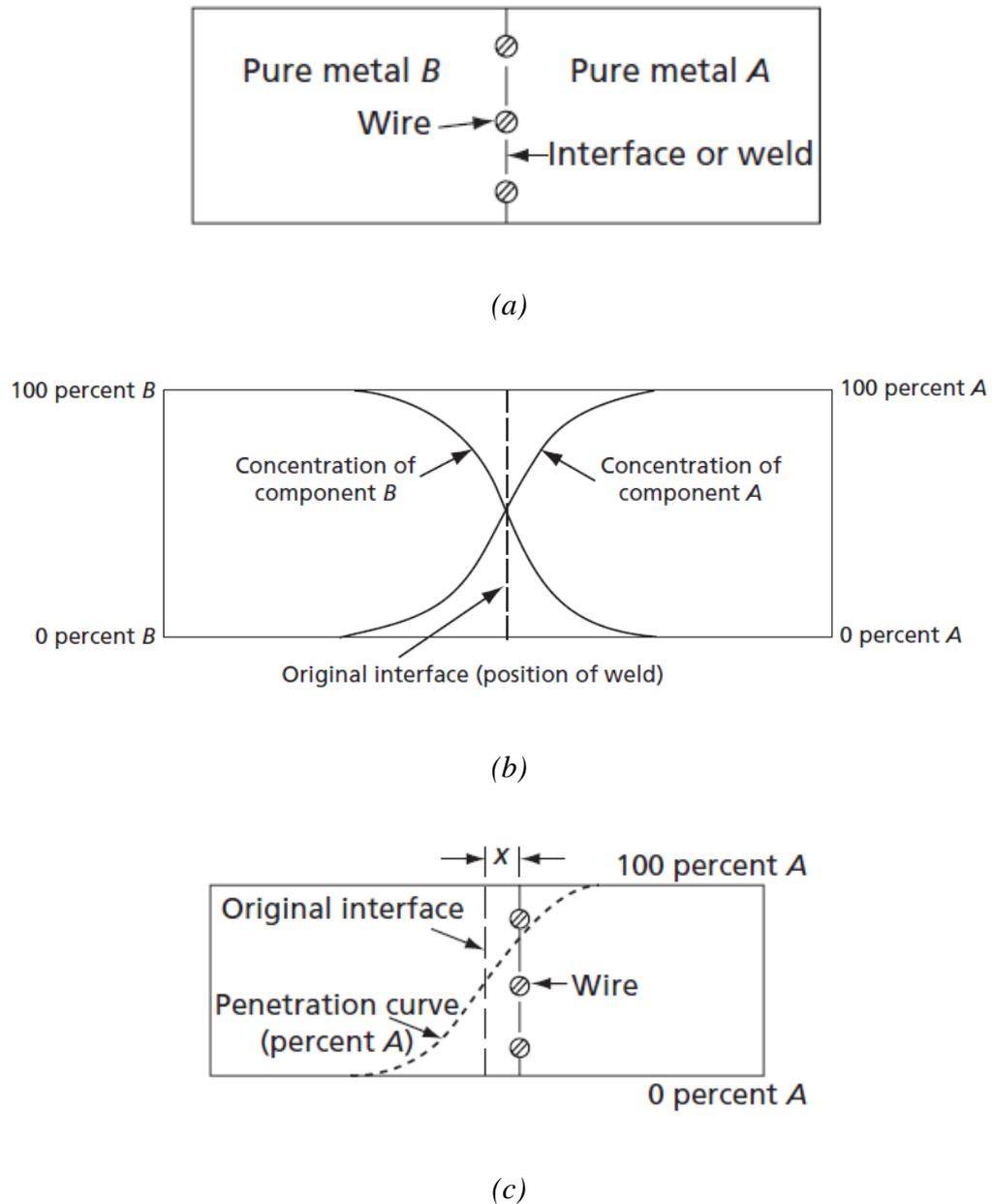


Fig. 6.29. Par de difusión formado por los metales A y B. (a) Ambos elementos difunden a la misma velocidad uno dentro del otro; (b) Perfiles de penetración de (a); El elemento A difunde más rápidamente que B - presencia del efecto Kirkendall. Se observa como la interfaz penetra una distancia x dentro del metal A. En línea de puntos se indica el perfil de composición de A.

Por otra parte, cada vez que un átomo realiza un salto, una vacante se mueve en la dirección opuesta. Por lo tanto, un flujo desigual entre los dos átomos resulta en un flujo equivalente de vacancias en la dirección opuesta al flujo neto de átomos. En estos casos, con

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

frecuencia se ha observado la presencia de poros, que se forman en la región desde la cual hay un flujo de masa.

Para ilustrar lo anteriormente descrito, en la Fig. 6.30 se puede observar la formación de porosidad por efecto Kirkendall para un par de difusión entre Ni (γ) y Ni-14.7Al-9.9Ti (γ'), el cual fue sometido a un tratamiento térmico de 100 hs a 1200°C [Matan 1998]. En este caso, como el Ti difunde más lentamente en γ que el Ni en γ' , se produce un flujo neto de masa de la fase γ a γ' , con el consiguiente movimiento de la interfaz, y un flujo de vacancias en dirección contraria, que produce la formación de poros.

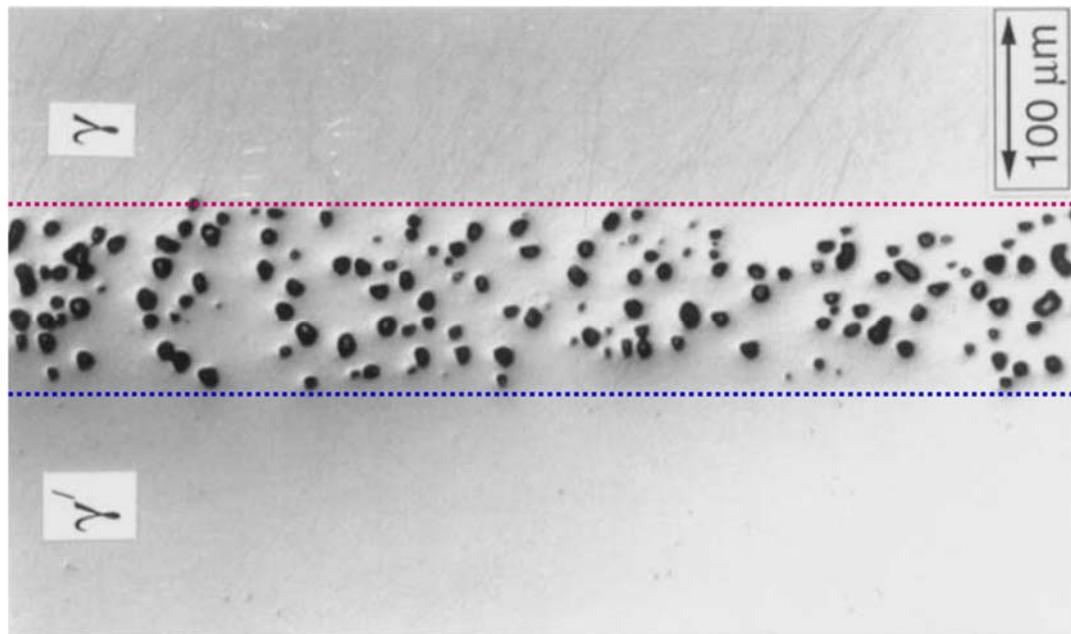


Fig. 6.30. Porosidad debida al efecto Kirkendall [Matan 1998]. En línea punteada roja se indica la posición inicial de la interfaz Ni (γ) / Ni-14.7Al-9.9Ti (γ'), mientras que en azul se indica la posición de la misma después de permanecer 100 hs a 1200°C.

Volviendo la juntura, y como se describió anteriormente, el sistema formado por el BM y el material de aporte durante el proceso TLPB puede ser simplificado al sistema binario Fe-Cu de la siguiente forma:

- Fase líquida transitoria: Inicialmente compuesta por Cu puro, y luego del rápido proceso de disolución, su composición se mantiene constante y coincidente con la de la *liquidus* a T_p

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

- BM: Lo aproximamos como inicialmente compuesto por Fe puro, y luego con una composición máxima en la interfaz sólido/líquido - la del *solidus*, decayendo rápidamente a medida que nos adentramos en el BM.

Por lo tanto, en la junta nos encontramos con una aleación con la composición del *solidus* o muy próxima a ella. Como resultado, se produce la difusión de Cu desde la junta hacia el BM, y de Fe desde el BM hacia la junta.

Pero es la presencia de porosidad en la junta la que nos está indicando que el Cu puede difundir más rápidamente desde esta hacia el BM. Por consiguiente, tenemos un flujo neto de masa desde la junta hacia el BM, y un flujo de vacancias en sentido contrario, dando lugar a la formación de porosidad.

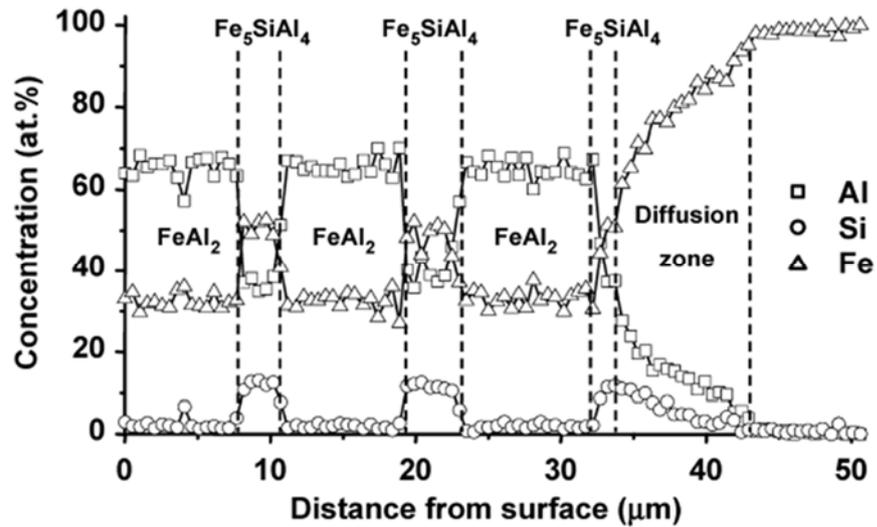
Un proceso muy similar fue reportado por *Fan et al* [Fan 2010] para un acero aluminizado. En este caso, el par de difusión se encuentra formado por:

- La capa de aluminizado, que proviene de un baño con la siguiente composición, en wt%: Al-10Si.
- El acero al carbono que se recubre con la anterior.

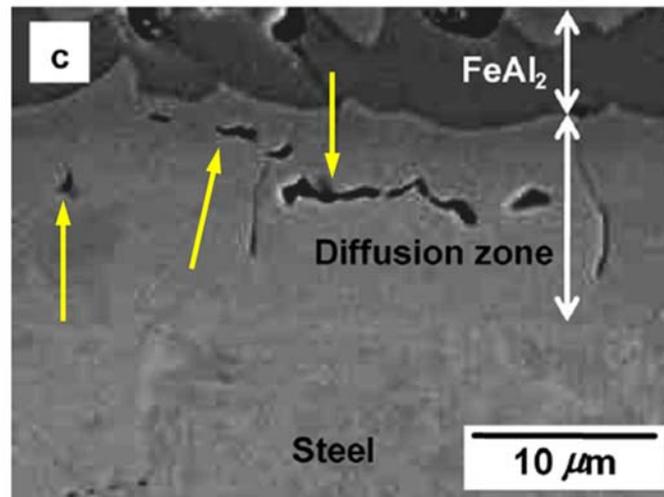
Una vez realizado el baño, el conjunto se calentó durante 8 min a 930°C, dando lugar a un proceso de interdifusión entre ambos. Como resultado se obtuvo el siguiente perfil de microestructuras, desde la superficie hacia el interior del acero (Fig. 6.31):

- La zona de reacción entre el baño y el acero. Esta consta de capas alternadas de los intermetálicos FeAl_2 y Fe_5SiAl_4 , cuyo espesor total alcanza $\sim 35\mu\text{m}$.
- La zona de difusión (*Diffusion Zone*). Esta zona está compuesta por el acero en el que difundieron tanto el Al como el Si, con un espesor de $\sim 10\mu\text{m}$.
- Finalmente, encontramos el acero sin ser alterado por el proceso de aluminizado.

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte



(a)



(b)

Fig. 6.31. Porosidad de Kirkendall en un acero aluminado [Fan 2010]. (a) Perfiles de composición de Al, Si y Fe en la capa de intermetálicos, la zona de difusión (Diffusion Zone) y el acero; (b) Imagen SEM de la zona de difusión. Con flechas amarillas se indican distintos poros.

La zona de difusión que se desarrolla en el proceso de aluminizado es equivalente a la junta en el proceso TLPB: esta se encuentra enriquecida en Al y Si - cuyas fuentes son las capas de intermetálicos ricos en estos elementos - que difunden más rápidamente hacia el acero que el Fe de este último hacia la zona de difusión, dando lugar a la porosidad asociada al efecto

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

Kirkendall. En nuestro caso, es la fase líquida transitoria la que enriquece en Cu a la junta, y desde esta el Cu difunde hacia el BM.

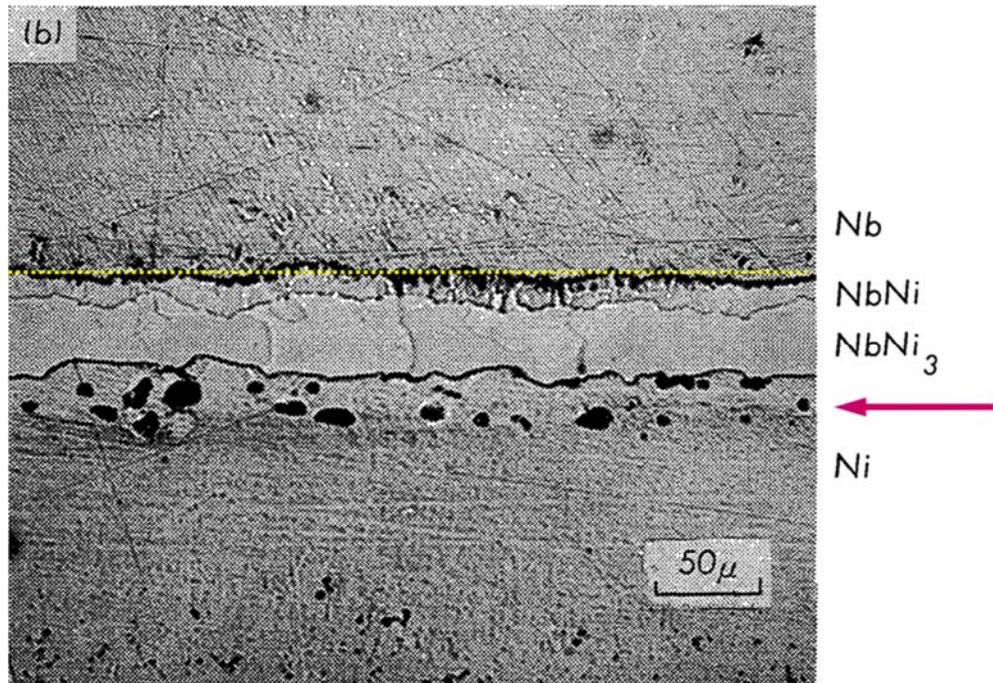
Sin embargo, esta porosidad sólo se observa en la Zona Exterior, es decir, la que no dista más de ~ 2.5 mm de la superficie externa. Como se indicó en el **Capítulo 3. Determinación de las variables de proceso para las uniones por el método TLPB**, esta es la zona donde se espera que la presión se encuentre por debajo de P , de 5 MPa, particularmente al alcanzar la superficie externa. Por lo tanto, tenemos indicios de que existe una relación entre la presión en la junta y la formación de poros.

La influencia de la presión sobre la porosidad inducida por el efecto Kirkendall ya fue reportado con anterioridad, destacándose los trabajos de Meyer [Meyer 1969] y Muramatsu *et al* [Muramatsu 1975].

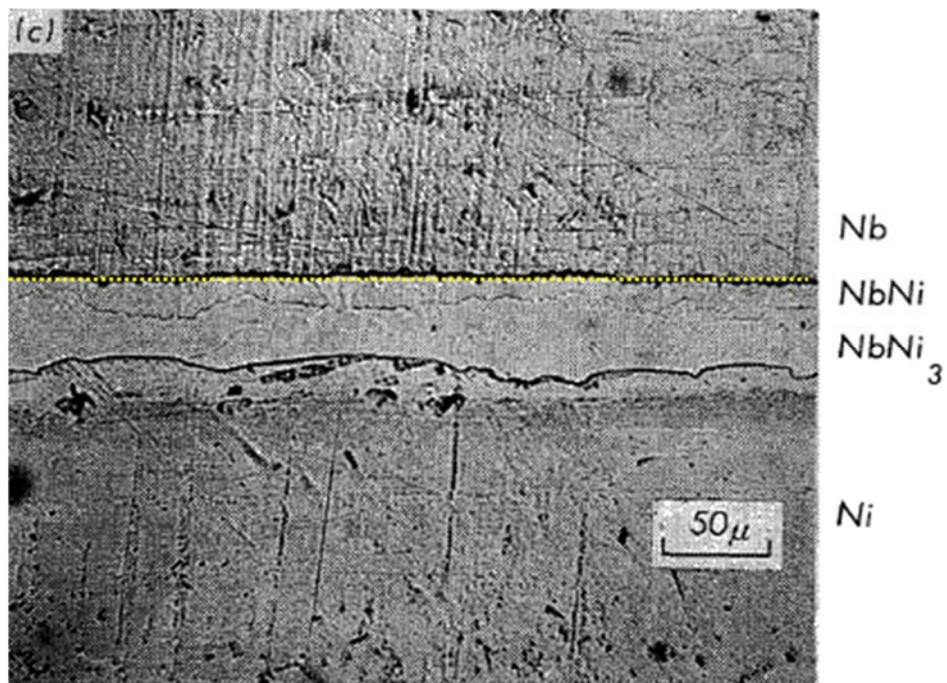
Meyer [Meyer 1969] estudió pares de difusión compuestos por las aleaciones Ag-34Au y Ag-50Au (at%), sometidos a distintas presiones hidrostáticas desde 10 a 800 MPa, al tiempo que se realizaba un tratamiento térmico de 24 hs a 950°C. A modo comparativo, se realizaron experiencias sobre pares sin aplicación de presión. Como resultado se obtuvo que en todos los pares donde se aplicó presión se observó el movimiento de la interfaz debido al efecto Kirkendall, pero sin la presencia de porosidad. Pero esta última si fue observada en las experiencias sin aplicación de presión. Por lo tanto se concluyó que la aplicación de presiones hidrostáticas - incluso tan bajas como 10 MPa - previenen la formación de porosidad.

Por otro lado, Muramatsu *et al* [Muramatsu 1975] estudiaron el par de difusión formado por Ni y Nb, recocido durante 190 hs a 1000°C. Como resultado obtuvieron que con el aumento de una presión uniaxial de 6 a 12 MPa se eliminó la formación de poros (Fig. 6.32). Este resultado está completamente alineado con el trabajo anterior, aun cuando difiere la forma en que se aplicó la presión.

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte



(a)



(b)

Fig. 6.32. Porosidad asociada al efecto Kirkendall en el sistema Ni-Nb [Muramatsu 1975]. Presión uniaxial aplicada: 6 MPa (a) y 12 MPa (b). La línea de trazos amarilla indica la posición de la interfaz, mientras que la flecha roja en (a) indica la posición de los poros.

Finalmente, tanto por la evidencia recolectada en este trabajo como por trabajos ya reportados, podemos concluir que en la junta tenemos la presencia del efecto Kirkendall, el cual se manifiesta a través de la porosidad asociada a dicho proceso en la Zona Exterior. A su vez, la ausencia de poros en la Zona Interior está ligada a las mayores presiones que se desarrollan en la misma, las cuales son capaces de eliminar la porosidad.

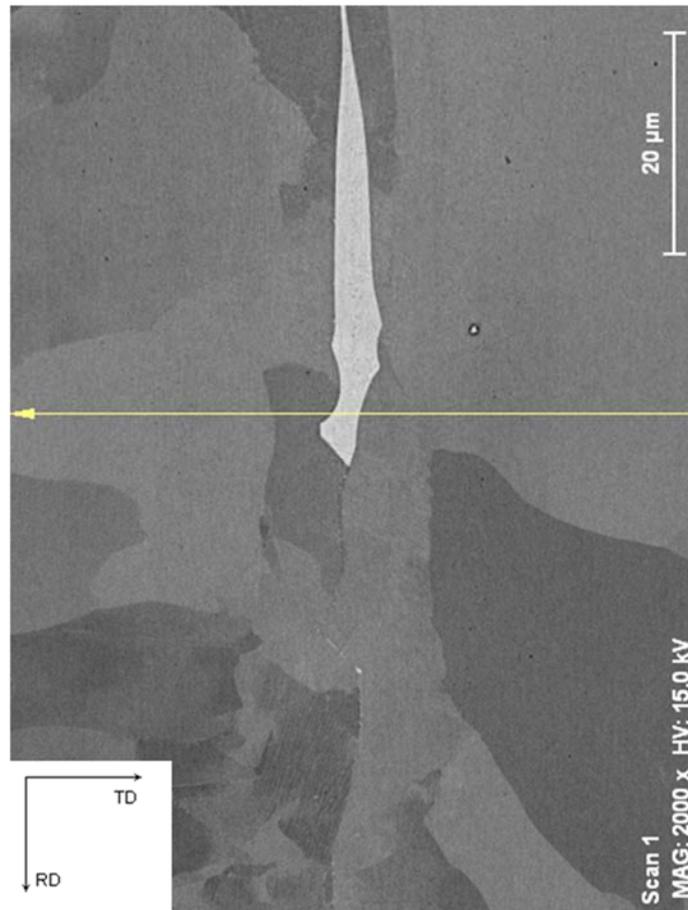
6.2.3 Epitaxialidad de la solidificación isotérmica

Como se puede ver claramente en las Fig. 6.11 y Fig. 6.13, varios granos de ferrita son compartidos tanto por la HAZ como por la junta. Esto es un indicio de epitaxialidad, es decir, que la fase líquida transitoria solidificó a partir de los granos preexistentes de la HAZ. Sin embargo, la posterior transformación de los granos austeníticos de la HAZ - en ferrita y perlita - impiden en muchos casos su correcta visualización. Y en caso que se logre encontrar granos de ferrita compartidos por la HAZ y la junta, su tamaño debe ser tal que nos asegure que se extienden más allá de esta última.

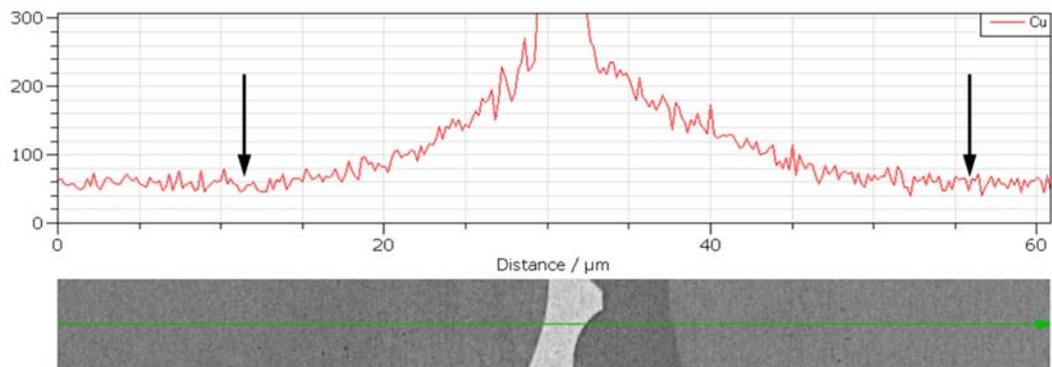
Por lo tanto, primero debemos determinar la extensión de la junta. A tal fin, en este caso en particular podemos medir extensión de la difusión del Cu, ya que es el único elemento presente en el material de aporte. Esta información se puede obtener de los perfiles de Cu realizados tanto por EDS como por EPMA. Luego, con la información obtenida por EBSD podemos determinar la presencia de granos de la junta que se extienden más allá de las zonas donde se alcanza a detectar la presencia de Cu.

Teniendo presente lo anterior, vamos a analizar una zona que fue caracterizada en forma conjunta tanto por EDS (Fig. 6.19) como por EBSD (Fig. 6.13). En la Fig. 6.33 se superponen ambos resultados. Como se puede observar en Fig. 6.33 (b) podemos determinar la extensión de la difusión del Cu, la cual se encuentra contenida dentro de dos granos de ferrita, indicados en color en la Fig. 6.33 (c). Por lo tanto, es una prueba contundente del crecimiento epitaxial de los granos de la HAZ dentro de la junta.

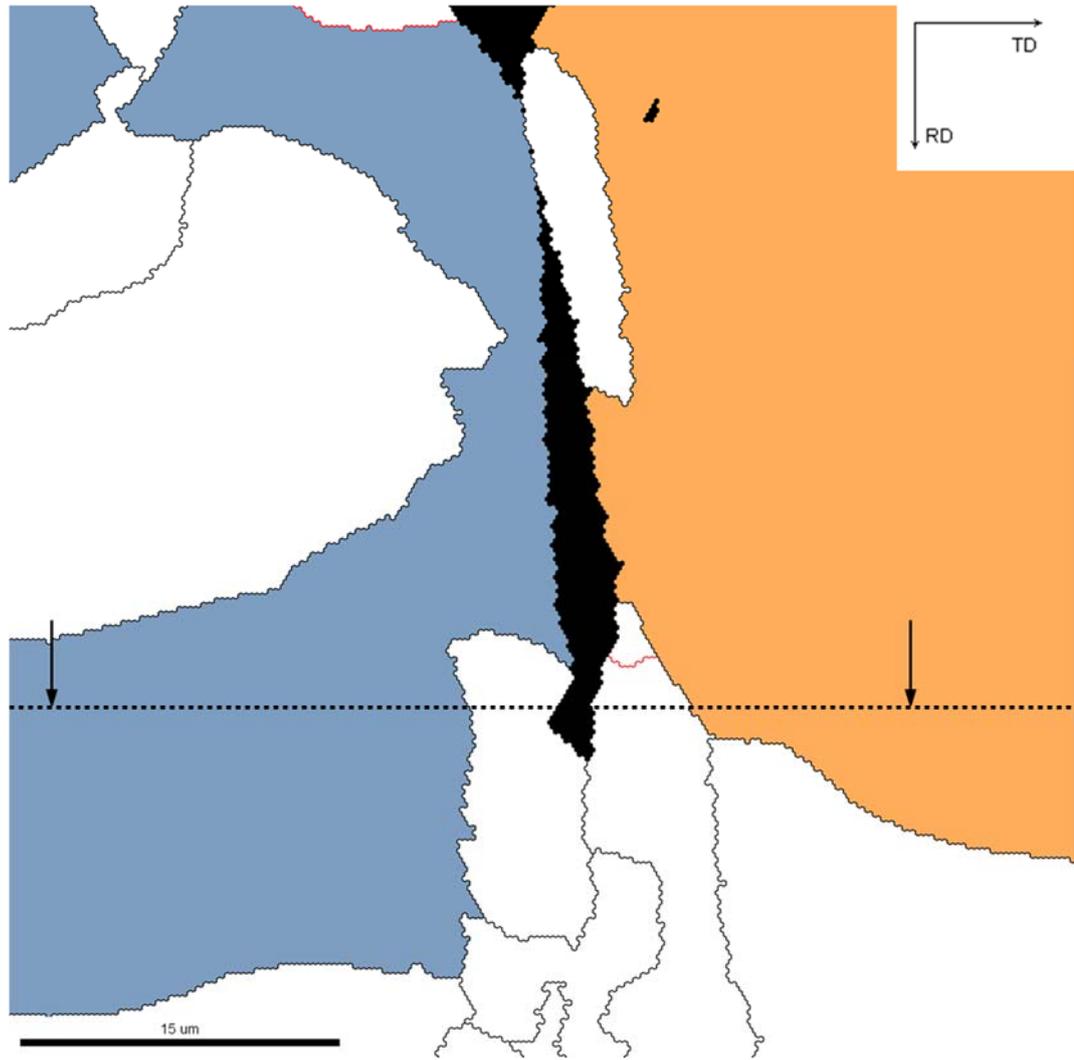
6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte



(a)



(b)



(c)

Fig. 6.33. Caracterización conjunta por EDS y EBSD de la junta. (a) Imagen SEM en modo BSE de la zona estudiada. Con una flecha amarilla se indica la posición y longitud del perfil medido de Cu; (b) Perfil indicado en (a) junto con un detalle de la zona donde se realizó la medición; (c) Mapa de bordes de granos. En color se indican los granos donde se extiende el perfil de Cu (en línea punteada). Con flechas negras se indican las posiciones a ambos lados del LSNI donde el Cu no alcanzó a difundir. En trazo negro se indican los HAGB ($\theta > 15^\circ$), mientras que en trazo rojo se indican los LAGB ($\theta \leq 15^\circ$) (Sílica Coloidal).

6.2.4 Caracterización de las propiedades mecánicas

6.2.4.1 Tubos unidos por el método TLPB

6.2.4.1.1 Ensayo de tracción

De este ensayo se obtuvo que las probetas fallaron de dos modos:

- a) En la HAZ, de forma dúctil (probetas Cu-2 y Cu-3). Por lo tanto, nos está indicando que la UTS de la junta es superior a la de la HAZ. La relación entre el promedio de las propiedades mecánicas medidas en ambas probetas y las del BM se indican a continuación:
 - UTS/UTS_{BM} (%): 98.6
 - e/e_{BM} (%): 75.9

Como podemos ver, la UTS es ligeramente inferior comparada con el BM. A su vez, e muestra una importante disminución. Sin embargo, ambos valores cumplen con la normativa.

Esta discrepancia se puede explicar por el crecimiento de grano experimentado en la HAZ, y la consiguiente degradación de sus propiedades mecánicas. Este fenómeno fue reportado anteriormente por otros investigadores, entre otros por *Nag et al* [Nag 2014].

- b) En la junta, de forma frágil (probeta Cu-1). La UTS en la junta es claramente inferior (UTS/UTS_{BM} : 85.2%), y el reducido valor de e se encuentra directamente asociado a la escasa deformación plástica que se observa en la sección de falla.

Este último modo de falla puede explicarse analizando la sección de falla de la Fig. 6.14.

Si bien la presencia de Fe produce un incremento en sus propiedades mecánicas, la UTS de las aleaciones Cu-Fe en estado de recocido - es decir, aquellas que no fueron endurecidas por deformación - se encuentran en el rango de 275-345 MPa [ASTM B465 - 11 2011]. Por lo tanto, la sección de la junta comprendida por el LSNI falla a la tracción antes que el resto de la misma, donde se completó el proceso TLPB.

Cuando se produce la falla del LSNI en la junta, se forma una entalla en esta última, generando un estado triaxial de tensiones que reduce significativamente la capacidad de la sección remanente de deformarse plásticamente [Liu 2005]. Finalmente, la sección remanente termina fallando por sobrecarga, en nuestro caso, de forma frágil.

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

Con todo lo anterior podemos concluir que la gran disparidad en el modo de falla de las probetas está asociado a la falta de robustez del proceso TLPB para el *set* de variables de proceso seleccionadas. Es decir, variaciones en el entorno del *set* seleccionado produce cambios significativos en las propiedades mecánicas de las uniones.

En lo que respecta al origen de esta problemática, este se encuentra directamente conectado con una excesiva presencia de LSNI. Entre las variables de proceso que se encuentran más relacionadas con este resultado, se encuentran:

- t insuficiente a T_P : Este hecho fue claramente demostrado anteriormente. Sin embargo, y como también se demostró, el proceso TLPB se completó en $\sim 50\%$. Sin embargo, el tiempo total de solidificación se estimó en ~ 26 min, el cual puede resultar improductivo, o incluso perjudicial para las propiedades mecánicas de la unión, principalmente en lo referente a un excesivo crecimiento del tamaño de grano en la HAZ.
- Preparación inapropiada de las superficies a unir: La fase líquida transitoria se ubica entre los valles y las crestas de ambas superficies. Por lo tanto, una excesiva rugosidad puede dar lugar a un volumen de líquido excesivo, que no puede ser compensado por la presión, cuyo principal efecto es la eyección de líquido fuera de la junta [Natsume 2003].

En el **Capítulo 3. Determinación de las variables de proceso para las uniones por el método TLPB**, se ensayaron barras de acero 1010, también dentro del mismo grupo de los aceros de bajo contenido de carbono como el BM utilizado, cuyas superficies a unir presentaban una rugosidad R_a : $1.6\ \mu\text{m}$, es decir, muy por debajo de la rugosidad presente en las superficies a unir de los tubos, que ascendió a R_a : $10.8\ \mu\text{m}$, tal como se indicó en el **Capítulo 2. Experimental**.

A pesar de esta importante optimización, al ensayar una de estas barras utilizando como material de aporte láminas de Cu y los mismos parámetros de proceso que los utilizados en las uniones de los tubos, también falló de forma frágil en la junta (Fig. 6.34).

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte



(a)



(b)

Fig. 6.34. Barras de acero AISI 1010 unidas utilizando láminas de Cu. La terminación superficial de las superficies a unir es claramente superior a la de los tubos, sin embargo las probetas fallan con la práctica ausencia de deformación plástica (a), y en la junta (b), donde podemos observar cómo se extiende el LSNI de forma predominante en la sección de falla.

Finalmente podemos concluir que para evitar que las probetas fallen en la junta en forma frágil, es necesario incrementar en forma sustancial t a T_p . Aun así, se alcanzó una UTS de al menos el 85% de la del BM.

6.2.4.1.2 Mediciones de dureza

De los valores medidos se concluye que, tanto la junta como la HAZ tienen al menos la misma dureza que el BM. Esto en principio es contradictorio ya que el BM fue el que experimentó la mayor UTS, por lo que le correspondería la mayor dureza teniendo en cuenta la conocida relación entre ambas [ASTM A 370].

Sin embargo, debemos tener en cuenta las siguientes consideraciones para cada zona:

- En la junta, nos encontramos que esta se encuentra enriquecida en Cu. Este elemento es estabilizador de la austenita, y por lo tanto favorece la formación de perlita en la junta [Liu 2012].
- En la HAZ, el enfriamiento es más rápido que en el BM. Esto se debe a que, si bien ambos se enfrían al aire, difieren notablemente en el volumen a enfriar en cada caso. En la HAZ, y por lo tanto en el proceso TLPB, el volumen a enfriar se limita a los extremos de los tubos a unir. Por el contrario, en el BM, el volumen a enfriar es justamente el tubo en toda su extensión. Teniendo esto presente, el aumento de la dureza se explica directamente con el aumento de la fracción de perlita y/o a la disminución del interespaciado de las lamelas de cementita en la perlita en los aceros al carbono, debido a un incremento en la velocidad de enfriamiento [Avner 1988].

6.3 Conclusiones

En las uniones de tubos de acero utilizando como material de aporte láminas de Cu, si bien se distingue un aumento de la fracción de perlita en la junta respecto de la HAZ, no se observa una transición abrupta entre su microestructura y la de la HAZ. También se puede observar la presencia de LSNI, con una fuerte preferencia para penetrar en los bordes de grano. La distribución del LSNI en la junta es de forma intermitente. Esto indica que el proceso no ha finalizado.

Al igual que las uniones utilizando cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte, la microestructura en la junta se presenta de dos formas: la Zona Exterior - que se extiende desde la superficie externa hasta una profundidad de aproximadamente 2.5 mm - se caracteriza por la presencia de porosidad, y la Zona Interior - que comprende todo el resto de la junta - donde dicho fenómeno no es observado. Contrariamente a lo esperado, cuando la junta intersecta la superficie interna, descargada al igual que la superficie externa, no se observa que ésta afecte el proceso TLPB.

Mediante un exhaustivo análisis de los perfiles de composición química realizados tanto por EDS como por EPMA, se pudo determinar que en el LSNI la composición era prácticamente coincidente con la del *liquidus* a T_P , para el sistema binario Fe-Cu, mientras que la composición en la junta adyacente al mismo se encontraba muy próxima a la del *solidus*, para el mismo sistema y para la misma temperatura. Por lo que la simplificación del sistema multifásico en estudio al sistema binario Fe-Cu se presenta como una opción viable para facilitar la modelización del proceso TLPB.

Se pudo demostrar como los modelos 1-D - que no pueden tener en cuenta la forma irregular del frente de solidificación - sobreestiman fuertemente el tiempo total de solidificación, si se ignoran los procesos que tienen lugar en los bordes de grano. En particular, la rápida difusión de los elementos aleantes por los bordes de grano con respecto a la difusión que tiene lugar en el volumen de los granos. Sin embargo, mediante la correcta formulación de un coeficiente de difusión efectivo, se pudo tener en cuenta la difusión tanto en el volumen como en el borde de grano. Como resultado se obtuvo que, si bien la solidificación de la fase líquida transitoria se completó en un porcentaje importante, el tiempo total necesario para completar el proceso TLPB es aproximadamente 4 veces mayor (~ 26 min) que el t utilizado, de 7 min.

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

Como se indicó anteriormente, en la Zona Exterior tenemos la presencia de porosidad, la cual se demostró que se debe al efecto Kirkendall. Este fenómeno se debe al par de difusión de soluciones sólidas metálicas formado por la junta - rica en Cu, y el BM - mayoritariamente Fe. Como el Cu puede difundir dentro del BM más rápidamente que el Fe de este último dentro de la junta, se genera un flujo de vacancias en este último sentido, provocando la porosidad en la junta.

A su vez, a medida que nos alejamos de la superficie externa, aumenta la presión en la junta, que va acompañada de una disminución en la porosidad. Este fenómeno ya fue reportado para presiones en el rango de las que se aplican en el proceso TLPB, indicando la alta sensibilidad de la porosidad debido al efecto Kirkendall con esta variable.

La epitaxialidad de la solidificación durante el proceso TLPB fue demostrada al poder encontrar granos provenientes de la HAZ que se extienden dentro de la junta. Esto último se pudo probar con un análisis en conjunto mediante EDS y EBSD: con el perfil de composición química del Cu se pudo medir la extensión de la junta, y mediante EBSD se pudo detectar los granos compartidos tanto por la HAZ como por la junta.

En lo que respecta a las propiedades mecánicas, se puede concluir que la gran disparidad en el modo de falla de las probetas está asociado a la falta de robustez del proceso TLPB para el *set* de variables de proceso seleccionadas. Es decir, variaciones en el entorno del *set* seleccionado produce cambios significativos en las propiedades mecánicas de las uniones.

Este fenómeno se debe a un t insuficiente a T_p . Sin embargo, el tiempo total de solidificación se estimó en ~ 26 min, el cual puede resultar improductivo, o incluso perjudicial para las propiedades mecánicas de la unión, principalmente en lo referente a un excesivo crecimiento del tamaño de grano en la HAZ. Aun así, se alcanzó una UTS de al menos el 85% de la del BM.

Finalmente, en lo que respecta a las mediciones de dureza, estas muestran que la junta alcanza, al menos, los valores del BM, y sus valores se encuentran de acuerdo a las microestructuras observadas.

6.4 Referencias

- [ASM 1991] ASM, *ASM METALS HANDBOOK VOLUME 3 Alloy Phase Diagrams*. ASM, 1991, p. 460. ISBN: 0871703777.
- [ASTM B465 - 11 2011] ASTM B465 - 11, “Standard Specification for Copper-Iron Alloy Plate, Sheet, Strip, and Rolled Bar”, no. Section 12. 2011. doi:10.1520/B0465-11.
- [ASTM E8 / E8M - 13a 2013] ASTM E8 / E8M - 13a, “Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials”, 2013. doi:10.1520/E0008_E0008M.
- [Crank 1979] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, 1979, p. 11. ISBN: 9780198534112.
- [Fan 2010] D. W. Fan, H. S. Kim, J.-K. Oh, K.-G. Chin y B. C. De Cooman, “Coating Degradation in Hot Press Forming”, *ISIJ Int.*, vol. 50, no. 4, pp. 561–568, 2010. doi:10.2355/isijinternational.50.561.
- [Kanaya 1972] K. Kanaya y S. Okayama, “Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, 1972.
- [Kirkendall 1947] E. O. Kirkendall y A. D. Smigelskas, “Zinc Diffusion in Alpha Brass”, *Trans. AIME*, vol. 171, pp. 130–142, 1947.
- [Liu 2005] A. Liu, *Mechanics and Mechanisms of Fracture: An Introduction*. ASTM International, 2005, p. 168. doi:10.1361/memf2005p169.
- [Liu 2012] Q. Liu, W. Liu y X. Xiong, “Correlation of Cu precipitation with austenite–ferrite transformation in a continuously cooled multicomponent steel: An atom probe tomography study”, *J. Mater. Res.*, vol. 27, no. 07, pp. 1060–1067, 2012. doi:10.1557/jmr.2012.54.
- [Di Luozzo 2007] N. Di Luozzo, M. Fontana y B. Arcondo, “Transient liquid phase bonding of steel using an Fe–B interlayer”, *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 11, pp. 4044–4050, 2007. doi:10.1007/s10853-006-0190-9.
- [MacDonald 1998] W. MacDonald y T. Eagar, “Isothermal solidification kinetics of diffusion brazing”, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 29, no. January, 1998.
- [Matan 1998] N. Matan, H. M. a. Winand, P. Carter, M. Karunaratne, P. D. Bogdanoff y R. C. Reed, “A coupled thermodynamic/kinetic model for diffusional processes in superalloys”, *Acta Mater.*, vol. 46, no. 13, pp. 4587–4600, 1998. doi:10.1016/S1359-6454(98)00142-6.
- [Meyer 1969] R. Meyer, “Pressure and vacancy-flow effects on the Kirkendall shift in silver-gold alloys”, *Phys. Rev.*, vol. 1741, no. 1966, 1969.
- [Muramatsu 1975] Y. Muramatsu, F. Roux y A. Vignes, “Influence de la Pression sur la Croissance des Couches des Composés Intermétalliques dans les Couples de Diffusion Niobium/Nickel”, *Trans. JIM*, 1975.

6. Uniones por TLPB utilizando tubos acero como metal base y láminas de Cu como material de aporte

- [Nag 2014] S. Nag, P. Sardar, A. Jain, A. Himanshu y D. K. Mondal, “Correlation between ferrite grain size, microstructure and tensile properties of 0.17wt% carbon steel with traces of microalloying elements”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 597, pp. 253–263, 2014. doi:10.1016/j.msea.2013.12.073.
- [Natsume 2003] Y. Natsume, K. Ohsasa, Y. Tayu, T. Momono y T. Narita, “Numerical Modeling of the Transient Liquid-phase Diffusion Bonding Process of Al Using Cu Filler Metal”, *ISIJ Int.*, vol. 43, no. 12, pp. 1976–1982, 2003. doi:10.2355/isijinternational.43.1976.
- [Padron 2004] T. Padron, T. I. Khan y M. J. Kabir, “Modelling the transient liquid phase bonding behaviour of a duplex stainless steel using copper interlayers”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 385, no. 1–2, pp. 220–228, 2004. doi:10.1016/j.msea.2004.06.034.
- [Reed-Hill 2009] R. Reed-Hill y R. Abbaschian, *Physical Metallurgy Principles*. Cengage Learning, 2009, p. 348. ISBN: 9780495438519.
- [Rothman 1968] S. J. Rothman, “The Diffusion of Copper in Iron”, *J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 11, p. 5041, 1968. doi:10.1063/1.1655922.
- [Tuah-Poku 1988] I. Tuah-Poku, M. Dollar y T. Massalski, “A study of the transient liquid phase bonding process applied to a Ag/Cu/Ag sandwich joint”, *Metall. Trans. A*, vol. 19, no. March, pp. 675–686, 1988.
- [Zhou 1995] Y. Zhou, W. Gale y T. North, “Modelling of transient liquid phase bonding”, *Int. Mater. Rev.*, vol. 40, no. 5, 1995.

Capítulo 7

Conclusiones Generales

El proceso de unión mediante una fase líquida transitoria (Transient Liquid Phase Bonding, TLPB) fue desarrollado por *Paulonis et al.*, quienes lo patentaron [Paulonis 1972] y publicaron [Paulonis 1974]. Este grupo de trabajo también fue responsable de la primera aplicación industrial de esta técnica, en la unión de superaleaciones base Ni para la industria aeronáutica. Sin embargo, los alentadores resultados obtenidos en las propiedades mecánicas de las uniones, tienen como contrapartida extensos ciclos térmicos para completar el proceso TLPB, que sólo son aceptables a nivel industrial en casos excepcionales.

Teniendo presentes las destacadas propiedades mecánicas obtenidas, varios grupos de investigadores se interesaron en este método. En particular, para los productos tubulares de acero al carbono, se destacan numerosas contribuciones (ej.: [Kishi 1999] [Hamada 2000] [Shimizu 2002]) donde se utilizan una variedad de tratamientos termomecánicos que permiten acortar el tiempo total del proceso TLPB. Sin embargo, la total ausencia de análisis de los fenómenos que tienen lugar en la junta debido al proceso TLPB, como de la discusión de los resultados obtenidos, reducen estos últimos a información que debe ser validada por el método científico.

Por lo tanto, el objetivo de esta tesis es la unión por el método TLPB de barras y tubos de acero al carbono, utilizando una variedad de materiales de aporte - cintas amorfas base Fe y láminas de Cu. En lo que respecta a las variables del proceso TLPB, es de particular interés minimizar el tiempo total consumido por el mismo, penalizando lo menos posible las propiedades mecánicas de la junta. A tal fin, se seleccionó un tiempo de permanencia a la temperatura de proceso T_P , t , comparable al tiempo necesario para alcanzar T_P . Una vez realizadas las uniones, una extensa caracterización microestructural, y mecánica, en conjunto con una extensa discusión de los resultados obtenidos nos permitió formular las conclusiones pertinentes.

Antes de comenzar a realizar las uniones es necesario determinar un *set* óptimo, es decir, un conjunto de variables adecuado para las uniones por el método TLPB, que tiene como condición necesaria que la resistencia a la tracción (Ultimate Tensile Strength, UTS) de la junta sea mayor que la del material base (Base Metal, BM). En nuestro caso en particular, el *set* óptimo se determinó utilizando barras de acero al carbono como BM y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte. Una vez obtenido dicho *set* - T_P : 1300°C, t : 7 min y una presión de P : 5 MPa, se analizó la robustez del mismo realizando uniones utilizando valores de T_P , t , y P en el entorno del *set* propuesto, y luego ensayando a tracción las probetas obtenidas de las barras unidas. Como resultado se obtuvo que la junta fue siempre más resistente que la HAZ, por lo

que la robustez del proceso para este *set* quedo demostrada. A raíz de ello, estas condiciones fueron aplicadas para las uniones de tubos de acero al carbono utilizando como material de aporte cintas amorfas de Fe-B-Si y Fe-B, y láminas de Cu.

Para la combinación de tubos de acero al carbono como BM y cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte, se destacan los siguientes resultados:

- En la junta de los tubos unidos se desarrolla una microestructura con un abrupto contraste respecto a la observada en la zona afectada por el calor (Heat Affected Zone, HAZ). Esta consta exclusivamente de granos de ferrita. Sin embargo, su microestructura se presenta de dos formas: la Zona Exterior - que se extiende desde la superficie externa y tiene una profundidad de aproximadamente 2.5 mm - se caracteriza por la presencia intermitente de inclusiones, tanto provenientes del proceso de aceración como asociados con un proceso de solidificación isotérmico incompleto, y la Zona Interior - que comprende todo el resto de la junta - donde el proceso de solidificación isotérmico se completó prácticamente en su totalidad.
- En lo que respecta a la caracterización de la junta, encontramos que, en gran medida, los granos de ferrita no son compartidos con los de la HAZ, y están separados por bordes de grano de alto ángulo (High Angle Grain Boundaries, HAGB). Este es el caso opuesto a la soldadura por arco eléctrico, donde claramente se visualiza como el líquido solidifica epitaxialmente de granos de la HAZ.
- Pero es gracias a los perfiles de Si y Mn, donde queda de manifiesto que la junta se encuentra enriquecida en Si y empobrecida en Mn, que podemos explicar la ausencia de perlita en dicha región. Esta *microsegregación* de Si y Mn producida por el método TLPB hace de la junta una región de alta Ar_3 respecto de la HAZ, produciendo una formación prematura de granos de ferrita proeutectoide en los bordes de grano de la austenita de la HAZ. Posteriormente, la austenita de la HAZ se transforma, formando estructuras ferríticas/perlíticas, que contrastan con la junta. Sin embargo, este fenómeno impide determinar si la mayoría de los granos de ferrita de la junta, separados por HAGB de la HAZ, solidificaron epitaxialmente de esta última.
- En los casos donde no se pudo completar la solidificación isotérmica, las mediciones, tanto por EDS como por EMPA, nos permitieron determinar hasta donde avanzó el frente sólido-líquido en el proceso TLPB. Este no es coincidente con la interfaz del líquido solidificado no isotérmicamente (LSNI). En una primera etapa, una vez comenzado el enfriamiento, el líquido continúa solidificando con la misma fase en que lo hacía durante la solidificación

isotérmica, para posteriormente solidificar formando una nueva fase, que la denominamos LSNI.

- Respecto de la caracterización del LSNI, en la fase metaestable Fe_{23}B_6 , que fue detectada mediante XRD de alta resolución y alta energía, las mediciones de composición química están en el rango de valores para los cuales se determinó la existencia de la misma. También es destacable la total segregación de Si por parte del líquido en su solidificación durante el enfriamiento. Primero, solidifica una solución sólida enriquecida en este elemento, para luego dar lugar a la solidificación de LSNI.
- En lo que respecta a las propiedades mecánicas, se puede concluir que, para probetas en donde toda la junta completó el proceso TLPB, los resultados son altamente satisfactorios. En los ensayos de resistencia a la tracción, la fractura se produjo en la HAZ, con una UTS prácticamente coincidente con la del BM. A su vez, en las mediciones de dureza tanto en la junta como en la HAZ los valores medidos están de acuerdo a las microestructuras observadas.

Utilizando cintas amorfas de Fe-B como material de aporte, se destacan los siguientes resultados:

- En la junta de los tubos unidos no es posible distinguir una transición entre su microestructura y la de la HAZ. Es más, sin la ayuda de las zonas donde el proceso TLPB no se completó y/o se realizó de manera defectuosa, que se encuentran en forma intermitente en toda la extensión de la junta, se hace prácticamente imposible ubicar la posición donde la fase líquida transitoria solidificó.
- La distribución de los defectos no tiene ninguna relación con su proximidad con la superficie externa e interna, ambas descargadas. Es decir, no se observa un aumento tanto en la cantidad como en el tamaño de los defectos. Esta situación se encuentra en contraposición a lo esperado, ya que en la intersección de la junta con las superficies descargadas, la presión es prácticamente nula. Sin embargo, no se observa que éstas afecten el proceso de solidificación isotérmico que, como ya fue reportado, es función de la presión.
- En la junta se encontró que, en gran medida, sus granos de ferrita son compartidos con los de la HAZ. Por lo tanto, y a pesar de la transformación austenítica durante el enfriamiento, se pudo visualizar cómo la fase líquida transitoria solidificó epitaxialmente de granos de la HAZ.

- En lo que respecta a las propiedades mecánicas, se destaca que la UTS de los tubos unidos es de al menos del 88% comparada con la del BM. Sin embargo, se observa que la falla se produce siempre en la junta. Pero si se reemplazan los tubos por barras, cuyas superficies a unir tienen una rugosidad claramente inferior a la de los tubos, la falla, al ser ensayadas a tracción, se produce fuera de la junta, alcanzando el 98% de la UTS del BM. Por lo tanto, la rugosidad superficial de las superficies a unir es una variable determinante cuando se utilizan cintas de Fe-B como material de aporte.

Finalmente, utilizando como material de aporte láminas de Cu para la unión de los tubos de acero, se destaca:

- Si bien se distingue un aumento de la fracción de perlita en la junta respecto de la HAZ, no se observa una transición abrupta entre su microestructura y la de la HAZ. También se puede observar la presencia de LSNI, con una fuerte preferencia para penetrar en los bordes de grano. La distribución del LSNI en la junta es de forma intermitente.
- Al igual que en las uniones utilizando cintas amorfas de Fe-B-Si como material de aporte, la microestructura en la junta se presenta de dos formas: la Zona Exterior - que se extiende desde la superficie externa hasta una profundidad de aproximadamente 2.5 mm - se caracteriza por la presencia de porosidad, y la Zona Interior - que comprende todo el resto de la junta - no evidencia dicho fenómeno. Contrariamente a lo esperado, cuando la junta intersecta la superficie interna, descargada al igual que la superficie externa, no se observa que ésta afecte el proceso TLPB.
- Mediante un exhaustivo análisis de los perfiles de composición química realizados tanto por EDS como por EPMA, se pudo determinar que, para el sistema binario Fe-Cu, la composición del LSNI era prácticamente coincidente con la del *liquidus* a T_P , mientras que la composición en la junta adyacente al mismo se encontraba muy próxima a la del *solidus*, para el mismo sistema y para la misma temperatura. Por lo que la simplificación del sistema multifásico en estudio al sistema binario Fe-Cu se presenta como una opción viable para facilitar la modelización del proceso TLPB. Lo anterior hizo posible la aplicación de modelos 1-D, en conjunto con la correcta formulación de un coeficiente de difusión efectivo, que tiene en cuenta la difusión tanto en el volumen como en el borde de grano. Como resultado se obtuvo que, si bien la solidificación de la fase líquida transitoria se completó en un porcentaje importante, el tiempo total necesario para completar el proceso TLPB es aproximadamente 4 veces mayor (~ 26 min) que el t utilizado, de 7 min.

- Como se indicó anteriormente, en la Zona Exterior tenemos la presencia de porosidad, la cual se demostró que se debe al efecto Kirkendall. Este fenómeno se debe al par de difusión de soluciones sólidas metálicas formado por la junta - rica en Cu, y el BM - mayoritariamente Fe. Como el Cu puede difundir dentro del BM más rápidamente que el Fe de este último dentro de la junta, se genera un flujo de vacancias en esta última dirección, provocando la porosidad en la junta. A su vez, a medida que nos alejamos de la superficie externa, aumenta la presión en la junta, que va acompañada de una disminución en la porosidad. Este fenómeno ya fue reportado para presiones en el rango de las que se aplican en el proceso TLPB, indicando la alta sensibilidad de la porosidad debido al efecto Kirkendall con esta variable.
- La epitaxialidad de la solidificación durante el proceso TLPB fue demostrada al poder encontrar granos provenientes de la HAZ que se extienden dentro de la junta.
- En lo que respecta a las propiedades mecánicas, se puede concluir que la gran disparidad en el modo de falla de las probetas está asociado a la falta de robustez del proceso TLPB para el *set* de variables de proceso seleccionadas. Es decir, variaciones en el entorno del *set* seleccionado produce cambios significativos en las propiedades mecánicas de las uniones.
- Este fenómeno se debe a un tiempo t insuficiente a T_P . Sin embargo, el tiempo total de solidificación se estimó en ~ 26 min, el cual puede resultar improductivo, o incluso perjudicial para las propiedades mecánicas de la unión, principalmente en lo referente a un excesivo crecimiento del tamaño de grano en la HAZ. Aun así, se alcanzó una UTS de al menos el 85% de la del BM.

Résumé de la thèse en français

Avant-propos

Le présent résumé reprend les idées essentielles développées dans le manuscrit écrit en espagnol (ME). Les chapitres 1- 7 sont résumés intégralement en préservant au mieux leurs structures. En particulier la notation des figures et les acronymes sont les mêmes que dans le ME. Les figures ne sont pas reprises et doivent être consultées dans le ME.

Chapitre 1

Introduction

Le procédé de jonction à travers une phase liquide (Transient Liquid Phase Bonding, TLPB) a été breveté [Paulonis 1972] et publié [Paulonis 1974] par *Paulonis et al* (Fig. 1.1).

Ce procédé utilise comme matériau d'apport des rubans (épaisseurs comprises entre 10 et 100 μm) de composition adaptée, de façon à ce que leurs points de fusion soient inférieurs à celui du métal de base (Base Metal, BM). Ces rubans se placent entre les pièces à joindre et pour tenir l'ensemble, on applique une petite pression en dessous de 0.1 MPa.

Fig. 1.1. Schéma du procédé TLPB réalisé par Paulonis et al [Paulonis 1974].

L'ensemble est ensuite chauffé sous vide ou sous atmosphère inerte jusqu'à la température du procédé T_P , comprise entre 1100 et 1200°C. Cette température est caractérisée comme étant supérieure au point de fusion du matériau d'apport, mais inférieure à celle du BM. Par conséquent, une fois que T_P est atteinte seule la fusion du matériau d'apport se produit, ayant pour résultat un bain liquide délimité par les surfaces des deux pièces à joindre. Pendant que l'ensemble est maintenu à T_P , il se produit une interdiffusion rapide des éléments d'alliage du BM et du bain liquide, avec une variation de composition. En conséquence, il se produit une augmentation du point de fusion du liquide. Lorsque celui-ci atteint T_P , commence le processus de solidification isotherme. Si le temps de séjour à T_P , t , est suffisant pour achever la solidification isotherme, la phase liquide est éliminée, ce qui entraîne la jonction entre les deux pièces.

Ces chercheurs ont utilisé en particulier des feuilles de 76 μm d'épaisseur (Ni-15Cr-15Co-5Mo-2.5B, en wt%) comme matériau d'apport et des superalliages base Ni comme BM. On distingue le cas où ils ont utilisé comme BM le superalliage Inco 713c (Ni-14Cr-6Al-1Ti-4.5Mo-2.0Cb, en wt%). Bien qu'ayant complété le procédé de solidification isothermique - pour une T_P 1090°C et un t de 24h - on observe une claire transition microstructurale entre la jonction et le BM (Fig. 1.7 (a)). Cependant, dans les essais de traction à haute température (Fig. 1.7 (b)) la jonction atteint une résistance à la traction (Ultimate Tensile Strength, UTS) très proche à celle du BM.

Fig. 1.7. *Jonctions TLPB réalisées par Paulonis et al [Paulonis 1974] le BM est Inco 713c. (a) OM de la jonction; (b) Essais de traction à haute température: 650°C, 760°C et 870°C.*

Pour ce BM et ces conditions le procédé TLPB trouve sa première application industrielle: le regroupement d'aubes de l'étape basse pression d'une turbine (turboréacteur double flux Pratt & Whitney JT9D).

Du fait des très bonnes propriétés mécaniques obtenues, plusieurs groupes de chercheurs se sont intéressés au procédé. On distingue le brevet USPTO 6,378,760 en 2002 obtenu par Shimizu et al [Shimizu 2002]. Le dispositif de maintien et de chauffage des tubes (Fig. 1.13) utilise une fréquence du four à induction de 3 kHz.

Fig. 1.13. *Schéma du dispositif utilisé pour des jonctions TLPB de tubes par Shimizu et al [Shimizu 2002].*

Le BM est un tube d'acier au carbone et le matériau d'apport un ruban amorphe AWS BNi-3 (Ni-3.1B-4.5Si, en wt%) avec une épaisseur de 50 μm et un point de fusion de 1050°C.

Les jonctions se font à une T_P de 1300°C pendant un temps t de 1 min, sous une atmosphère d'Ar et une pression P de 3 MPa constante. Dans les essais de traction la rupture se produit loin de la jonction dans le BM.

Si bien les propriétés mécaniques désirées sont obtenues les auteurs n'apportent pas de résultats concernant l'évolution de l'acier à la jonction: aucune caractérisation de la microstructure (dans la jonction, la HAZ et le BM) n'est décrite ce qui empêche une analyse du lien entre la microstructure et les propriétés mécaniques.

En conséquence, l'objectif de ce travail est la jonction par le procédé TLPB de barres et tubes d'acier au carbone, en utilisant des matériaux d'apport - rubans amorphes base Fe et feuilles de Cu. Une fois les jonctions réalisées, une large caractérisation de la microstructure nous a permis de mieux connaître les mécanismes qui ont lieu lors de la jonction avec le procédé TLPB. Un essai mécanique des jonctions nous permet de faire le lien entre les microstructures observées et les propriétés mécaniques obtenues.

Chapitre 2

Expérimental

2.1 Métal de base

Le BM sélectionné pour la réalisation des jonctions par TLPB est un acier au carbone car c'est un matériau très utilisé pour les applications industrielles. De plus on dispose de références précises de sa microstructure car largement étudié et publié (eg.: [Avner 1973], [Reed-Hill 2009], etc.) ce qui rend facile l'identification de n'importe quel changement de microstructure produit par le procédé TLPB.

Deux produits sont utilisés:

- Barres laminées à chaud ASTM A29 [ASTM A29 / A29M - 12e1 2012] Grade 1010 (C 0.08 - 0.13, Mn 0.30 - 0.60, P_{MAX} 0.040, S_{MAX} 0.050, en wt%), diamètre de 25 mm.
- Tubes sans soudure laminés à chaud EN 10297-1 [DIN EN 10297-1 2003] Grade E235 (C_{MAX} 0.17, Mn_{MAX} 1.2, P_{MAX} 0.030, S_{MAX} 0.035, en wt%), diamètre externe de 73 mm et épaisseur de 9.5 mm.

La principale différence des deux BM est la géométrie.

2.2 Matériau d'apport

Les suivants matériaux sont utilisés:

- Rubans amorphes du système Fe-B-Si Metgles® 2605 SA1 (Fe-3B-5Si, en wt% - Fe₇₈B₁₃Si₈, en at%), épaisseur de 25 µm et largeur de 50 mm.
- Rubans amorphes du système Fe-B, de composition eutectique (Fe₈₃B₁₇, at%), épaisseur 22 µm et largeur de 10 mm (pourvues par le Dr. Peter Svec - Institute of Physics - Slovak Academy of Sciences).
- Feuilles de Cu pur - Alfa Aesar® 99.973 wt% de Cu, épaisseur de 25 µm et taille de 300 x 150 mm.

Les rubans de Fe-B-Si et de Fe-B présentent l'avantage d'être base Fe, en accord avec le BM. Si bien les rubans de Fe-B sont plus riches en Fe, ils ne sont pas un produit commercial, ce qui exclut son application industrielle. Le matériau d'apport sous forme de rubans de Fe-B-Si est donc la référence de ce travail et en conséquence celui qu'on a utilisé pour déterminer les variables optimales du procédé TLPB.

Parallèlement, des feuilles de Cu ont été utilisées au vu des résultats encourageants de *Padron et al* [Padron 2004] et de sa grande disponibilité tant en épaisseur comme en taille. En particulier ce dernier point fait que la taille des pièces à joindre ne représente aucune limitation lorsque le Cu est le matériau d'apport. Ceci est d'une grande importance en vue des applications industrielles.

2.3 Dispositif pour réaliser les jonctions TLPB

La conception et la construction du dispositif (Fig. 2.33) ont été réalisées.

Fig. 2.33. Dispositif pour réaliser des jonctions par TLPB. Sont indiqués ses principaux composants. Les BM montés sont des tubes d'acier.

Le dispositif est construit à partir d'un cadre, sur lequel on a monté les accessoires:

- Bloc en V: Il est pourvu d'attaches qui permettent le maintien du BM (Fig. 2.34 (a)) pour les tubes. Un bloc est fixé au cadre, tandis que l'autre est fixé au charriot d'un guide rectiligne solidaire du cadre (Fig. 2.34 (b)). Le guide rectiligne permet au bloc en V mobile de se déplacer dans la direction des axes des barres et des tubes. Il permet ainsi de maintenir les barres et les tubes avec leurs axes correctement alignés et en même temps d'accompagner le rétrécissement dû à la pression appliquée.

Fig. 2.34. Bloc en V fixe, avec ses attaches pour le maintien de tubes (a), et guide rectiligne utilisés pour fixer le bloc en V mobile (b).

- Appui fixe: sur cet élément solidaire du cadre, on appuie l'extrémité de la pièce opposée à celle qui doit être unie du BM qui est maintenu dans le bloc en V fixe.
- Appui mobile: Solidaire à la tige du cylindre pneumatique, il transmet la force de compression sur l'extrémité opposée à celle qui doit être unie du BM maintenu dans le bloc en V mobile.
- Spire: Connecté à un four à induction GH Electrotermia Modèle 12 PM (puissance maximum 12 kW) rang de fréquence 15 à 35 kHz. Le BM étant métallique, le chauffage par

induction permet un chauffage sélectif de la jonction en concentrant la puissance sur celle-ci et permet également de réduire l'étendue de la HAZ [Rudnev 2002].

La protection contre l'oxydation des jonctions est faite par une atmosphère réductrice. L'atmosphère de protection oxydara l'O₂ présent dans l'air qui n'est pas entièrement déplacé d'où une protection des pièces à joindre. On a utilisé un mélange 90% Ar - 10% H₂.

2.3.1 Détails particuliers du dispositif pour les jonctions de barres

Pour contenir l'atmosphère de protection, un tube de Pyrex®, de diamètre externe de 38 mm et un épaisseur de 3 mm, est placé entre les barres à unir et la spire (Fig. 2.36). On distingue dans la figure:

- Le tube d'injection de Ar + H₂.
- Le thermocouple type K dont l'extrémité est en contact avec les surfaces à unir des barres.

L'extrémité des tubes est fermée par une couverture de fibre céramique d'alumine.

Fig. 2.36. Jonction de barres en utilisant le dispositif réalisé. (a) Détails de tous les éléments utilisés; (b) Image obtenue pendant le procédé d'union par TLPB.

2.3.2 Détails du dispositif pour les jonctions de tubes

Pour les jonctions des tubes l'atmosphère réductrice est contenue par une carcasse construite avec des tôles d'aluminium qui en plus réduit au minimum les courants électriques induits en dehors des pièces à joindre du fait que l'Al est paramagnétique. La carcasse contient les tubes à unir comme les éléments de maintien (Fig. 2.37).

Fig. 2.37. Union de tubes en utilisant le dispositif développé. (a) Détail de la carcasse d'aluminium utilisée pour contenir l'atmosphère protectrice; (b) Image obtenue pendant le chauffage des tubes. La carcasse est enlevée pour montrer les détails du dispositif. On distingue clairement la réduction de l'entrefer.

Pour les mesures de la température on a utilisé un pyromètre Micro-Epsilon CTLM-2HSF300-C3 qui permet des mesures dans le rang 385 à 1600°C.

2.3.3 Le métal base et la préparation des surfaces à unir

Les pièces à joindre (barres et tubes) ont des tronçons de 300 mm de longueur et les surfaces à unir sont perpendiculaires à l'axe des mêmes (voir Fig. 2.38).

Fig. 2.38. Schéma des BM. Dimensions et sections transversales des barres et des tubes à unir.

Les barres et les tubes ont été utilisés tels que livrés, à l'exception des surfaces à unir, qui s'obtiennent à travers les suivantes opérations d'usinage:

- Barres: usinées dans un tour à control numérique, on obtient une rugosité R_a de 1.6 μm .
- Tubes: usinés dans un tour à commande manuelle, on obtient une rugosité R_a de 10.8 μm .

2.3.4 Préparation des échantillons pour les caractérisations de leurs microstructures

On réalise un polissage mécanique suivant les étapes: obtention d'une surface plane par polissage à l'eau granulométrie P100; Polissage à l'eau granulométrie P220 et P400; Polissage papier SiC granulométrie P600, P1200, P2000 et P4000; Polissage avec feutre et suspension de diamant de 6 μm et 1 μm ; Polissage avec feutre et suspension d'alumine de 0.3 μm et 0.05 μm .

La préparation finale de chaque échantillon est déterminée par la technique de caractérisation, avec:

- pour EDS et WDS les échantillons peuvent être caractérisés après l'étape de polissage mécanique.
- pour le SEM - en particulier en mode SE, après le polissage mécanique on attaque la surface avec du Nital a 2% - 2 mL de HNO_3 dans 100 ml d'éthanol ou méthanol [ASTM E407 - 07e1 2007].
- pour l'EBSD une opération additionnelle de polissage mécanique est réalisée avec feutre et suspension de silice colloïdale de 0.05 μm .

2.3.5 Préparation de l'échantillon pour la caractérisation par XRD

C'est le seul cas où la séquence de polissage mécanique a été modifiée car on veut simplement réduire l'épaisseur de l'échantillon à $\sim 25 \mu\text{m}$ afin de travailler en XRD par transmission. Les étapes du polissage mécanique sont: obtention d'une surface plane par polissage à l'eau granulométrie P100; Polissage à l'eau granulométrie P220 et P400; Polissage papier SiC granulométrie P600 jusqu'à $\sim 500 \mu\text{m}$; polissage avec papier SiC granulométrie P1200 jusqu'à $\sim 25 \mu\text{m}$.

2.3.6 Obtention d'éprouvettes pour les essais de traction

A partir des barres unies de 25 mm de diamètre on extrait par mécanisation des éprouvettes de section circulaire de 12.5 mm de diamètre dans la section calibrée d'après la norme ASTM E8M [ASTM E8 / E8M - 13a 2013] avec les extrémités suivant la variante *Specimen 5* (Fig. 2.42 (a)).

Pour les éprouvettes des tubes unis on extrait par mécanisation d'abord une pré-éprouvette du noyau du tube (Fig. 2.42 (b)) pour ensuite obtenir des éprouvettes planes d'après la norme ASTM E8M [ASTM E8 / E8M - 13a 2013] avec une largeur de 12.5 mm dans la section calibrée (Fig. 2.42 (c)).

La longueur calibrée est dans les deux cas de 50 mm.

Fig. 2.42. Schéma des éprouvettes pour les essais de traction. (a) éprouvette de section circulaire pour les essais des barres unies; (b) Pré-éprouvette obtenue à partir des tubes; (c) éprouvette plane pour essai des tubes unis.

Chapitre 3

Détermination des variables du procédé d'union par la méthode TLPB

3.1 Introduction

Nous présentons l'ensemble des variables du procédé TLPB où l'on obtient les meilleurs résultats et qui sera appelé *set*. On testera sa solidité c'est à dire les modifications des résultats lors d'un écart aux variables optimum du *set*.

3.1.1 Principales variables du procédé TLPB

Le *set* est composé par T_P , t et P et on utilise comme:

- BM des barres laminées
- Matériau d'apport des rubans amorphes du système Fe-B-Si

Les variables de départ ont été fixées par référence à *Di Luozzo et al* [Di Luozzo 2008] en adaptant à ce travail de la façon suivante:

- T_P a été augmentée à 1300°C, aidant la diffusion du Si dans le Fe, très inférieure à celle du B
- t est inchangé - 420 s – il est comparable au temps pour atteindre T_P et reste raisonnable pour une application industrielle.
- P a été augmentée à 5 MPa. Ceci diminue le temps total nécessaire pour finir la solidification isothermique [Di Luozzo 2008].

3.1.2 Analyse du *set* proposé

Le procédé TLPB pour le *set* a été appliqué pour réaliser la jonction par TPLB en vue de savoir:

- Le degré d'avancement de la solidification de la phase liquide transitoire

- La position de la rupture lors des essais de traction. En général les normes de jonction par soudure par arc électrique imposent que celle-ci est lieu en dehors de la soudure (par ex. API Standard 1104 [API STANDARD 1104 2013])

Le cycle thermique (température vs. temps) appliqué à la jonction est représenté Fig. 3.2.

Fig. 3.2. Cycle thermique de la jonction. La flèche rouge indique que T_P 1300°C est atteinte. La flèche verte indique le moment où on éteint le four après 420 s à T_P .

On vérifie par SEM (Fig. 3.4) que la solidification isothermique a été menée à terme avec le *set* choisit.

Fig. 3.4. Image SEM en mode SE de la jonction pour le set choisi (Nital 2%).

L'essai de traction montre que la rupture se produit en dehors de la jonction en forme ductile (Fig. 3.5). La jonction a une UTS plus grande que le reste.

Fig. 3.5. Eprouvette obtenue des barres unies avec le set choisi, après essai de traction. La fracture ductile se fait en dehors de la jonction (indiquée par la ligne de points blancs).

3.1.3 Solidité du *set*

Les 12 combinaisons suivantes ont été testées:

- T_P : 1250°C et 1300°C
- t : 300 s (5 min), 420 s (7 min) et 660 s (11 min)
- P : 4 MPa et 5 MPa

Ce choix est justifié car avec T_P : 1250°C, P : 4 MPa, et t : 420 s, on complète la solidification isothermique pour des jonctions de tubes obtenus par tréfilage d'acier au carbone en utilisant des rubans de Fe-B comme matériau d'apport [Di Luozzo 2008].

Pour t deux valeurs additionnelles sont considérées:

- t 300 s en vue de réduire le temps du procédé TLPB.
- t 660 s l'objectif est de finir la solidification isothermique (quelques reste de LSNI sont visibles pour le *set* (7min)). Les 11 minutes correspondent au temps de refroidissement.

Les variables du procédé et le numéro d'éprouvette correspondante pour les 12 jonctions sont indiqués Table 3-2.

*Table 3-2. Variables du procédé - T_P , t et P – pour chacune des jonctions réalisées pour étudier la solidité du *set* - T_P : 1300°C, t : 7 min, et P : 5 MPa (Éprouvette 5).*

La rupture se produit toujours dans la HAZ en dehors de la jonction et en forme ductile comme celle de la Fig. 3.5. Ceci démontre la solidité du *set*.

3.1.4 Jonctions avec différents matériaux d'apport

3.1.4.1 Jonctions avec rubans de Fe-B

On a utilisé des barres et des rubans amorphes du système Fe-B comme matériau d'apport et le *set* choisit: T_P : 1300°C, t : 420 s (7 min) et P : 5 Mpa.

La rupture se fait loin de la jonction dans la HAZ en forme ductile (Fig. 3.8).

Fig. 3.8. Éprouvette obtenue des barres unies avec des rubans de Fe-B et le set choisi, après les essais de traction. On distingue une fracture ductile hors de la jonction qui est indiquée par la ligne de points blancs.

On peut conclure que la jonction a une UTS supérieure à celle de la HAZ. Cependant, cet essai ne nous donne aucune information sur la finalisation de la solidification de la région liquide thème qui sera abordé au **Chapitre 5**.

3.1.4.2 Jonctions avec feuilles de Cu

On a utilisé des barres et des feuilles de Cu et le *set* choisi.

La rupture de l'éprouvette s'est produite à la jonction en forme fragile (Fig. 3.9) (pas de déformation plastique dans la section de rupture). Dans la section de rupture on retrouve une phase de couleur cuivre. Il s'agit certainement de LSNI au vu que le matériau d'apport est du Cu pur et indique que la solidification isothermique a été incomplète. Ceci est discuté au **Chapitre 6**.

Fig. 3.9. Barres unies avec des feuilles de Cu. Les éprouvettes ont une rupture à la jonction sans déformation plastique (a), et dans la section de rupture - c'est à dire à la jonction (b), on observe une phase couleur Cu, probablement du LSNI.

Chapitre 4

Unions par TLPB de tubes d'acier avec des rubans Fe-B-Si comme matériau d'apport

Les paramètres du procédé TLPB utilisés pour réaliser les unions sont ceux du set défini au *Chapitre 3*.

4.1 Caractérisation de la microstructure

Les unions de tubes d'acier au carbone avec des rubans amorphes du système Fe-Si-B comme matériau d'apport ont la particularité que la jonction peut facilement être observée par OM ou SEM du fait du contraste entre sa microstructure et celle de la HAZ (voir Fig. 4.1).

Fig. 4.1. Microstructure de la jonction et de la HAZ obtenue par SEM. La jonction est délimitée par les lignes de trait (Nital 2%).

Pour décrire la microstructure de la jonction on définit trois directions caractéristiques de l'échantillon, issues des caractérisations par EBSD, tel que montré dans la Fig. 4.3.

Fig. 4.3. Définition des axes ND, RD et TD.

4.1.1 Caractérisation de la microstructure du BM

Le BM a une microstructure ferritique/perlitique dans laquelle on voit (Fig. 4.4) un phénomène de *banding* [Krauss 2002] typique des acier au carbone laminés à chaud. Ceci est en accord avec les spécificités du tube, de degré d'acier non allié E235 d'après la norme EN 10297-1 "Tubes d'acier sans couture pour usage mécaniques et d'ingénierie en général" [DIN EN 10297-1 2003].

Fig. 4.4. Microstructure du BM. Image SEM en mode SE. (a) On montre la ferrite (phase obscure) et la perlite (phase claire). Les deux phases s'alternent en formant des bandes; (b) Détail de (a) d'après la ligne de points. On observe clairement la perlite avec un inter-espacement très fin (Nital 2%).

4.1.2 Caractérisation microstructure de la HAZ

La HAZ a aussi une microstructure ferritique/perlitique mais sans phénomène de *banding* dû à la forte croissance de grain. Ceci arrive lorsque la taille de grain austénitique précédent est au moins 2 fois l'espacement entre les bandes, qui peut atteindre les 50 μm [Krauss 2002]. En l'absence de *banding* il est possible d'identifier les bords de grain austénitique par identification de la ferrite proeutectoïde qui nucléé au bord de ceux-ci et qui se distingue par sa longueur de l'ordre des 200 μm (Fig. 4.6).

Fig. 4.6. *Microstructure de la HAZ. Image SEM en mode SE. (a) La ligne de traits indique la position de la ferrite proeutectoïde qui se forme au bord du grain austénitique préliminaire; (b) Détail de (a) d'après la ligne de points. On observe clairement la perlite avec un inter-espacement très fin (Nital 2%).*

4.1.3 Caractérisation microstructure de la jonction

La microstructure de la jonction se présente de deux formes:

- La zone extérieure du tube, qui s'étend depuis la surface externe jusqu'à une profondeur de ~ 2.5 mm. Elle se caractérise par la présence intermittente de défauts associés à une solidification isothermique incomplète.
- La zone intérieure du tube qui comprend tout le reste de la jonction jusqu'à la surface interne et où la solidification isothermique a eu lieu (presque) complètement.

4.1.3.1 Zone intérieure

La jonction dans cette zone (Fig. 4.9) est composée exclusivement par des grains de ferrite, à différence de la HAZ qui a une microstructure ferritique/perlitique. La région est homogène sans changement additionnel lorsque la jonction atteint la surface.

Fig. 4.9. *Microstructure de la jonction. Entre les lignes de traits on voit clairement les grains de ferrite de la jonction, qui contrastent avec la microstructure de la HAZ, composée par la ferrite et la perlite (SEM. Nital 2%).*

On retrouve trois types de microstructure dans la jonction:

- Type A: Grains de ferrite qui s'étendent sur toute la largeur de la jonction (Fig. 4.10). On distingue peu de grains de ferrite contigus (bord de grain commun indiqué par la flèche jaune dans la figure 4.10) entre la jonction et la HAZ. Les grains de ferrite de la jonction sont en général délimités par des structures perlitiques de la HAZ. En conséquence, il n'est pas possible de déterminer si ces grains de ferrite ont la même orientation cristallographique que les grains en la HAZ. C'est le type le plus fréquent.

Fig. 4.10. *Microstructures de la jonction - zone intérieure - Type A. Les flèches jaunes indiquent le bord de grain de deux grains de ferrite contigus entre la jonction et la HAZ (SEM. Nital 2%).*

- Type B: On observe deux ou plus de grains dans la largeur de la jonction (Fig. 4.11). Type de microstructure peu fréquent.

Fig. 4.11. *Microstructures de la jonction - zone intérieure - Type B. Les flèches jaunes (blanches) indiquent le bord de grain de deux grains de ferrite contigus entre la jonction et la HAZ (dans la jonction) (SEM. Nital 2%).*

- Type C: Des grains de ferrite s'étendent au delà de la jonction vers la HAZ en préservant l'orientation cristallographique (Fig. 4.12). Type de microstructure le moins fréquent.

Fig. 4.12. *Microstructures de la jonction - zone intérieure - Type C. Les flèches jaunes indiquent les bords de grain d'un grain de ferrite partagé entre la jonction et la HAZ (SEM. Nital 2%).*

Des profils de composition chimique (EDS, EPMA) à travers de la jonction et de la HAZ adjacente ont été mesurés pour la zone intérieure.

Fig. 4.14. *Profil de Si obtenu par EDS - zone intérieure. (a) Image SEM en mode BSE de la zone mesurée (Nital 2%); (b) Profil et détail de (a). La ligne jaune (verte) marque la position du profil.*

Le profil de Si obtenu par EDS (Fig. 4.14) est pratiquement symétrique par rapport à la jonction avec une forme caractéristique d'une diffusion à l'état solide pour une source finie et en accord avec les modèles théoriques du TLPB. Dans la jonction enrichie en Si, c'est à dire lorsque la concentration de Si se trouve au dessus de celle de la HAZ, il n'y a pas de perlite.

La Fig. 4.15 présente les résultats quantitatifs obtenus par EPMA pour le Si (issu du matériau d'apport) et le Mn (issu du BM) le long de la jonction. La jonction est enrichie en Si et appauvrie en Mn.

Fig. 4.15. *Profils de Si et Mn obtenus par EPMA le long de la jonction - zone intérieure.*

Des zones ont été analysées par EBSD et ont ultérieurement été observées par SEM en mode BSE afin de combiner l'information de l'orientation cristallographique (EBSD) avec celle de la microstructure (SEM).

Pour les microstructures Type A ou Type B, on observe le changement abrupt de la microstructure de ferrite à perlite entre la jonction et la HAZ en coïncidence avec un bord de grain (Fig. 4.16 et Fig. 4.17). Il y a prédominance de HAGB.

Fig. 4.16. IPF de la ND de la jonction (EBSD). A, B et C sont les positions observées par SEM (Fig. 4.17). En traits noir les HAGB ($\theta > 15^\circ$), en traits rouge les LAGB ($\theta \leq 15^\circ$).

Fig. 4.17. Caractérisation par SEM en mode BSE dans les positions A (a), B (b) et C (c) de la Fig. 4.16. On observe clairement la coïncidence entre la transition de la microstructure entre ferrite et perlite et les bords de grains observés par EBSD. La microstructure de la jonction est du Type A (Silice Colloïdale).

Les observations de la jonction à $\sim 300 \mu\text{m}$ de la surface interne (Fig. 4.20) ne montrent pas de différence. Elles montrent une microstructure type A.

Fig. 4.20. IPF de la ND de la jonction près de la surface interne (EBSD). En couleur, les grains de la jonction. Il n'a pas de différences importantes pour la zone intérieure, la solidification isothermique est pratiquement complète avec une microstructure prépondérante de type A.

4.1.3.2 Zone Extérieure

On y trouve des inclusions de façon intermittente qui, sont plus fréquentes et grandes près de la surface extérieure. Il y a deux types d'inclusions:

- Type 1: elles se forment lors de l'obtention de l'acier [Di Luozzo 2008] et sont de forme circulaire ou elliptiques avec l'axe majeur aligné avec RD.
- Type 2: Liquide solidifié non isothermiquement (LSNI), dû à une solidification isothermique incomplète. Les inclusions sont allongées dans la direction RD.

Les Fig. 4.21 et Fig. 4.22 montrent ces deux types d'inclusions près de la surface extérieure:

Fig. 4.21. Inclusions de la zone extérieure identifiées (a), (b) et (c) (SEM. Nital 2%).

Fig. 4.22. Détails des inclusions (a), (b) et (c) de la Fig. 4.21. Les flèches vertes indiquent les inclusions Type 1, les flèches rouges indiquent les inclusions Type 2 (SEM. Nital 2%).

Les limites de la jonction autour des inclusions Type 2 dans la Fig. 4.24 sont moins claires. Il y a plusieurs grains de ferrite partagés par la jonction et la HAZ (type C) et plusieurs grains de ferrite sont présents le long de la jonction (Type B).

Fig. 4.24. Jonction avec inclusion Type 2. Les limites de la jonction (lignes de trait blancs) sont moins bien définies et il y a une quantité importante de grains de ferrite (SEM. Nital 2%).

La morphologie des inclusions Type 2 ((LSNI) montre que le front de solidification n'est pas plan, en opposition à tous les modèles théoriques de solidification par TLPB (Fig. 4.25).

Fig. 4.25. *Détail d'une inclusion Type 2 qui témoigne d'un front de solidification non planaire entouré de nombreux grains de ferrite (SEM. Nital 2%).*

Des profils de composition chimique (EDS, EPMA) à travers de la jonction et de la HAZ adjacente ont été mesurés. A différence de la zone intérieure des quantités importantes de B provenant du matériau d'apport peuvent être mesurés en présence de LSNI.

L'inclusion Type 1, Fig. 4.26 (a) y (b), à un profil de concentration de Si avec la même forme que celle dû à une solidification isothermique complète (Fig. 4.15), superposée à une augmentation abrupte de sa concentration à l'inclusion. Ceci est dû à que l'inclusion est composée majoritairement par du SiO₂ plus des petites quantités de Al₂O₃, CaO et TiO₂ (produites lors de l'obtention de l'acier par agglomération d'impureté au devant du front de solidification [Di Luozzo 2008]).

Fig. 4.26. *Profil de Si obtenu à la jonction contenant une inclusion Type 1 par EDS. (a) Image SEM en mode BSE indiquant la position du profil (en vert) (Silice Coloïdale); (b) Profil (en unités arbitraires) obtenu et détail de la zone mesurée; (c) Analyse par EDS de l'inclusion. On observe des pics forts de Si et O, et des traces de Fe, Mn et Al, indiquant que l'inclusion est composée majoritairement du SiO₂ avec des traces de Al₂O₃, tandis que les signaux de Fe et Mn proviennent de l'acier adjacent à l'inclusion.*

Les Fig. 4.27 (a) et (b) présentent le profil (1) proche d'une inclusion type 2 identique à celui dû à une solidification isothermique complète et le profil (2) qui traverse l'inclusion et qui est caractérisé par la superposition d'un profil de diffusion similaire à celui d'une solidification isothermique complète et d'un profil résultant d'un appauvrissement en Si dans la zone de l'inclusion et un enrichissement dans sa périphérie.

L'analyse EDS de l'inclusion, Fig. 4.27 (c) montre essentiellement la présence de Fe mais la présence de B ne peut être exclue car difficilement détectable par EDS.

Fig. 4.27. *Profil de Si obtenu à la jonction contenant une inclusion Type 1 par EDS. (a) Image SEM en mode BSE indiquant la position de chaque profil (en vert) (Nital 2%); (b) Profils 1 et 2 (indiqués en (a)) et détail des zones mesurées; (c) Analyse par EDS de l'inclusion. On observe des pics forts de Fe et des traces de Mn, Si, Al et O.*

Dû aux limitations de l'EDS, on a réalisé des profils de composition par EPMA (Fig. 4.28) pour le B, le Si (issu du matériau d'apport) et le Mn (issu du BM).

La concentration de B dans la zone de l'inclusion atteint 5.6 wt%. Il y a une chute de la concentration de Si à l'inclusion, qui atteint pratiquement les valeurs de la HAZ, et un

enrichissement en Si des deux côtés de l'inclusion (similaire aux résultats EDS précédents). Pour le Mn on observe le même profil que ceux de la jonction dans la zone intérieure à l'exception de l'inclusion où sa concentration monte jusqu'à une valeur similaire à celle de la HAZ (1.2 wt%).

Fig. 4.28. *Profils de B, Si et Mn obtenus par EPMA. (a) Image SEM en mode BSE indiquant la position du profil (en vert) (sans attaque); (b) Profil de concentrations de B (Note: la valeur de la ligne de base de ~1.5 wt% - est comparable à l'erreur de la mesure); (c) Profils de concentrations de Si et Mn.*

Les analyses EDS et EPMA de la composition chimique des inclusions montrent que celles de Type 1 sont majoritairement du SiO₂ et celles de Type 2 majoritairement du Fe et B, avec des traces de Mn et Si.

L'inclusion Type 2 a été caractérisée par diffraction de rayons X (X-Ray Diffraction, XRD) haute résolution et haute énergie (33 keV, longueur d'onde 0.3738Å), en transmission, sur la ligne ID27 de European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). Les diffractogrammes (Fig. 4.30) montrent des lignes intenses correspondantes au α -Fe (Groupe d'espace Im3m, Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) #52258) et des lignes de moyenne intensité correspondantes au Fe₂₃B₆ (Groupe d'espace Fm3m - ICSD #98357). La proportion relative en poids des phases (affinement avec PowderCell 2.4) est: 60% de α -Fe et 40% de Fe₂₃B₆.

Fig. 4.30. *Diffractogrammes par XRD de l'inclusion Type 2. (a) flèches rouges α -Fe; (b) Détail de (a) entre 9° et 12°. Flèches bleues Fe₂₃B₆. On indique le plan (110) de α -Fe.*

Les caractérisations par EBSD montrent que les grains de ferrite de la jonction près des inclusions Type 2 de la zone extérieure (Fig. 4.32) sont souvent, comme pour la zone intérieure, délimités par des structures perlitiques, mais il existe des grains de ferrite partagés par la jonction et la HAZ (Fig. 4.32 (b)). Les grains de ferrite de la jonction ont des orientations cristallographiques bien différents avec la plupart du temps des HAGB (Fig. 4.32 (c)).

Fig. 4.32. *EBSD de la jonction avec inclusion Type 2. (a) Carte IQ. Les flèches jaunes indiquent les zones de bas IQ (plus obscures) associées avec la présence de structures perlitiques; (b) Carte IQ où on indique en couleurs les grains de ferrite à cheval entre la jonction et la HAZ; (c) IPF de la RD. En trait noir HAGB ($\theta > 15^\circ$) en trait rouge LAGB ($\theta \leq 15^\circ$).*

4.2 Caractérisation des propriétés mécaniques

4.2.1 Métal Base. Essai de traction et mesures de dureté

Le test de 3 éprouvettes de section rectangulaire donne une résistance à la traction (Ultimate Tensile Strength, UTS) de 580 MPa, et une élongation à rupture e de 32.8 %. La section de rupture se caractérise par une rupture ductile (Fig. 4.33).

Fig. 4.33. Test de traction du BM. (a) Image de l'éprouvette après l'essai de traction; (b) Image SEM de la section de rupture présentant des fossettes ovales propre d'une fracture ductile.

Les mesures de dureté (dureté Vickers (HV) avec 1000g) donnent une valeur moyenne de HV 134 en accord avec la littérature [Duka 2012].

4.2.2 Tubes unis par la méthode TLPB. Essai de traction et mesures de dureté

On a testé 3 éprouvettes rectangulaires de 12.5 mm de large extraites du noyau de la section transversale de façon à assurer que la jonction contenue dans l'éprouvette provient de la zone intérieure homogène. Lors des essais de traction les éprouvettes cassent en dehors de la jonction dans la HAZ de façon ductile (Fig. 4.34).

Fig. 4.34. Éprouvette testée à la traction. La section de rupture est dans la HAZ loin de la jonction (a) et son image SEM (b) présente des fossettes ovales propres d'une fracture ductile.

Les résultats obtenus des profils de dureté à travers la jonction (HV avec 1000g dans la HAZ et HV avec 200g dans la jonction) sont montrés dans la Fig. 4.35.

Fig. 4.35. Profils de dureté en fonction de la distance à la jonction. En rouge mesure sur la jonction et en bleu mesure sur la HAZ. En ligne de traits dureté du BM - HV 134.

En conclusion des études des propriétés mécaniques on peut dire que les éprouvettes cassent dans la HAZ en dehors de la jonction. L'UTS de la jonction est donc supérieure à celle de la HAZ. On a:

- $UTS/UTS_{BM}: 569/580 = 0.98$
- $e/e_{BM}: 20.4/32.8 = 0.62$

Les propriétés mécaniques des éprouvettes provenant des jonctions sont inférieures à celles du BM, en particulier e . Ceci s'explique par la croissance de grain dans la HAZ ce qui dégrade les propriétés mécaniques (voir Nag *et al* [Nag 2014]).

La jonction comme la HAZ ont une dureté proche à celle du BM en accord avec les microstructures observées [ASTM A370 - 12a 2012].

4.3 Discussion sur les microstructures de la jonction

4.3.1 Zone Intérieure

4.3.1.1 Origine des grains de ferrite à la jonction

Le phénomène de *banding* dans les aciers, correspond à une microstructure qui a plusieurs points en commun avec celle de la jonction [Kirkaldy 1962] [Devletian 1973] [Krauss 2002] (Fig. 4.36).

Fig. 4.36. Comparaison entre une microstructure avec *banding* et la jonction. (a) Microstructure ferritique/perlitique du BM; (b) Microstructure de la jonction, avec des caractéristiques grains de ferrite bordés majoritairement par de la perlite. Les lignes de traits délimitent des bandes individuelles de ferrite. Sont indiquées la ferrite (F) et la perlite (P).

L'addition d'éléments (Mn, Cr, Mo) provoque un rang en composition et température pour la solidification. Les centres des dendrites solidifient comme un métal pur tandis que les espaces inter-dendritiques sont enrichis en soluté. Pendant le laminage ces régions d'hautes et basses concentrations de soluté sont allongées sous forme de bandes parallèles.

Le responsable du *banding* dans les aciers au carbone est le Mn [Krauss 2002]. Le carbone migre depuis les zones de bas contenu de Mn vers celle de haut contenu pendant le refroidissement. Cette redistribution du carbone est dû à l'effet du Mn sur la température de transformation (Ar_3) d'austénite en ferrite lors du refroidissement [Avner 1973]: la ferrite forme des bandes avec une haute Ar_3 , rejetant le carbone vers des bandes d'austénite adjacentes, de basse Ar_3 qui se transformeront en perlite. Les bandes enrichies en carbone ont un haut contenu de Mn (Fig. 4.37).

Fig. 4.37. Profil de Mn pour un acier AISI 1020 laminé à chaud [Devletian 1973]. (a) Image OM indiquant la position du profil (ligne de traits), la ferrite (F) et la perlite (P); (b) Profil du Mn. Les zones riches en Mn coïncident avec la perlite.

Dans notre étude la jonction s'assimile à une bande de ferrite du *banding* issu du TLPB. A la fin de la solidification isothermique à T_P : 1300°C, la microstructure de la HAZ et de la jonction est austénitique. La jonction est plus riche en Si et plus pauvre en Mn que la HAZ adjacente. Lors du refroidissement à température ambiante dans la jonction on a:

- La présence de Si augmente Ar_3 , promouvant la nucléation prématurée de grains de ferrite pro-eutectoïde (Fig. 4.38) [Kirkaldy 1962].
- L'appauvrissement de Mn à la jonction, fait de la HAZ adjacente une zone d'haute concentration de Mn, propice à s'enrichir avec du carbone et à former de la perlite au

détriment de la jonction. La jonction est une zone d'haute A_{r3} par rapport à la HAZ et favorise la formation de grains de ferrite pro-eutectoïde [Krauss 2002].

Fig. 4.38. A_{r3} ($^{\circ}\text{C}$) vs. C (wt%) pour un acier au carbone (Fe-C) et pour cet acier avec un ajout de 1.5 wt% de Si (Fe-C 1.5 % Si). Pour une composition de carbone de 0.12 wt%, la flèche rouge montre la A_{r3} de l'acier Fe-C, et la flèche verte celle de l'acier Fe-C 1.5 % Si, supérieure de 85°C [Kirkaldy 1962].

On peut conclure que la formation d'une bande de grains de ferrite à la jonction est liée à sa composition chimique plus riche en Si et plus pauvre en Mn que la HAZ dû au TLPB. Ces différences en composition chimique augmentent la A_{r3} de la jonction (par rapport à la HAZ) et des grains de ferrite s'y forment lors du refroidissement.

4.3.1.2 Epitaxie du procédé TLPB

Le processus de nucléation prématuré de grains de ferrite à la jonction nous empêche d'obtenir de l'information additionnelle sur le procédé TLPB, tâche en soi complexe du fait de la transformation allotropique de l'austénite en ferrite - qui se produit à partir de A_{r3} , température entre T_P et la température ambiante. De ce fait, on ne peut pas déterminer si la phase liquide transitoire a solidifié en épitaxie de la HAZ. Néanmoins, le fait de pouvoir observer que certains grains de ferrite sont à cheval entre la jonction et la HAZ (Fig. 4.12 et Fig. 4.19 (b)) nous permet d'affirmer qu'au moins une partie à une croissance en épitaxie, en ligne avec les rapports d'autres chercheurs [Philips 2007] [Ruiz-Vargas 2013].

4.3.2 Zone Extérieure

4.3.2.1 Caractérisation du LSNI

La composition chimique (EPMA) du LSNI en at% est Fe-23B-1Si-1Mn et correspond (résultats XRD) à une phase Fe_{23}B_6 FCC (Groupe d'espace Fm3m) et une phase Fe BCC (Groupe d'espace Im3m). La composition chimique stœchiométrique pour la phase Fe_{23}B_6 est Fe-21B (at%). Elle présente un défaut de bore par rapport aux mesures EPMA. Néanmoins, *Barinov et al* [Barinov 2005] rapporte que la phase Fe_{23}B_6 métastable peut exister dans un intervalle de concentrations de B de $20 \leq B \leq 23$ at%. Les mesures EPMA sont dans ce rang de compositions. Le Fe_{23}B_6 métastable est par ailleurs communément reportés dans les aciers. La phase présente dans le LSNI est ainsi identifiée.

4.3.2.2 Profil de Si proche du LSNI

La présence de minima locaux près du LSNI (Fig. 4.27 (b) et Fig. 4.28 (c)) est expliquée par *Philips et al* [Philips 2007] qui distingue les phénomènes pendant la solidification

isothermique des phénomènes pendant le refroidissement. La Fig. 4.44 (a) de l'union, indique le BM (AISI 304), la jonction (γ -Ni(Fe, Si)) et le LSNI (eutectique γ -Ni(Fe, Si) + CrNiP + Ni₆Cr₆Si₇). Les profils de concentrations (Fig. 4.44 (b)) de la jonction, sont typiques des unions par TLPB, à exception de la zone proche du LSNI, où on observe un changement de pente des profils. Dans cette zone de ~10 μ m épaisseurs, les auteurs indiquent que la même phase qui a solidifié isothermiquement continue de se solidifier pendant le refroidissement, mais avec des modifications de composition chimique.

Fig. 4.44. Union TLPB réalisée par Philips et al [Philips 2007]. (a) Image OM où on indique la jonction (délimitée par les lignes de traits), le BM et le LSNI. La ligne pointillée montre l'endroit mesuré pour le profil par EPMA; (b) Profils de concentrations de Ni, Si, Fe et P réalisés par EPMA. La ligne indique le changement de pente des profils de composition chimique.

On doit donc distinguer pendant le refroidissement une première étape où le liquide continue à solidifier avec la même phase qui a solidifié isothermiquement et une deuxième étape qui a lieu à des plus basses températures où le liquide solidifie en formant des nouvelles phases, qu'on a appelé génériquement LSNI.

En conséquence on peut délimiter dans nos unions les zones où les profils de concentrations correspondent à ceux observés dans le procédé TLPB, des zones qui solidifient pendant le refroidissement (Fig. 4.45).

Fig. 4.45. Profil de Si (EPMA). Entre les lignes pointillées, la zone où on observe des écarts par rapport aux profils typiques du TLPB, associée à la solidification pendant le refroidissement. La flèche verte indique une forte diminution de la concentration de Si dans le LSNI, tandis que les flèches bleues indiquent les zones enrichies en Si des deux côtés du LSNI.

On observe un enrichissement en Si des deux côtés du LSNI. Ce phénomène s'explique car nos caractérisations montrent que le LSNI a une composition proche de Fe₂₃B₆ sans présence de Si. Le Si du liquide ségrège autour du LSNI lors de la solidification avec comme résultat l'augmentation locale de la concentration de Si.

Chapitre 5

Unions par TLPB de tubes d'acier avec des rubans amorphes de Fe-B comme matériau d'apport

5.1 Résultats

5.1.1 Caractérisation microstructurale de la jonction

Lorsque l'on utilise des rubans amorphes de Fe-B on n'observe pas de transition de la microstructure de la jonction par rapport à celle de la HAZ et pour identifier la jonction on doit se valoir des défauts du procédé TLPB, comme indiqué dans la Fig. 5.1. Cet ensemble de défauts nous délimite approximativement l'étendue de chacune des pièces unies par TLPB.

Fig. 5.1. Microstructure de la jonction. Les défauts en forme d'inclusions sont marqués par des flèches jaunes et en ligne de trait on montre comment ils indiquent les limites de chaque pièce unie (SEM. Nital 2%).

La jonction a une microstructure ferritique/perlitique typique des aciers bas carbone (Fig. 5.2). La jonction présente sur toute son étendue des inclusions allongées le long de RD (Fig. 5.4 (c)) et distribuées périodiquement. Elles délimitent les zones clairement majoritaires où le procédé de solidification isothermique s'est complété.

Fig. 5.2. Image SEM de la jonction, en mode SE. En jaune est indiqué un défaut. Les endroits où la solidification isothermique est complète sont majoritaires (Nital 2%).

Fig. 5.4. Différentes microstructures présentes dans la jonction. (c) Jonction formée par des grains de ferrite, mais sans une délimitation claire avec la HAZ où l'on voit un ensemble de défauts presque équidistants. Les défauts énumérés ont eu leur composition chimique mesurée par EDS. Dans les images les défauts sont indiqués par des flèches blanches (Nital 2%).

La distribution de défauts dans la jonction ne présente pas d'augmentation ni dans la quantité ni dans la taille de ceux-ci près des surfaces libres externe et interne (Fig. 5.5).

Fig. 5.5. La jonction près des surfaces libres, (a) externe et (b) interne. Les flèches rouges indiquent les défauts, la ligne de trait indique la position du centre de la jonction (Nital 2%).

La composition chimique des défauts a été analysée par EDS et EPMA. Les défauts se chargent différemment (Fig. 5.4 (c)) ce qui indique des compositions chimiques différentes.

Fig. 5.6. Caractérisation par EDS des défauts (a) 1, (b) 2, (c) 3 y (d) 4, de la **Fig. 5.4** (c).

Les spectres des défauts 1, 2 y 3, ont majoritairement de l'O, du Si et du Mn (Fig. 5.6) et sont dues à des impuretés de SiO₂ et MnO provenant de l'obtention de l'acier du BM. Quand ces composés, présents dans le BM, restent attrapés dans la brèche liquide ils sont poussés par les interfaces liquides solide pendant la solidification isothermique, et finalement s'agglomèrent dans la région centrale de la jonction lorsque les interfaces solide-liquide se rencontrent ce qui empêche le contact des faces à joindre [Shirzadi 1999]. Le défaut 4 vient des composés dû à l'élaboration de l'acier du BM et d'un liquide solidifié non isothermiquement (LSNI) [Di LuoZZo 2008] car son spectre montre la présence majoritaire de O, Al, Si et Fe. Les premiers sont dû aux impuretés d'Al₂O₃ et SiO₂ - provenant de l'élaboration de l'acier, et le Fe peut être associé avec un composé de Fe qui se forme à partir de LSNI (la présence de B ne peut pas être exclue).

On présente les profils par EPMA pour le Si et le Mn en une zone où la solidification isothermique a été complétée (Fig. 5.7) et en présence de LSNI (Fig. 5.8).

Fig. 5.7. Profils de Si (a) et Mn (b) obtenus par EPMA dans une zone où la jonction a complété la solidification isothermique.

Dans le cas de la Fig. 5.7 les profils de Si et Mn ont une forme similaire à ceux du Mn des rubans de Fe-B-Si. L'appauvrissement en Si et Mn de la jonction par rapport au BM est dû au fait que la brèche liquide se forme à partir du ruban Fe-B. Le Si et le Mn dans la jonction s'ajoute à la brèche liquide pendant la dissolution du BM et ultérieurement pendant l'interdiffusion entre le BM et le liquide pendant la solidification isothermique.

Fig. 5.8. Profils de Si (a) et Mn (b) obtenus par EPMA dans une zone où la jonction n'a pas complété la solidification isothermique, à travers le LSNI.

Le profil de la Fig. 5.8 est pareil à celui de la Fig. 5.7 à l'exception d'un appauvrissement de Si y Mn sur le LSNI. Ce phénomène a déjà été observé pour les unions avec des rubans de Fe-B-Si, à l'exception de la ségrégation de Si sur les deux côtés du LSNI qui n'a pas lieu du fait de l'absence de Si dans le matériau d'apport.

Les grains de ferrite de la jonction ont été caractérisés par EBSD. On peut observer que quelques grains sont à cheval entre la HAZ et la jonction (Fig. 5.9).

Fig. 5.9. EBSD de la jonction. La position de la jonction (ligne de trait) se fait grâce aux défauts, qui sont indiqués par des flèches noires. On marque également les grains de ferrite à cheval entre la HAZ et la jonction. En trait noir on indique les HAGB ($\theta > 15^\circ$) et en trait rouge les LAGB ($\theta \leq 15^\circ$).

5.1.2 Caractérisation des propriétés mécaniques. Essais de traction et mesures de dureté

On a testé 3 éprouvettes rectangulaires de 12.5 mm de large du noyau de la section transversale, et on a obtenu comme résultat que la rupture se produit à la jonction sans striction c'est à dire sans déformation plastique (Fig. 5.11).

Fig. 5.11. Éprouvette obtenue des tubes unis après l'essai de traction. On indique la position de la section rupture en coïncidence avec la jonction. Il n'y a pas de déformation plastique.

Dans la section de faille on trouve les zones qui cassent (Fig. 5.12) de manière fragile - tantôt en forme intragranulaire et intergranulaire, tantôt de manière ductile.

Fig. 5.12. Image SEM en mode SE de la section de rupture. Les flèches indiquent les zones qui cassent de forme intergranulaire, la lettre "I" indique les zones qui cassent de forme intragranulaire, et la lettre "D" les zones qui cassent de manière ductile. La présence de défauts dans les zones que cassent de forme intergranulaire est évidente.

Les zones qui cassent de forme intergranulaire présentent presque dans tous les cas des inclusions. Leur taille indique qu'il s'agit des défauts du procédé TLPB (LSNI, Fig. 5.14).

Fig. 5.14. Fractographie de la section de rupture. (a) Fracture intergranulaire de forme aléatoire, circonscrite par des fractures intragranulaires; (b) Fracture intergranulaire en forme de bandes circulaires, dans une zone à prédominance de fractures intragranulaire, (c) prédominance de fracture ductile; (d) Détails de (c), où on apprécie clairement les bords de grain dans les bandes. Les flèches jaunes indiquent les bords de grain avec des ruptures intergranulaires, les flèches rouges indiquent les défauts du procédé TLPB.

La jonction et la HAZ ont des valeurs de dureté très proches à ceux du BM en accord avec les microstructures composées par de la ferrite et de la perlite en proportions très similaires.

5.2 Discussion et Conclusions

5.2.1 Caractérisation microstructurale de la jonction. Epitaxie du procédé TLPB

On a pu observer (EBSD) clairement que les grains de ferrite sont à cheval entre la HAZ et la jonction malgré la transformation de l'austénite en ferrite. Ceci indique que la solidification isothermique se réalise en épitaxie de la HAZ (Fig. 5.9) en accord avec les modèles théoriques du TLPB [Paulonis 1974] [Tuah-Poku 1988] qui indiquent que la phase liquide transitoire solidifie en épitaxie depuis le BM vers le milieu de la jonction où les deux fronts de solidification se retrouvent (Fig. 5.16 (a)). A partir de ce moment, et jusqu'à la fin du cycle thermique du procédé TLPB, a lieu la croissance de certains grains au dépend d'autres, indépendamment de la pièce de BM d'où ils proviennent, car ils forment une pièce unique. En conséquence les fronts de solidification commencent à perdre leurs formes et il devient difficile de déterminer de quelle pièce proviennent les grains de la jonction (Fig. 5.16 (b)).

Fig. 5.16. Modèles de solidification du procédé TLPB. (a) La zone où les fronts de solidification isothermique se retrouvent est indiquée en rouge [Tuah-Poku 1988]; (b) La zone claire, délimitée par les lignes de trait bleu, nous indique où a eu lieu le procédé TLPB. Les fronts de solidification ne peuvent plus se distinguer [Paulonis 1974].

Cette description est inusuelle car en général les gradients de composition chimique inhérents au procédé TLPB donnent lieu à une jonction avec une microstructure différente à celle attendue. La microstructure attendue ne peut s'obtenir que par des longs temps t à T_P , ou par des traitements thermiques postérieurs au procédé TLPB en vue d'obtenir les mêmes microstructures à la jonction et dans la HAZ.

Il est remarquable dans ce travail d'union de tubes avec des rubans de Fe-B que l'on est obtenu la même microstructure dans la jonction et la HAZ avec seulement un t de 7 min et une T_P de 1300°C et en présence de gradients de composition chimique entre la HAZ et la jonction (Fig. 5.7 et Fig. 5.8).

5.2.2 Caractérisation des propriétés mécaniques. Essais de traction. Comparaison entre les résultats obtenus avec des barres et des tubes unis avec des rubans de Fe-B

Las éprouvettes soumises à traction cassent à la jonction et indiquent que celle-ci à la valeur la plus basse de UTS des tubes unis.

La presque totale absence de déformation plastique dans la section de rupture peut s'expliquer des fractographies (Fig. 5.12, et Fig. 5.14). Elles présentent des inclusions qui s'étendent sur une grande partie de la section de rupture. En particulier le LSNI forme des

intermétalliques beaucoup plus fragiles que l'acier de la jonction. Une grande partie de ces défauts se trouve entre les grains de ferrite (Fig. 5.9) et lorsque l'on soumet l'éprouvette à un effort de traction on favorise la décohésion de ces défauts par rapport aux grains de ferrite qui les entourent. Ceci entraîne la formation de fissures intergranulaires dans la jonction qui établissent un état triaxial de tensions, qui réduit fortement la ductilité de son entourage [Gdoutos 2005]. Autour de ces zones, on trouve des modes de faille tantôt intragranulaires tantôt ductiles, en proportions très variées (Fig. 5.12 et Fig. 5.14), résultant de la surcharge de la section rémanente qui produit la rupture de l'éprouvette.

Les zones qui cassent de forme intergranulaire avec une géométrie en forme de bandes à son origine dans la préparation des surfaces à unir (usinées) qui présentent des vallées et des crêtes circulaires. Dans ces zones la rugosité atteint ses valeurs maximales et le procédé TLPB ne peut pas se compléter donnant lieu à du LSNI. Le même type d'analyse que précédemment s'applique pour les modes de rupture de ces zones.

Malgré ces observations la valeur moyenne de l'UTS atteint 92% de celle du BM ce qui prouve le potentiel de la méthode TLPB en particulier au vu du court temps t passé à T_p .

Au *Chapitre 3*, on a testé des unions de barres d'acier 1010 avec des rubans de Fe-B dont les surfaces à unir présentent une rugosité R_a : 1.6 μm , très inférieure à celle des tubes qui atteint R_a : 10.8 μm . Les éprouvettes des barres unies cassent dans la HAZ de manière ductile. Cette différence entre les modes de faille peut s'associer directement avec la rugosité des surfaces à unir. Pendant le procédé TLPB la phase liquide transitoire se place entre les vallées et les crêtes des surfaces à unir. Une excessive rugosité peut donner un volume de liquide excessif qui ne peut pas être compensé par la pression dont le principal effet est l'éjection du liquide en dehors de la jonction [Natsume 2003]. On peut conclure que pour les unions utilisant des rubans de Fe-B la rugosité des surfaces à unir a un effet déterminant sur les propriétés mécaniques mesurées dans les essais de traction, à différence des observations dans les unions avec des rubans de Fe-B-Si.

Chapitre 6

Unions par TLPB de tubes d'acier avec des feuilles de Cu comme matériau d'apport

6.1 Caractérisation de la microstructure de la jonction

Bien qu'avec une proportion de perlite supérieure la jonction à la même microstructure que la HAZ (Fig. 6.1 (a)). On observe du LSNI distribué de forme intermittente et qui a tendance à pénétrer par les bords de grains (Fig. 6.1 (b)). Ceci indique que la solidification isothermique est incomplète.

Fig. 6.1. Microstructure de la jonction et de la HAZ. (a) Image SEM en mode SE montrant l'augmentation de la proportion de perlite à la jonction; (b) Image SEM en mode BSE qui indique par des flèches jaunes les endroits où le TLPB s'est complété et par des flèches bleues le LSNI (Nital 2%).

Comme pour les unions avec des rubans amorphes de Fe-B-Si comme matériau d'apport, la microstructure de la jonction se présente de deux formes: la zone extérieure qui se caractérise par la présence de porosité (Fig. 6.10) et la zone intérieure sans porosité. Près de la surface interne déchargée on ne voit pas d'effet de bord du procédé TLPB (Fig. 6.4).

Fig. 6.4. Intersection de la jonction avec la surface interne. (a) Le LSNI (marqué en bleu) est présent jusqu'au bord. On observe une porosité; (b) Détail de (a) montrant la porosité (Silice Colloïdale).

Fig. 6.10. Profil de Cu obtenu par EPMA. (a) Image SEM en mode SE montrant le profil de concentrations à travers le LSNI (marqué en jaune) à la jonction. On observe de la porosité et une contamination sur la surface l'échantillon; (b) Profil de Cu obtenu.

Une analyse des compositions chimiques montre que la composition du LSNI coïncide pratiquement avec celle du *liquidus* à T_P (Fig. 6.7) du système binaire Fe-Cu, tandis que la

composition dans la jonction adjacente est très proche de celle du *solidus* du même système à T_p (Fig. 6.21). Le système binaire Fe-Cu est donc une bonne option afin de simplifier la modélisation du procédé TLPB.

Fig. 6.7. *Mesure par EDS de la composition du LSNI. (a) Carte de concentrations du Cu. Les flèches blanches indiquent le LSNI, le rectangle jaune indique la zone mesurée; (b) Spectre obtenu par EDS donnant une estimation de composition chimique du LSNI.*

Fig. 6.21. *Détail du profil de Cu par EPMA de la Fig. 6.10. Le lieu le plus près du LSNI où la mesure ponctuelle est réalisée est indiqué. Il se trouve à $2\ \mu\text{m}$ qui est supérieur à $R_{20\text{kV}}$.*

6.2 Estimation du temps nécessaire pour compléter le procédé TLPB

L'approximation en utilisant le système binaire Fe-Cu nous a permis l'application de modèles 1-D en considérant un coefficient de diffusion effectif tenant compte des diffusions en volume et en bord de grain. Les résultats de cette modélisation montrent que le temps total nécessaire pour compléter le procédé TLPB est 4 fois plus grand (~ 26 min) que le t utilisé de 7 min (Fig. 6.26).

Fig. 6.26. *Y vs t , en utilisant la méthode des éléments finis [Di Luozzo 2007]. En ligne pointillée on indique le déplacement de l'interface depuis sa position initiale - $12.5\ \mu\text{m}$ - jusqu'à $13.8\ \mu\text{m}$, du fait de la dissolution.*

6.3 Porosité de la jonction

La porosité de la zone extérieure, est due à l'effet Kirkendall du fait d'une diffusion plus rapide du Cu dans le BM que du Fe dans la jonction qui génère un flux de lacunes vers la jonction. Lorsque l'on s'éloigne de la surface externe il y a une augmentation de la pression à la jonction qui fait diminuer la porosité (Fig. 6.5). Ce phénomène a été décrit pour des pressions similaires à celles appliquées dans le procédé TLPB et indique la forte sensibilité à la pression de la porosité due à l'effet Kirkendall.

Fig. 6.5. *Caractéristiques de la jonction dans la zone extérieure. (a) Présence de porosité à la jonction; (b) Augmentation de la porosité vers la surface externe. On voit la pénétration du LSNI dans les bords de grains de la HAZ (flèches jaunes) (Silice Colloïdale).*

6.4 Croissance en épitaxie lors de la solidification isothermique

La croissance par épitaxie lors de la solidification dans le procédé TLPB est démontrée du fait de trouver des grains provenant de la HAZ et s'étendant vers la jonction. Ceci a pu être montré par des analyses EDS et EBSD: avec le profil de composition chimique du Cu on a pu mesurer la largeur de la jonction, et l'EBSD a permis de détecter les grains à cheval entre la HAZ et la jonction (Fig. 6.33).

Fig. 6.33. *Caractérisation par EDS et EBSD de la jonction. (a) Image SEM en mode BSE de la zone étudiée. La flèche jaune indique la position et longueur du profil du Cu; (b) Profil indiqué en (a) et détail de la zone mesurée; (c) Carte des bords de grains. En couleur sont indiqués les grains contenant le profil de Cu (ligne pointillée). Les flèches noires indiquent les positions autour du LSNI où le Cu n'a pas pu diffuser. En trait noir les HAGB ($\theta > 15^\circ$), en trait rouge les LAGB ($\theta \leq 15^\circ$) (Silice Colloïdale).*

6.5 Caractérisation de las propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques, montrent que la disparité des modes de rupture des éprouvettes est associée au manque de solidité du *set* de variables du procédé TLPB.

Ce phénomène est lié à un temps t insuffisant à T_P (Fig. 6.34). Cependant, le temps total de solidification complète estimé à ~ 26 min, peut être improductif, voir préjudiciel pour les propriétés mécaniques de la jonction, principalement en référence à une croissance excessive de la taille de grain dans la HAZ. L' UTS est d'au moins 85% de celle du BM.

Fig. 6.34. *Barres d'acier AISI 1010 unies avec des feuilles de Cu. Malgré une rugosité bien plus basse que celle des tubes les éprouvettes cassent sans déformation plastique (a) et à la jonction (b). On observe une grande quantité de LSNI dans la section de rupture.*

Les mesures de dureté montrent que la jonction a des valeurs de dureté au moins égales à celle du BM et toutes les mesures sont en accord avec les microstructures observées.

Chapitre 7

Conclusions Générales

Le procédé d'union au travers d'une phase liquide transitoire (Transient Liquid Phase Bonding, TLPB) a été développé et breveté par *Paulonis et al* [Paulonis 1972] [Paulonis 1974]. Ces auteurs sont également à la base de la première application industrielle de cette technique utilisée pour joindre des superalliages base Ni dans l'industrie aéronautique. Malgré les résultats encourageants obtenus dans les propriétés mécaniques de ces jonctions, les longs cycles thermiques nécessaires pour compléter le procédé TLPB restent un problème car ils ne peuvent être acceptés au niveau industriel que dans des cas exceptionnels.

Au vu des très bonnes propriétés mécaniques obtenues plusieurs groupes de chercheurs se sont intéressés à cette méthode. En particulier, pour les produits tubulaires d'acier au carbone, plusieurs contributions (ej.: [Kishi 1999] [Hamada 2000] [Shimizu 2002]) traitent de différents traitements thermomécaniques permettant raccourcir le temps total du procédé TLPB. Cependant la totale absence d'analyses des phénomènes qui se déroulent à la jonction dû au procédé TLPB, ainsi que l'absence de discussions des résultats obtenus, réduisent ces résultats à une information qui doit être validé par la méthode scientifique.

En conséquence l'objectif de cette thèse est l'étude d'union par la méthode TLPB de barres et tubes d'acier au carbone en utilisant plusieurs matériaux d'apport - rubans amorphes base Fe et feuilles de Cu. Il est particulièrement intéressant de minimiser le temps total du procédé TLPB en pénalisant le moins possible les propriétés mécaniques de la jonction. A telle fin, on a sélectionné un temps de permanence t à la température de procédé T_P comparable au temps nécessaire pour atteindre T_P . Les unions obtenues ont été suivies d'un travail de caractérisation microstructurale et mécanique et une discussion des résultats obtenus nous a permis de formuler les conclusions pertinentes.

Il est nécessaire de déterminer un *set* optimum, c'est à dire, un ensemble de variables appropriées pour réaliser les unions par la méthode TLPB avec comme condition nécessaire l'obtention d'une résistance à la traction (UTS) de la jonction plus grande que celle du matériau de base (BM). Le set optimum, déterminé en utilisant des barres d'acier au carbone comme BM et des rubans amorphes de Fe-B-Si comme matériau d'apport, est T_P : 1300°C, t : 7 min et une

pression P : 5 MPa. Sa solidité pour des valeurs voisines de T_P , t , et P a été confirmée par des essais de traction d'éprouvettes obtenues à partir des barres unies. La jonction est toujours plus résistante que la HAZ. Les conditions du *set* optimum ont été appliquées pour réaliser des unions de tubes d'acier au carbone avec comme matériau d'apport des rubans amorphes de Fe-B-Si et Fe-B et des feuilles de Cu.

Pour les unions de tubes d'acier au carbone comme BM et des rubans amorphes de Fe-B-Si comme matériau d'apport, on obtient les résultats suivants:

- La microstructure de la jonction est composée exclusivement de grains de ferrite et contraste fortement avec celle de la HAZ. Plus précisément sa zone extérieure se caractérise par la présence intermittente d'inclusions provenant soit de l'élaboration de l'acier soit d'une solidification isothermique incomplète, et la zone intérieure où la solidification isothermique s'est pratiquement achevée.
- les grains de ferrite de la jonction ne sont pas à cheval avec la HAZ et sont séparés par des HAGB contrairement à ce qui est observé pour les soudures par arc électrique où le liquide solidifie en épitaxie depuis les grains de la HAZ.
- Les profils de Si et Mn de la jonction montrent un enrichissement en Si et un appauvrissement en Mn, qui expliquent l'absence de perlite. Cette *micro ségrégation* de Si et Mn produite par la méthode TLPB fait de la jonction une région avec une plus haute Ar_3 que la HAZ, qui produit une formation prématuré de grains de ferrite proeutectoïde au bord de grain de l'austénite de la HAZ. Ultérieurement l'austénite de la HAZ se transforme, pour former des structures ferritiques/perlitiques contrastant avec la jonction. Cependant, ce phénomène empêche de dire si la majorité de grains de ferrite de la jonction, séparés par des HAGB de la HAZ, ont solidifié en épitaxie depuis cette dernière.
- Quand la solidification isothermique n'est pas complète on peut déterminer jusqu'où a avancé le front solide-liquide dans le procédé TLPB. Celui-ci n'est pas à l'interface du LSNI. Lors du refroidissement on distingue une première étape où le liquide continue de solidifier avec la même phase que pendant la solidification isothermique et une deuxième étape où solidifie la phase LSNI.
- Le LSNI est la phase métastable $Fe_{23}B_6$ avec des mesures de composition dans le rang de valeurs attendu. On retient une ségrégation de Si autour du LSNI. D'abord une solution solide enrichie en Si solidifie, pour ensuite solidifier le LSNI.
- Les propriétés mécaniques montrent que, pour des éprouvettes où le procédé TLPB est complet, les résultats sont satisfaisants. Les essais de résistance à la traction, montrent une

fracture dans la HAZ, avec une UTS très voisine avec celle du BM. Les duretés de la jonction et de la HAZ sont en accord aux microstructures observées.

Pour les unions de tubes d'acier au carbone comme BM et des rubans amorphes de Fe-B comme matériau d'apport on obtient les résultats suivants:

- La microstructure de la jonction ne contraste pas avec celle de la HAZ et il n'est pas possible d'identifier facilement la jonction si ce n'est à l'aide des inclusions résultant d'un procédé TLPB incomplet où défectueux et qui apparaissent distribuées de forme intermittente sur toute la jonction.
- La distribution de ces défauts est la même sur toute la jonction même près des bords de celle-ci où il n'existe pas de pression sans augmentation ni de la quantité ni de la taille des défauts.
- Les grains de ferrite sont à cheval entre la jonction et la HAZ. En conséquence et malgré la transformation austénitique au refroidissement on voit comment la phase liquide transitoire solidifie en épitaxie depuis des grains de la HAZ.
- Les propriétés mécaniques, montrent une UTS des tubes unis d'au moins 88% de celle du BM. La rupture se produit à la jonction. Cependant pour des barres avec une surface bien moins rugueuse que les tubes, la rupture se produit en dehors de la jonction et l'UTS atteint 98% de celle du BM. La rugosité des surfaces à unir est une variable déterminante pour les rubans de Fe-B comme matériau d'apport.

Pour les unions de tubes d'acier au carbone comme BM et des feuilles de Cu comme matériau d'apport, on obtient les résultats suivants:

- Bien qu'avec une proportion de perlite supérieure la jonction à la même microstructure que la HAZ. On observe du LSNI distribué de forme intermittente et qui a tendance à pénétrer par les bords de grains.
- La microstructure de la jonction se présente de deux formes: la zone extérieure qui se caractérise par la présence de porosité et la zone intérieure sans porosité. Près de la surface interne déchargée on ne voit pas d'effet de bord du procédé TLPB.
- La composition du LSNI coïncide pratiquement avec celle du *liquidus* à T_P du système binaire Fe-Cu, tandis que la composition dans la jonction adjacente est très proche de celle du *solidus* du même système à T_P . Le système binaire Fe-Cu est donc une bonne option afin de simplifier la modélisation du procédé TLPB. Ceci nous a permis l'application de modèles 1-D en considérant un coefficient de diffusion effectif tenant compte des diffusions en

volume et en bord de grain. Les résultats de cette modélisation montrent que le temps total nécessaire pour compléter le procédé TLPB est 4 fois plus grand (~ 26 min) que le t utilisé de 7 min.

- La porosité de la zone extérieure, est due à l'effet Kirkendall du fait d'une diffusion plus rapide du Cu dans le BM que du Fe dans la jonction qui génère un flux de lacunes vers la jonction. L'augmentation de la pression à la jonction fait diminuer la porosité.
- La solidification par épitaxie pendant le procédé TLPB est démontrée du fait de trouver des grains provenant de la HAZ et s'étendant vers la jonction.
- Les propriétés mécaniques, montrent que la disparité des modes de rupture des éprouvettes est associée au manque de solidité du *set* de variables du procédé TLPB.

Ce phénomène est lié à un temps t insuffisant à T_P . Cependant, le temps total de solidification complète estimé à ~ 26 min, peut être improductif, voir préjudiciel pour les propriétés mécaniques de la jonction, principalement en référence à une croissance excessive de la taille de grain dans la HAZ. L'UTS est d'au moins 85% de celle du BM.

'Soudure de Pièces Métalliques par Diffusion d'une Phase Liquide Transitoire'

Résumé

L'axe de recherche suivi dans cette thèse comprend principalement:

L'élaboration, les caractérisations structurale par rayons X (XRD), microstructurale par microscopies électroniques (SEM et EBSD), chimique (EDS et EPMA) et mécanique (essais de traction et dureté) de jonctions de pièces d'acier au carbone à travers le procédé appelé 'Transient Liquid Phase Bonding' (TLPB), en utilisant comme matériel d'apport des rubans amorphes des systèmes Fe-B-Si et Fe-B, et des feuilles de Cu.

Les jonctions TLPB ont été obtenus en chauffant les pièces à unir à une température de 1300°C, qui est maintenue pendant 7 min, en même temps qu'on applique une pression de 5 MPa.

Les résultats EBSD et SEM montrent que lorsque **des rubans amorphe de Fe-B-Si** sont utilisés comme matériel d'apport, on observe dans la zone de jonction des tubes une microstructure caractérisée par des grains de ferrite alors que dans la zone affectée par la chaleur (Heat Affected Zone, HAZ), on observe une microstructure ferritique-perlitique. Les grains de ferrite de la jonction ne sont généralement pas partagés avec ceux de la HAZ et sont clairement délimités par des bords de grains. Grâce aux profils de compositions obtenus par EDS et EPMA, on peut montrer que le jonction s'enrichit en Si et s'appauvrit en Mn. Cette microsegregation de Si et Mn produite par le procédé TLPB fait de la jonction une région de formation prématurée de ferrite au bord des grains de l'austénite de la HAZ. Après l'austénite de la HAZ se transforme au refroidissement pour former une structure ferritique/perlitique, qui contraste avec la jonction. Les propriétés mécaniques, montrent que la fracture se produit dans la HAZ loin de la jonction. Les mesures de dureté dans la jonction et la HAZ sont en accord avec les microstructures observées.

Une étude complémentaire sur des régions avec une solidification isothermique incomplète montre que dans une première étape la phase primaire qui solidifie est pareille à celle du procédé TLPB et ensuite d'autres phases apparaissent. La phase métastable Fe₂₃B₆, a pu être détectée par une expérience de microdiffraction XRD (ID27, ESRF en Grenoble).

Lorsque l'on utilise **des rubans amorphes de Fe-B** comme matériel d'apport, on ne distingue pas clairement la microstructure de la jonction de celle de la HAZ. Les grains de ferrite de la jonction sont partagés avec ceux de la HAZ et on peut visualiser une solidification épitaxiale dans la jonction à partir des grains de la HAZ. Les propriétés mécaniques, montrent que la résistance à la traction est d'au moins 88% de la valeur des pièces métalliques. Dans ce cas la rupture se produit à la jonction bien que les valeurs de dureté correspondent à celles attendues pour les microstructures présentes.

Finalement, **lorsque une feuille de Cu** est utilisée comme matériaux d'apport on observe des microstructures similaires pour la jonction et la HAZ. Près de la surface on observe une porosité due à l'effet Kirkendall (le Cu de la jonction diffuse dans la pièce métallique plus rapidement que le Fe de celle-ci diffuse dans la jonction ce qui génère un flux de lacunes vers la jonction d'où sa porosité). Cet effet est moins marqué (moins de porosité) loin des bords car la pression au niveau de la jonction est plus grande. Ceci indique la haute sensibilité de l'effet Kirkendall avec la pression. Les propriétés mécaniques montrent que la résistance à la traction est d'au moins 85% de la valeur des pièces métalliques et la rupture se produit à la jonction. La rupture est lié à la présence de phases secondaires due à l'abondance de régions avec une solidification isothermique incomplète (ces régions cèdent sous tractions ce qui réduit l'aire efficace lors de l'essai entraînant la rupture par surcharge). Les mesures de dureté dans la jonction et la HAZ sont en accord avec les microstructures observées.

'Transient Liquid Phase Diffusion Welding of Metallic Parts'

Abstract

The main scientific activities carried out in this thesis includes: the structural characterization by X-Ray diffraction (XRD), microstructure analysis by electron microscopy (SEM and EBSD), chemical analysis (EDS and EPMA) and mechanical testing - tensile and hardness tests - of the joints of bonded carbon steel parts by means of the Transient Liquid Phase Bonding (TLPB) process, using as filler materials amorphous ribbons of Fe-B and Fe-Si-B systems, and Cu foils.

The TLPB bonded joints were obtained by heating the assembly to a temperature of 1300°C, which is maintained for 7 min, at the same time a pressure of 5 MPa is applied.

The results obtained both by SEM and EBSD show that when amorphous Fe-Si-B ribbons are used as filler material, at the joint of the bonded parts a microstructure consisting of ferrite grains is observed, in contrast with ferritic-pearlitic microstructure at the heat affected zone (HAZ).

The ferrite grains at the joint are not generally shared with those of the HAZ, and are clearly delimited by grain boundaries. The composition profiles obtained both by EDS and EPMA show that the joint is enriched in Si and is depleted in Mn. During cooling, this microsegregation of Mn and Si produced by the TLPB makes the joint a region where ferrite is formed prematurely at austenite grain boundaries of the HAZ. Afterwards, the austenite of the HAZ transforms to form a ferritic/pearlitic microstructure, which contrasts with that of the joint. The tensile tests of specimens from the bonded parts show that the fracture occurs in the HAZ, far from the joint. Hardness measurements both at the joint and at the HAZ are consistent with the observed microstructures.

A complementary study at the joint was carried out where the isothermal solidification completion was not achieved. During cooling, at a first stage the phase which solidifies is the same than that during the TLPB process. Finally, the appearance of other phases takes place. The metastable phase Fe₂₃B₆ was detected by X-Ray microdiffraction (ID27, ESRF at Grenoble).

When amorphous Fe-B ribbons are used as filler material, there is no clear distinction between the microstructure at the joint and at the HAZ. The ferrite grains at the joint are shared with those of the HAZ, and epitaxial solidification of these grains can be visualized from the grains of the HAZ.

When tensile tested, the bonded parts attain at least 88% of the ultimate tensile strength (UTS) of the base metal. In this case, fracture occurred at the joint, although the values of hardness correspond to those expected for the observed microstructures.

Finally, when Cu foils are used as filler material, the microstructure observed at the joint is similar to that of the HAZ. Close to the outer surface, porosity due to Kirkendall effect is observed (the Cu of the joint diffuses into the base metal faster than the Fe into the joint, which generates a flow of vacancies towards the joint, thus developing porosity). This effect is less pronounced (less porosity) away from the outer surface where the pressure at the joint is larger. This indicates the high sensitivity of the Kirkendall effect with pressure. The tensile test shows that the joint attains at least 85% of the UTS of the base metal, and that it fails at the joint. The latter is related to the abundance of secondary phases due to an incomplete isothermal solidification (these areas - with lower strength compared with the base metal - fail before under traction, which reduces the effective area during the test, resulting in an overload failure). Hardness measurements at the joint and at the HAZ are consistent with the observed microstructures.