

# Caracterización de uniones TLPB de productos metálicos mediante luz de sincrotrón

## Characterization of TLPB joints of metallic products by means of synchrotron radiation

N. Di Luozzo <sup>a</sup>, B. Arcondo <sup>a</sup>, M. Fontana <sup>a</sup>, M. Boudard <sup>b</sup>, G. Garbarino <sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratorio de Sólidos Amorfos, INTECIN, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires – CONICET  
Paseo Colón 850 – (C1063ACV) Buenos Aires – Argentina

<sup>b</sup> Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (CNRS UMR 5628), Grenoble Institute of Technology – MINATEC  
3 parvis Louis Néel Grenoble – (38016) Grenoble – Francia

<sup>c</sup> European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)  
6 Rue Jules Horowitz – (38043) Grenoble – Francia

Recibido: 11/11/2014; aceptado: 28/05/2015

El proceso de unión mediante una fase líquida transitoria fue aplicado en productos metálicos - tubos sin costura de acero al carbono laminados en caliente, utilizando como material de aporte cintas amorfas del sistema Fe-B-Si. Los tubos fueron alineados con las superficies a unir en contacto con el material de aporte. Luego, la junta fue calentada mediante un horno de inducción - en atmósfera reductora, hasta la temperatura de proceso  $T_p$  ( $\approx 1300$  °C), manteniendo la misma durante 7 min. En todo momento se aplicó una presión de 5 MPa.

Se realizó un análisis tanto de la microestructura como de la composición química de la junta. Se observó que esta consta únicamente de granos de ferrita, a diferencia del metal base, cuya microestructura se encuentra compuesta por ferrita y perlita. Por otro lado, la junta es una zona enriquecida en Si y empobrecida en Mn. En lo que respecta a los perfiles de dichos elementos a través de la junta, se observa que estos no son necesariamente simétricos respecto del semiespesor de la misma.

Finalmente, la estructura de la junta fue caracterizada por difracción de rayos X mediante luz de sincrotrón de alta resolución y alta energía. Como resultado se obtuvo que la junta está formada por ferrita, en coincidencia con las observaciones microestructurales, y que su parámetro de red varía de manera significativa a través de la misma, de igual manera que lo hace su composición química. De esta forma se consiguió interrelacionar en forma directa la estructura, la microestructura y la composición química en la junta.

*Palabras clave: aceros, unión, caracterización.*

The transient liquid phase bonding process was applied to metallic products (seamless hot-rolled carbon steel tubes), using an amorphous Fe-B-Si foil as interlayer. The tubes were aligned with their butted surfaces in contact with the interlayer. The joint was heated by means of an induction furnace, under a reducing atmosphere, to the process temperature  $T_p$  ( $\approx 1300$  °C), and then held at that temperature for 7 min. The joining process was performed under a pressure of 5 MPa.

Both the microstructure and the chemical composition of the joint were analyzed. It was observed that the joint was comprised only of ferrite grains, unlike the base metal, whose microstructure was composed of ferrite and pearlite. Furthermore, the joint was rich in Si and depleted of Mn. With regard to the profiles of these elements throughout the joint, it was observed that these were not necessarily symmetrical with respect to the mid-thickness of the joint.

Finally, the structure of the joint was characterized by X-ray diffraction using high-resolution and high-energy synchrotron radiation. The obtained results showed that the joint was formed by ferrite, in agreement with the microstructural observations, and that the lattice parameter varies significantly across the joint, according to its chemical composition gradient. Therefore, a direct relationship between the structure, the microstructure and the chemical composition was achieved at the joint.

*Keywords: steel, bonding, characterization.*

## I. INTRODUCCIÓN

El proceso de unión mediante una fase líquida transitoria (Transient Liquid Phase bonding, TLPB) fue

extensamente estudiado con el objetivo de ampliar los conocimientos referentes a los fenómenos que tienen lugar durante el mismo <sup>(1-4)</sup>. Este proceso es utilizado en la industria aeroespacial, y consta de tres etapas:

---

\* nicolasdiluzzo@gmail.com

licuefacción del material de aporte y disolución del metal base, solidificación isotérmica de la fase líquida y homogeneización de la composición química en la junta (5). Entre otras aplicaciones, las uniones por TLPB fueron empleadas para la unión de superalaciones base Ni (6) y de aceros, utilizando materiales de aporte en forma de cintas amorfas (7-9).

En trabajos previos, una extensa caracterización tanto de su microestructura como de su composición química fue realizada en uniones de productos tubulares de acero sin costura para la industria del gas y el petróleo, utilizando cintas amorfas base Fe como material de aporte. Como resultado se obtuvo que a medida que se aumenta la presión en la junta, se reduce el tiempo total de solidificación isotérmica. Esto se debe tanto a la eyección de parte de la fase líquida transitoria, como a la optimización del contacto entre las superficies a unir (10). Por otro lado, se encontró un conjunto de parámetros de proceso - temperatura de proceso ( $T_P$ ): 1300 °C, tiempo de permanencia a  $T_P$ : 7 min, y presión aplicada: 5 MPa - para el cual las probetas obtenidas de los tubos unidos fallaron fuera de la junta al ser ensayadas a tracción, quedando de manifiesto las bondades de este método de unión en lo que respecta a sus propiedades mecánicas (11).

En este trabajo se estudian las uniones TLPB de tubos sin costura de acero al carbono laminados en caliente, utilizando cintas amorfas del sistema Fe-B-Si como material de aporte. En la junta se caracteriza la microestructura, la composición química y la estructura obtenida. Esta última se realiza por difracción de rayos X (X-Ray Diffraction, XRD) mediante luz de sincrotrón de alta resolución y alta energía. Esta nueva metodología nos permite caracterizar por XRD de forma prácticamente puntual los microconstituyentes de la junta. Los resultados obtenidos mediante esta técnica son posteriormente contrastados con la microestructura observada y la composición química medida.

## II. EXPERIMENTAL

### Descripción del proceso de unión por el método TLPB

Como metal base se utilizaron tubos de acero al carbono, sin costura, laminados en caliente, grado E235 según la norma EN 10297-1. Como material de aporte se utilizaron cintas amorfas del sistema Fe-Si-B Metglas® 2605SA1. La composición química del acero de los tubos se indica en la Tabla 1, mientras que las cintas tienen una composición nominal de Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub> (en at%). Los tubos de acero tienen un diámetro externo ( $D_E$ ) de 73 mm y un espesor ( $e$ ) de 9.5 mm, mientras que las cintas tienen un espesor de 25  $\mu$ m.

En lo que respecta al proceso TLPB, los tubos fueron alineados con las superficies a unir en contacto con el material de aporte. Luego, la junta se colocó dentro de la espira de un horno de inducción en una atmósfera reductora (10% H<sub>2</sub> + 90% Ar). La temperatura de la junta se midió sobre la superficie externa del tubo mediante termometría infrarroja - con una longitud de onda de trabajo de 1600 nm. La junta

fue calentada hasta la temperatura de proceso  $T_P$  ( $\approx$  1300 °C), manteniendo la misma durante 7 min, para posteriormente interrumpir el aporte de calor y dejar enfriar el conjunto, ahora unido, al aire hasta temperatura ambiente. Además, durante todo este ciclo térmico se aplicó una presión de 5 MPa.

### Caracterización microestructural y química

La caracterización microestructural de la junta se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM), la cual se llevó a cabo en los microscopios SEM Philips XL 30 y FEI Quanta 250 - este último con un detector para espectroscopia por energía dispersiva de rayos X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS), ambos trabajando con un voltaje de aceleración de 15 kV.

En conjunto con EDS, la caracterización química se complementó con una microsonda electrónica (Electron Probe Microanalysis, EPMA) CAMECA SX50, con un voltaje de aceleración de 20 kV.

TABLA 1

Fe	C	Mn	Si	S
Balance	0.12	1.09	0.24	0.0012
P	Cu	Al	Ca	N
0.015	0.049	0.024	0.0018	0.0035

*Composición química del acero grado E235 (en wt%).*

En lo que respecta a la preparación de las muestras, estas fueron cortadas perpendiculares a la junta, es decir en la dirección axial de los tubos unidos. Posteriormente, fueron sometidas a un pulido mecánico, que consta de tres etapas: con papel de SiC de granulometrías P100, P240, P400, P600 y P1200; con suspensión de diamante de 6  $\mu$ m y 1  $\mu$ m; finalmente, con suspensión de alúmina de 0.3  $\mu$ m y 0.05  $\mu$ m. Además, cuando se necesitó revelar la microestructura de las superficies pulidas, las mismas fueron atacadas con Nital 2%, es decir, 2 ml de HNO<sub>3</sub> en 100 ml de etanol o metanol.

### Caracterización por XRD

Se realizó mediante XRD de alta resolución y alta energía, en transmisión, en la línea ID27 del European Synchrotron Radiation Facility (ESRF).

Para alcanzar esta condición, se utilizó un haz con un ancho total a media altura de 4.5  $\mu$ m y una energía de 33 keV (Longitud de onda = 0.3738Å). Este haz focalizado nos permitió caracterizar de forma prácticamente puntual los componentes microestructurales presentes en la junta.

En lo que respecta a la preparación de la muestra, su espesor se redujo hasta  $\sim$  25  $\mu$ m por pulido mecánico, para asegurar que al menos el 85% de la señal sea transmitida (12).

Los datos obtenidos fueron posteriormente refinados utilizando el software Fullprof (13).

### III. RESULTADOS

#### Caracterización microestructural

Las uniones tienen la particularidad de que al ser observadas mediante SEM, la junta se puede visualizar rápidamente, gracias al abrupto contraste entre su microestructura y la microestructura del metal base, como se observa en la Figura 1. Su microestructura está compuesta exclusivamente por granos de ferrita, a diferencia del metal base, que presenta una microestructura ferrítica/perlítica.

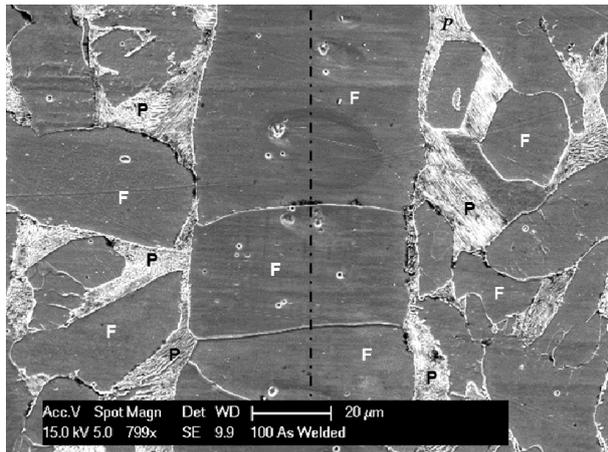


Figura 1. Microestructura de la junta y del metal base adyacente a la misma, obtenida mediante SEM. F: ferrita; P: perlita. En línea de eje se indica la posición del semiespesor de la junta (Nital 2%).

#### Análisis de la composición química

En la Figura 2 se presentan los resultados obtenidos mediante EPMA para el Si, proveniente prácticamente en su totalidad del material de aporte, y el Mn, proveniente del metal base. En lo que respecta al perfil de Si, éste 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 TLBP (2).

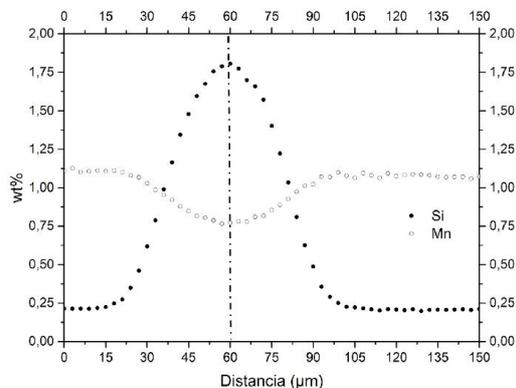


Figura 2. Perfiles de Si y Mn en la junta, obtenidos mediante EPMA. En línea de eje se indica la posición del semiespesor de la junta.

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 el metal base, 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.

Cabe destacar que también se encontraron perfiles de Si no simétricos, como se muestra en la Figura 3. En lo que respecta a la concentración del pico de los perfiles, el máximo valor medido de Si alcanzó 2.63 wt% (5.09 at%).

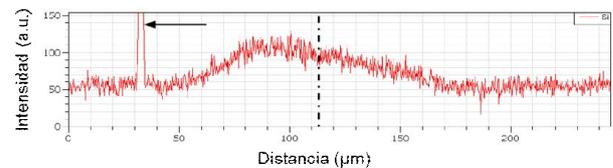


Figura 3. Perfil de Si asimétrico a través de la junta, obtenido mediante EDS. La flecha indica una inclusión de SiO<sub>2</sub> en el metal base. En línea de eje se indica la posición del semiespesor de la junta.

A su vez, se destaca que el perfil de Mn tiene la misma forma que el de Si, pero en sentido inverso, es decir, nos está indicando un empobrecimiento de Mn en la junta. El mínimo valor medido de Mn descendió hasta 0.77 wt% (0.72 at%).

#### Caracterización por XRD

Se realizó un perfil lineal de mediciones, a través de la junta, con un paso de 10 µm. A su vez, el perfil se extendió a ambos lados de la junta, en el metal base, a modo de referencia, debido a que los aceros al carbono fueron extensamente estudiados, entre otros por Lee *et al* (14).

En la Figura 4 se pueden observar los resultados obtenidos, donde se destaca el corrimiento del pico más intenso del difractograma, asociado al plano (110) del  $\alpha$ -Fe (Grupo Espacial Im3m, Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) Ficha #52258), hacia ángulos mayores a medida que atravesamos la junta, respecto de las del metal base.

Del refinamiento de los datos de cada uno de los difractogramas, se obtuvo que este desplazamiento se encuentra asociado con la disminución del parámetro de red  $a$  del  $\alpha$ -Fe. En la Figura 5 se grafican dichos parámetros calculados para cada una de las mediciones en función de su posición.

### IV. DISCUSIÓN

Como se pudo determinar con los perfiles de composición química, la extensión de la junta se encuentra circunscrita a la zona donde la composición de Si se encuentra por encima de los valores presentes en la HAZ, cuya microestructura consta únicamente de ferrita - es decir  $\alpha$ -Fe, como se pudo determinar mediante las observaciones por SEM. A la misma conclusión se llegó mediante XRD. Sin embargo, se

observa una marcada variación del parámetro de red  $a$  del  $\alpha$ -Fe.

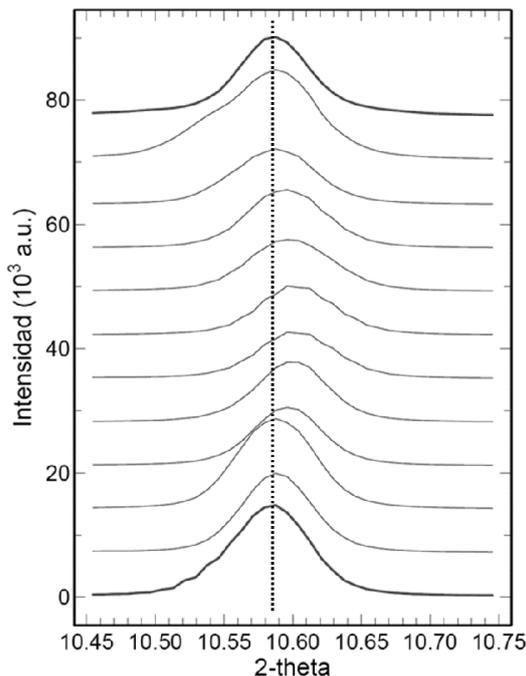


Figura 4. Perfil XRD de alta resolución y alta energía obtenido a través de la junta. En trazo grueso, las mediciones realizadas en el metal base, mientras que en trazo fino las realizadas en la junta. Además, en línea de punto se indica la posición del pico (110) para el metal base.

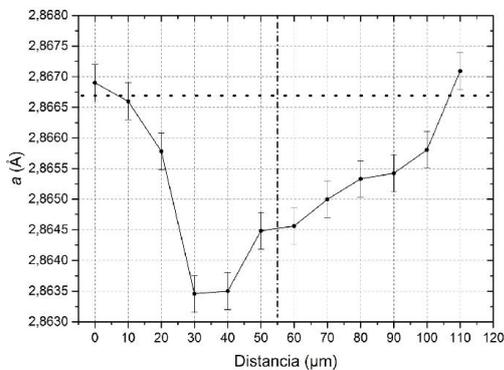


Figura 5. Variación del parámetro de red en función de su posición en la junta. En línea de puntos se indica el valor calculado del parámetro de red para el metal base (2.8667 Å). En línea de eje se indica la posición del semiespesor de la junta.

Polcarová *et al* <sup>(15)</sup> reportaron la variación del parámetro de red para soluciones sólidas del sistema Fe-Si, con concentraciones de Si de hasta 10 at%. Si además tenemos en cuenta la variación de  $a$  en función de la concentración de Mn en el acero <sup>(14)</sup>, se puede escribir:

$$a_{\alpha-Fe} = 2.8664 - 0.00069 \times [\text{at\% Si}] + 0.0006 \times [\text{at\% Mn}] \text{ \AA} \quad (1)$$

Teniendo presente la composición química del metal base (Tabla 1), se obtiene:

$$a_{\text{Metal Base}} = 2.8664 - 0.00069 \times [0.48] + 0.0006 \times [1.11] = 2.8667 \text{ \AA}$$

que se encuentra de acuerdo con las mediciones realizadas por XRD en dicha zona, como se muestra en la Figura 5. Cabe destacar que la influencia de los demás elementos aleantes del acero fue descartada, ya sea por su reducida concentración - Al, o por su reducida solubilidad en el  $\alpha$ -Fe - C <sup>(16)</sup>, S <sup>(17)</sup>, P <sup>(18)</sup>, Cu <sup>(19)</sup>, Ca <sup>(20)</sup> y N <sup>(17)</sup>. Por iguales consideraciones, fue descartada la influencia del B <sup>(21)</sup>, proveniente del material de aporte.

También en la Figura 5 se puede ver como  $a$  descende hasta  $\sim 2.8635$  Å. Teniendo presente la ecuación (1), y tanto la máxima concentración de Si como la mínima concentración de Mn medida en la junta, se obtiene:

$$a_{\text{mínimo Junta}} = 2.8664 - 0.00069 \times [5.02] + 0.0006 \times [0.77] = 2.8634 \text{ \AA}$$

valor que es prácticamente coincidente con el mínimo valor medido mediante XRD. De esta manera se pudo relacionar la microestructura y la composición química con la estructura obtenida por XRD tanto en la junta como en el metal base.

En lo que respecta a la asimetría del parámetro de red a través de la junta, y por consiguiente de su composición química, está ya fue reportada en la literatura, destacándose el trabajo de Assadi *et al* <sup>(22)</sup>, donde se pone de manifiesto el efecto de los gradientes térmicos en la junta sobre el proceso de solidificación isotérmico. Para nuestras uniones, la presencia de los mismos puede tener origen en:

- El calentamiento mediante un horno de inducción: es inherente a este proceso la presencia de gradientes térmicos en la junta, tanto en la dirección longitudinal como radial de la junta, como fue reportado por Di Luozzo *et al* <sup>(23)</sup>.
- La geometría de la pieza: las especificaciones de fabricación del tubo indican una tolerancia de  $\pm 1\%$  para  $D_E$  ( $\pm 0.73$  mm), y de  $\pm 12.5\%$  para  $e$  ( $\pm 1.19$  mm). Por lo tanto, el error de posicionamiento de la pieza, y por lo tanto de la junta, respecto de la espira es de al menos  $\approx \pm 1$  mm. Esto produce un entrehierro irregular entre la junta y la espira, pudiendo dar lugar a gradientes térmicos diversos <sup>(24)</sup>.

## V. CONCLUSIONES

Para esta combinación de metal base - tubos sin costura de acero al carbono, y material de aporte - cintas amorfas del sistema Fe-Si-B, en la junta de los tubos unidos se desarrolla una microestructura con un abrupto contraste con la del metal base. Esta consta exclusivamente de granos de ferrita, enriquecidos en Si y empobrecidos en Mn respecto del metal base.

Del análisis de las mediciones de XRD de alta resolución y alta energía, se destaca la fuerte variación

del parámetro de red de los granos de ferrita través de la junta respecto del metal base. Se pudo demostrar que dichas variaciones se encuentran directamente relacionadas con los perfiles de composición química medidos en dicha zona - en particular de Si y Mn, teniendo presente cómo estos elementos afectan al parámetro de red  $a$  del  $\alpha$ -Fe. Por lo tanto, la caracterización mediante luz de sincrotrón nos permitió relacionar de manera unívoca la estructura identificada con la microestructura observada y la composición química medida tanto en la junta como en el metal base.

En lo que respecta a la falta de simetría respecto del espesor de la junta en ambos perfiles del parámetro de red y de la composición química, esta se encuentra asociada a fenómenos que tienen lugar durante el proceso TLPB que lo apartan de las predicciones teóricas, destacándose la presencia de gradientes térmicos en la junta, propios del método de aporte de calor utilizado y de las tolerancias geométricas de las piezas a unir.

## VI. REFERENCIAS

- 1 - D. F. Paulonis, D. S. Duvall and W. A. Owczarski, *Weld. J.*, **53**, 203-214 (1974).
- 2 - I. Tuah-Poku, M. Dollar and T. Massalski, *Metall. Trans. A*, **19**, 675-686 (1988).
- 3 - N. R. Philips, C. G. Levi and A. G. Evans, *Metall. Mater. Trans. A*, **39**, 142-149 (2007).
- 4 - J. Ruiz-Vargas, N. Siredey-Schwaller, N. Gey, P. Bocher and A. Hazotte, *J. Mater. Process. Technol.*, **213**, 20-29 (2013).
- 5 - G. O. Cook and C. D. Sorensen, *J. Mater. Sci.*, **46**, 5305-5323 (2011).
- 6 - D. F. Paulonis, D. S. Duvall and W. A. Owczarski, US3678570, USPTO (1972).
- 7 - S. Kishi, T. Maenosono and M. Sato, US5875954, USPTO (1999).
- 8 - M. Hamada, Y. Fukada, M. Ueda and Y. Komizo, US6059175, USPTO (2000).
- 9 - T. Shimizu, H. Horio, K. Kitou, S. Inagaki and R. Yamada, US6378760, USPTO (2002).
- 10 - N. Di Luozzo, M. Fontana and B. Arcondo, *J. Mater. Sci.*, **43**, 4938-4944 (2008).
- 11 - N. Di Luozzo, B. Doisneau, M. Boudard, M. Fontana and B. Arcondo, *J. Alloys Compd.*, **615**, S18-S22 (2014).
- 12 - J. H. Hubbell, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **33**, 1269-1290 (1982).
- 13 - J. Rodríguez-Carvajal, *Phys. B Condens. Matter*, **192**, 55-69 (1993).
- 14 - S.-J. Lee and Y.-K. Lee, *Scr. Mater.*, **52**, 973-976 (2005).
- 15 - M. Polcarová, S. Kadecková, J. Bradler, K. Godwod and J. Bak-misiuk, *Phys. status solidi*, **106**, 17-23 (1988).
- 16 - G. A. Roberts, R. Kennedy and G. Krauss, in "Tool Steels", ASM International (1998).
- 17 - B. Predel, in "Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry Volume 5e", Springer (1995).
- 18 - H. Okamoto, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **11**, 404-412 (1990).
- 19 - Y. Chuang, R. Schmid and Y. Chang, *Metall. Trans. A*, **15**, 1921-1930 (1984).
- 20 - H. Okamoto, *J. Phase Equilibria Diffus.*, **31**, 88-90 (2009).
- 21 - A. Brown, J. D. Garnish and R. W. K. Honeycombe, *Met. Sci.*, **8**, 317-324 (1974).
- 22 - H. Assadi, A. Shirzadi and E. Wallach, *Acta Mater.*, **49**, 31-39 (2001).
- 23 - N. Di Luozzo, M. Fontana and B. Arcondo, *J. Alloys Compd.*, **536**, S564-S568 (2012).
- 24 - V. Rudnev, D. Loveless, R. L. Cook and M. Black, in "Handbook of Induction Heating", Taylor & Francis (2002).