



ASOCIACION ARGENTINA  
DE MATERIALES

# Revista SAM

[www.materiales-sam.org.ar](http://www.materiales-sam.org.ar)

Registro N° ISSN 1668-4788

Volumen 1 Abril 2018

## Premios

### JIM 2017



SOFÍA SEGOBIA

PREMIO- FIN DE CARRERA DE GRADO



MYKHAYLO ROMANYUK

MENCIÓN ESPECIAL- FIN DE CARRERA DE GRADO

EDGARDO NIETO CASTRO

PREMIO – ESTUDIANTE DE GRADO



LUCIO GARCÍA

MENCIÓN ESPECIAL – ESTUDIANTE DE GRADO



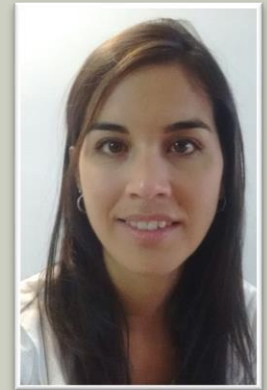


## TRANSFORMACIONES DE FASES SÓLIDO-SÓLIDO EN EL SISTEMA Al-Ni. PARTE II

S. Segobia<sup>1</sup>; S. Sommadossi<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Fac. de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Neuquén (8300), Argentina. sofi1088@gmail.com

<sup>2</sup>Instituto de Investigación en Tecnologías y Ciencias de la Ingeniería (IITCI) CONICET-UNCo, Neuquén (8300), Argentina. silvana.sommadossi@fain.uncoma.edu.ar



**Sofía Segobia**

Graduada de Ingeniera Química por la Universidad Nacional del Comahue en 2017.

Integro el Proyecto de Investigación "Estabilidad de fases en sistemas nanoestructurados con aplicaciones tecnológicas".

Obtuvo una beca de Capacitación Pre-Profesional Universitaria (PPU), en el Laboratorio de Metalografía y Soldadura en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Comahue.

### RESUMEN

*Uno de los sistemas que pertenece a las superaleaciones es el de Aluminio-Níquel. El objetivo de este trabajo es profundizar el análisis de sus fases intermetálicas (FIs) de mayor contenido de Ni, a 1000 y 1170°C, las cuales poseen atractivas características tecnológicas y diversas aplicaciones a nivel industrial. El proceso de Unión por Transición de Fase Líquida (Transition Liquid Phase Bonding, TLPB) permite obtener uniones de alta estabilidad mecánica y térmica, resistentes a la corrosión, y la formación de capas intermetálicas (CIs)/FIs de buena adhesividad con el sustrato, mediante procesos de difusión-reacción. Las CIs de mayor contenido de Ni crecen consumiendo a las capas de mayor contenido de Al. La secuencia es Al/C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>/C<sub>5</sub>/Ni, siendo C<sub>1</sub>: Al<sub>3</sub>Ni, C<sub>2</sub>: Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>: AlNi-rica en Al, C<sub>4</sub>: AlNi-pobre en Al y C<sub>5</sub>: AlNi<sub>3</sub>. Se realizaron estudios de morfología, cinética, composición química y comportamiento mecánico, utilizando técnicas de microscopía óptica, electrónica (SEM-EDS) y microdureza Vickers, en C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> con extensos tratamientos térmicos (TT). La capa C<sub>3</sub> presentó una morfología porosa, disminuyendo su espesor a costa de C<sub>4</sub> y un acelerado crecimiento de C<sub>5</sub>. C<sub>4</sub> evidenció a ambas temperaturas una morfología lisa y otra martensítica, donde C<sub>4</sub>-martensita se consumió en última instancia a costa de C<sub>5</sub>. A ambas temperaturas y extensos TT, creció una fase de morfología porosa que llamamos C<sub>5</sub>-Superior. Los resultados de composición química y de dureza evidenciaron que la misma, es similar a C<sub>5</sub> y se correlaciona con AlNi<sub>3</sub>. El estudio cinético reportó que a 1000°C, las capas C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> tienen un crecimiento parabólico controlado por difusión. A 1170°C, C<sub>4</sub> creció con un control por reacción en la interface, mientras que C<sub>5</sub>, cambió la modalidad parabólica de crecimiento cuando desapareció C<sub>3</sub>, incrementando sustancialmente su constante de crecimiento. Los valores de microdureza Vickers disminuyeron con el incremento del contenido de Ni, a ambas temperaturas*

### ABSTRACT

*One of the systems belonging to the superalloys is Nickel/Aluminum. The aim of this work is to deepen the analysis of this superalloy's inter-metallic phases (IPs) of higher Ni content, at 1000 and 1170°C, which have attractive technological characteristics and diverse industrial applications. The Transition Liquid Phase Bonding*

(TLPB) process allows obtaining joints with higher thermal and mechanical stability, corrosion resistance, and formation of inter-metallic layers (ILs)/IPs of good adhesion to the substrate through diffusion-reaction processes. The ILs with the highest Ni concentration grow by consuming the layers with the highest content of Al. The sequence is Al/L<sub>1</sub>/L<sub>2</sub>/L<sub>3</sub>/L<sub>4</sub>/L<sub>5</sub>/Ni, being L<sub>1</sub>: Al<sub>3</sub>Ni, L<sub>2</sub>: Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>: AlNi (Al rich), L<sub>4</sub>: AlNi (Al poor) and L<sub>5</sub>: AlNi<sub>3</sub>.

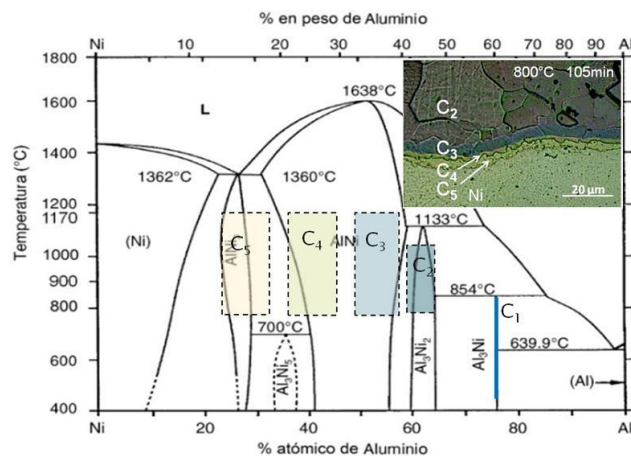
Morphology, kinetics, chemical composition and mechanical behavior studies were performed, using optical and electronic microscopy (SEM/EDS) and Vickers micro-hardness techniques in layers L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub> and L<sub>5</sub> under extensive thermal treatments (TT). Layer L<sub>3</sub> presented a porous morphology, decreasing its thickness at the expense of L<sub>4</sub> and an accelerated growth of L<sub>5</sub>. L<sub>4</sub> showed a smooth and a martensitic morphology at both temperatures, where L<sub>4</sub>-martensite was ultimately consumed at the expense of L<sub>5</sub>. A phase of porous morphology that we called L<sub>5</sub>-Superior, grew at both temperatures and extensive TT. The results of chemical composition and micro-hardness showed that it is similar to L<sub>5</sub> and correlates with AlNi<sub>3</sub> phase. The kinetic study reported that L<sub>4</sub> and L<sub>5</sub> exhibit parabolic growth, controlled by diffusion, at 1000 °C. L<sub>4</sub> grew, controlled by interface reaction, at 1170°C, while L<sub>5</sub> changed the parabolic growth when L<sub>3</sub> disappeared, increasing its growth rate constant. Vickers micro-hardness values decreased with Ni concentration at both temperatures.

## INTRODUCCIÓN

Considerando las aleaciones utilizadas en ingeniería, se encuentran las llamadas superaleaciones, en particular las de base Níquel, que poseen una elevada resistencia mecánica y a la corrosión, incluso a altas temperaturas. Las mismas tienen un amplio rango de aplicaciones (turbinas, intercambiadores de calor, cámaras de combustión, entre otros). Por otro lado existen recubrimientos protectores en base Ni de importancia industrial, que son utilizados como recubrimientos anticorrosivos. Sin embargo, en estas superaleaciones se presentan problemas referentes a la soldabilidad de las mismas, mientras que en relación a los recubrimientos, el mayor problema es el de adhesión al sustrato utilizado. Mediante la aplicación del proceso de Unión por Transición de Fase Líquida (*Transition Liquid Phase Bonding*, TLPB) se pretende abordar estas dos problemáticas, ya que el mismo permite obtener uniones de alta estabilidad mecánica y térmica, resistentes a la corrosión, y la formación de capas/fases intermetálicas (CIs/FIs) de buena adhesividad con el sustrato [1,2]. Uno de los sistemas que intervienen en las aleaciones anteriores, y que fue estudiado en este trabajo, es el de Aluminio-Níquel. Las FIs de este sistema poseen atractivas características tecnológicas y diversas aplicaciones a nivel industrial.

Mediante el método TLPB se observó que este sistema crece en forma de capas, donde las

CIs de mayor contenido de Ni se desarrollan consumiendo a las capas de mayor contenido de Al. La secuencia es Al/C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>/C<sub>5</sub>/Ni, siendo C<sub>1</sub>: Al<sub>3</sub>Ni, C<sub>2</sub>: Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>: AlNi-rica en Al, C<sub>4</sub>: AlNi-pobre en Al y C<sub>5</sub>: AlNi<sub>3</sub>. En la Fig.1 se presenta el diagrama de equilibrio de fases del sistema Al-Ni [3], donde se indican las CIs nombradas anteriormente en el rango de temperaturas de 800-1170°C, además se observa la micrografía óptica de una muestra a 800°C y 105 min de TT con las distintas CIs presentes, correspondiente a investigaciones previas del grupo [4].



**Figura 1.** Diagrama de equilibrio de fases del sistema Al-Ni [3] indicando las CIs entre 800-1170°C. Se presenta la micrografía óptica de una muestra a 800°C con las CIs presentes [4].

En este trabajo se realizaron estudios de morfología, cinética, composición química y comportamiento mecánico, utilizando técnicas de microscopía óptica, electrónica (SEM-EDS) y microdureza Vickers, en las capas C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> con extensos TT.

## METODOLOGIA

Se generaron cuplas de difusión-reacción utilizando Níquel de alta pureza (4N) como sustrato y Aluminio (4N) como material de aporte. Se comenzó por el acondicionamiento de los mismos, seguido por el montaje Ni/Al/Ni y por último la generación de las uniones.

Se cortaron discos de Ni de 1mm de espesor con una sierra diamantada (Struers) y luego pulidos en una pulidora de velocidad variable (Struers) con pasta de diamante de 15 µm hasta calidad espejo. Los folios de Al de entre 200 y 500 µm de espesor, se montaron entre los discos de Ni ejerciendo presión mediante una prensa, para asegurar el contacto entre las superficies activas durante el primer TT. Los pares de difusión se sometieron a sucesivos TT en hornos eléctricos a temperatura constante, en este caso a 1000 y 1170°C, utilizando ampollas de cuarzo, con una atmósfera inerte de Ar y previa evacuación de aire para evitar la oxidación de las muestras. Luego de cada calentamiento, las ampollas con las muestras en su interior, fueron enfriadas en agua, procurando de esta manera detener los procesos de difusión-reacción llevados a cabo en ese momento. Los cortes transversales de los pares difusivos se pulieron con papeles de lija y pasta de diamante hasta 1 µm. Se realizó el ataque químico con una solución que constaba de una parte de HCl, tres partes de HNO<sub>3</sub> y una parte de H<sub>2</sub>O, para realizar la inspección morfológica y las mediciones de espesor de las CIs en la zona de unión. Para estas etapas se utilizó un microscopio óptico con aumentos de hasta 100X (LEICA DMI 3000M). Los ensayos de microdureza de las CIs se realizaron con un microdurómetro Vickers de carga variable (Wolpert) promediando al menos 3 indentaciones. La determinación de la composición química de las capas de FIs se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) a partir de la observación del corte transversal de la zona de unión.

## Cálculos

La cinética de crecimiento de las CIs de mayor contenido de Ni, se puede modelar según la siguiente ley de potencia presentada en la Ec.1 [5]:

$$x = k \cdot t^n \quad (1)$$

Tomando logaritmos se obtiene la siguiente expresión presentada en la Ec.2:

$$\log(x) = \log(k) + n \cdot \log(t) \quad (2)$$

Donde x es el espesor de la CI, t el tiempo de TT, k es la constante de crecimiento y n el factor exponencial. El factor exponencial es indicativo del tipo de mecanismo controlante durante el proceso de crecimiento de las CIs. Valores de n tendiendo a 0,5 revelan control por difusión, mientras que valores tendiendo a 1 indican que el mecanismo controlante es por reacción en la interfaz.

La medida del espesor de cada CI, luego de cada TT, se utilizó en la Ec.2 para las temperaturas de análisis. Al graficar  $\log(x)$  vs  $\log(t)$ , de la pendiente resultante, se obtuvo el valor del factor exponencial n y de la ordenada al origen, se calculó el valor de la constante de crecimiento k.

La Ec.1 se utilizó para realizar el ajuste con el modelo, graficando x vs. t(modelo lineal) si el mecanismo era controlado por reacción en la interfaz y x vs.  $t^{0.5}$  (modelo cuadrático) si el crecimiento estaba controlado por difusión, para obtener el nuevo valor de la constante de crecimiento, k\*, es decir, el valor de la constante cuando se utiliza el valor de n teórico. Este análisis se realizó sólo en las instancias en que las FIs crecían.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentarán los resultados de morfología, composición química, cinética de crecimiento y microdureza para las distintas CIs a 1000 y 1170°C.

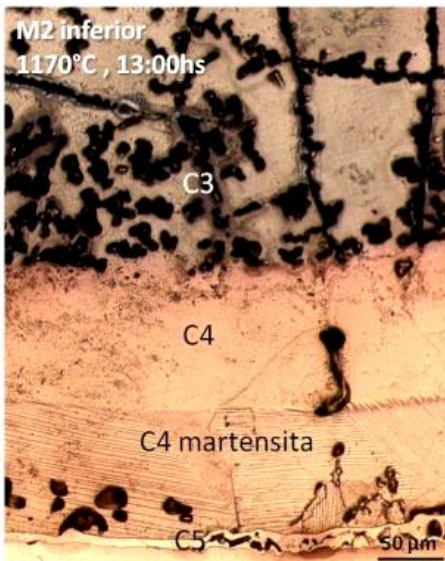
### Morfología

Tanto a 1000 como a 1170°C, la capa C<sub>3</sub> presentó una morfología porosa, disminuyendo su espesor a costa de C<sub>4</sub> y un acelerado crecimiento de C<sub>5</sub>. C<sub>4</sub> evidenció una morfología lisa, en contacto con C<sub>3</sub> y otra martensítica en contac-

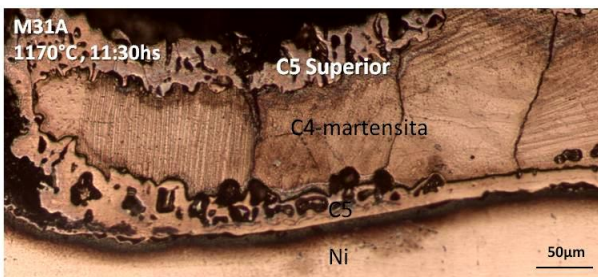
to con C<sub>5</sub>, donde C<sub>4</sub>-martensita se consumió en última instancia a costa de C<sub>5</sub>. Este tipo de morfología martensítica fue reportada anteriormente por C. M. Wayman et al. [6] en muestras de Al-Ni con composiciones entre 36,6 y 37 % at.Al, homogeneizadas a 1200 °C y enfriadas rápidamente en agua.

A ambas temperaturas y extensos TT, creció una fase de morfología porosa que llamamos C<sub>5</sub>-Superior, rodeando a la superficie de C<sub>4</sub>-martensita. Los resultados de composición química y de dureza evidenciaron que la misma, es similar a C<sub>5</sub> y se correlaciona con la fase AlNi<sub>3</sub>.

En la Fig.2(a) se presenta la micrografía óptica de una muestra a 1170°C con 13hs de TT, donde se observa la morfología de las distintas CIs. Luego, en la Fig.2 (b) se expone la micrografía óptica donde se observa la fase C<sub>5</sub>-Superior que rodea la superficie de C<sub>4</sub>-martensita para la muestra M31A a 1170°C.



(a)



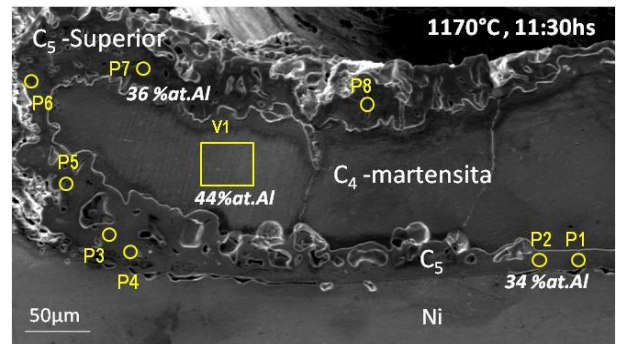
(b)

**Figura 2.** Micrografías ópticas a 1170°C. Presencia de las CIs a 13 hs de TT (a). Presencia de C<sub>5</sub>-Superior que rodea a C<sub>4</sub>-martensita (b).

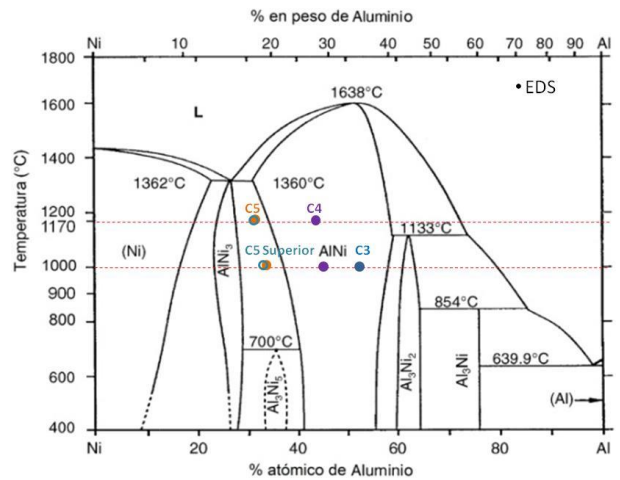
### Composición

Los resultados obtenidos de composición química en cada CI, obtenidos mediante SEM/EDS, se encontraron dentro del rango de estabilidad de composición que admite cada fase en el diagrama de equilibrio. En la Fig. 3(a) se presenta la micrografía SEM de una muestra a 1170°C con los puntos y ventanas medidos en las CIs.

En la Fig. 3(b) se observa el diagrama de equilibrio de fases del sistema Al-Ni con los resultados promedio del análisis químico, de las capas C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> y C<sub>5</sub>-Superior a ambas temperaturas.



(a)



(b)

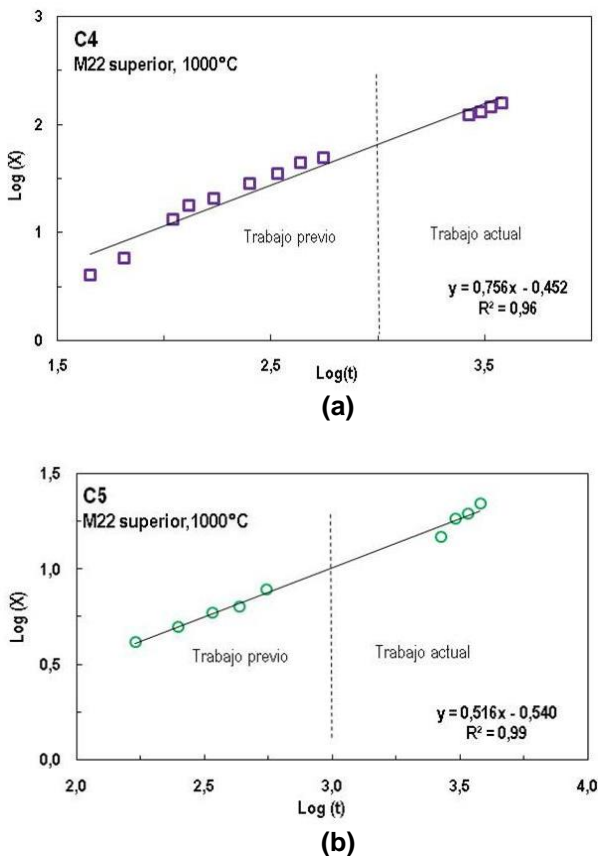
**Figura 3.** Micrografía SEM con posiciones de análisis EDS en las CIs generadas a 1170°C/11:30hs (a). Diagrama de equilibrio de fases del sistema Al-Ni con los resultados del análisis químico (b).

### Cinética de crecimiento

El estudio cinético reportó que a 1000°C, las capas C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> tienen un crecimiento parabólico. A 1170°C, C<sub>4</sub> creció de manera lineal con un control por reacción en la interface, mientras que

C<sub>5</sub>, en las primeras instancias de crecimiento presentó un control por difusión y modalidad parabólica [4]. Sin embargo, a medida que se avanzó en el tiempo con los TT en este trabajo, se observó que esta capa cambió la modalidad parabólica de crecimiento cuando desapareció C<sub>3</sub>, incrementando sustancialmente su constante de crecimiento y resultando un valor de n por encima del valor teórico 1.

En la Fig. 4 (a) se observa el gráfico del ajuste logarítmico de los datos de espesor x y tiempo de TT para la capa C<sub>4</sub> a 1000°C, mientras que en (b) se expone el gráfico correspondiente a la capa C<sub>5</sub>, a la misma temperatura. Cabe aclarar que se adjuntaron datos de trabajos previos del grupo de investigación [4].



**Figura 4.** Gráficos del ajuste logarítmico del espesor x y tiempo de TT a 1000°C. Capa C<sub>4</sub> (a). Capa C<sub>5</sub> (b).

En la tabla 1 se presentan los valores de los parámetros n y k experimentales y teóricos (indicados con asterisco) a 1000 y 1170°C respectivamente, obtenidos a partir del ajuste logarítmico de los datos de espesor x y tiempo de TT.

**Tabla 1.** Valores de los parámetros cinéticos n y k, experimentales y teóricos, para C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> a 1000°C y 1170°C.

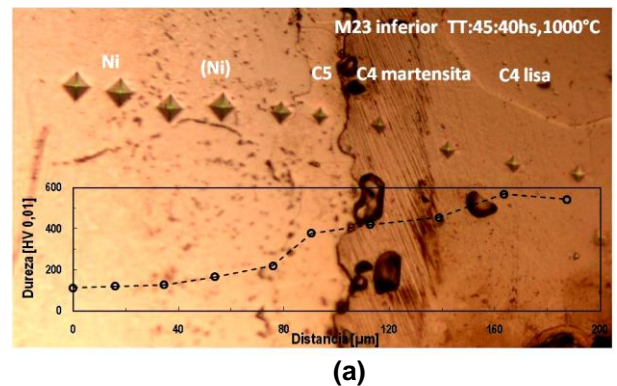
1000°C				
Ci	n	k		R <sup>2</sup>
C <sub>4</sub>	0,76	2,07x10 <sup>-15</sup>	m <sup>2</sup> /s	0,96
	0,5*	9,44x10 <sup>-14</sup>	m <sup>2</sup> /s*	0,97*
C <sub>5</sub>	0,52	1,38x10 <sup>-15</sup>	m <sup>2</sup> /s	0,99
	0,5*	1,80x10 <sup>-15</sup>	m <sup>2</sup> /s*	0,98*
1170°C				
C <sub>4</sub>	0,85	1,46x10 <sup>-08</sup>	m/s	0,98
	1*	5,37x10 <sup>-09</sup>	m/s*	0,85*
C <sub>5</sub> (a)	0,60	2,17x10 <sup>-16</sup>	m <sup>2</sup> /s	0,90
	0,5*	6,27x10 <sup>-16</sup>	m <sup>2</sup> /s*	0,85*
C <sub>5</sub> (b)	1,46	1,31x10 <sup>-11</sup>	m/s	0,96
	1*	4,50x10 <sup>-10</sup>	m/s*	0,95*

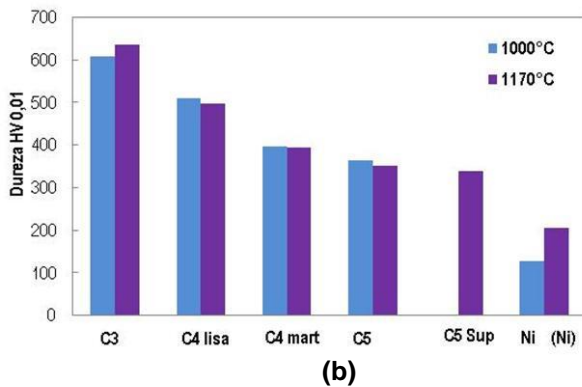
(\*)Valores obtenidos utilizando n teórico.  
 (a) Primera etapa de crecimiento de C<sub>5</sub>.  
 (b) Segunda etapa de crecimiento de C<sub>5</sub>.

**Microdureza**

Los valores de microdureza Vickers en general disminuyeron con el incremento del contenido de Ni en las CIs, a ambas temperaturas.

En la Fig.5(a) se exhibe la micrografía óptica de una muestra a 1000°C indicando las CIs presentes, donde se observan las indentaciones realizadas y el gráfico de dureza HV0,01 según la distancia en micrómetros. La Fig.5 (b) expone el gráfico de dureza HV0,01 de las distintas CIs con respecto a la temperatura.





**Figura 5.** Dureza Vickers HV 0,01 vs distancia en micrómetros a 1000°C (a). Dureza Vickers HV0,01 de cada CI según la temperatura (b).

Se aprecia un aumento relativo de la dureza de C<sub>3</sub> a 1170°C, debido probablemente a la dispersión de datos como consecuencia de la morfología porosa de dicha capa. Con respecto a las capas C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub>, en general no hubo variación con respecto a la temperatura. A 1170°C la dureza en C<sub>5</sub> y C<sub>5</sub>-Superior, resultó similar entre ambas con valores de 352HV0,01 para C<sub>5</sub> y 338HV0,01 para la restante. Luego, a esta misma temperatura se observó un aumento de los valores de dureza en el sustrato Ni. Esto podría relacionarse con la difusión de Al hacia el Ni, conformando la solución sólida (Ni) de este sistema.

### CONCLUSIONES

Las CIs a ambas temperaturas no presentaron variaciones en los valores de composición química a TT prolongados.

Se observó porosidad en C<sub>3</sub> y en cercanías de la interface C<sub>4</sub>/C<sub>5</sub>, a partir de TT prolongados.

C<sub>4</sub> evidenció transformación martensítica a 1000 y 1170°C para prolongados TT.

Existe difusión de Al hacia el Ni, que conforma la solución sólida (Ni) en contacto con C<sub>5</sub>, la cual a 1170°C posee mayor espesor que a 1000°C.

Crecimiento de C<sub>5</sub>-Superior, rodeando a C<sub>4</sub>, a prolongados TT para ambas temperaturas, la cual tuvo composición química similar a C<sub>5</sub>.

La cinética de crecimiento reportó a TT prolongados:

- 1000°C: C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> presentan un crecimiento parabólico controlado por difusión.

- 1170°C: C<sub>4</sub> mantiene un crecimiento lineal controlado por reacción en la interface. C<sub>5</sub> cambia

su modalidad de crecimiento parabólico a uno “supra-lineal”, la constante k aumenta varios órdenes de magnitud, lo cual se puede relacionar con un proceso de difusión superficial.

En relación a la microdureza Vickers, se observó una tendencia a la disminución de la misma con el aumento de la concentración de Ni.

Los valores de dureza de C<sub>5</sub> y C<sub>5</sub>-Superior a 1170°C fueron similares y sumado a la similitud de composición química, esta última se correlaciona con la fase AlNi<sub>3</sub>.

### AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Universidad Nacional del Comahue (UNCo) por financiar parte del trabajo mediante el Proyecto de Investigación PIN 04/1187.

### REFERENCIAS

- [1] W. F. Gale, D. A. Butts. *Sci. and Tech. of Welding and Joining*. **9** (2004), 283-300.
- [2] A. Urrutia, S. Tumminello, S. Sommadossi. Crecimiento de nuevas fases intermetálicas en el sistema binario Al-Ni. *Anales SAM/CONAMET*, (2012).
- [3] H. J. Okamoto. *Phase Diagram Updates. J of Phase Equilibria*. **14** (1993), 257-259.
- [4] A. Urrutia, S. Tumminello, S.F. Aricó, S. Sommadossi. Characterization of Al-Ni intermetallics around 30–60 at% Al for TLPB application. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, **44** (2014)108-113.
- [5] G. V. Kidson, Some aspects of the growth of diffusion layers in binary systems. *J. of Nucl. Mater*, **3** (1961), 21-29.
- [6] S. Chakravoty, C.M. Wayman. *The Thermoelastic Martensitic Transformation in β' Ni-Al Alloys: I. Crystallography and Morphology. Metallurgical Transactions*, **7A** (1976), 555-568.