



**SOLDADURA POR APORTE EN ALEACIONES DE
TITANIO PARA USO EN APLICACIONES
AEROESPACIALES EN CONDICIONES DE
ELEVADA TEMPERATURA. DESARROLLO DE
PROCESO Y CARACTERIZACIÓN DE
MATERIALES**

Tesis Doctoral

XABIER HERNÁNDEZ MATEO

Donostia, 2017

Agradecimientos

Gracias a mis tutoras, Ana García, por su paciencia, criterio y dedicación y a Cristina Jiménez, que además de dedicar tanta atención y trabajo durante el desarrollo de esta tesis, ha sido un placer ser guiado por ella en el departamento de soldadura de Tecnalia. A Xabier Azpiroz y Bernaitz Arregi, que me han ayudado en todo lo posible y que son una importante parte del presente trabajo, además de lo que he aprendido de ellos.

Gracias a las múltiples personas que en Tecnalia han puesto de su parte para la consecución de esta tesis: Jorge Bárcena, Miguel Lagos, Beatriz Pérez, Alberto Pelayo, Pepe Oncala, el equipo de ensayos, el equipo del taller, el departamento aeroespacial en general y tantos otros con los que he colaborado durante estos años.

Gracias a los que me han acompañado en estos años en mi trayectoria en Tecnalia, formada por esa mesa de comedor (Xabi, Eneritz, Cecilia, Ainhoa y Amaia) y tantos otros que me han hecho mucho más agradable este período. Y gracias al grupo de becarios con los que empecé este largo camino, entre ellos especialmente a Ane, Mikel, Lander y Teresa (¡lo conseguimos!).

Gracias a todos los colegas de otras empresas que han participado en los proyectos relacionados con este trabajo.

Gracias a todos los amigos que me han estado animando y me han recargado las pilas. Gracias a toda la cuadrilla, a la que no he dedicado demasiadas horas de compañía durante este tiempo, por sentirme siempre apoyado. A Txapi, Txomon por partida doble por esos encierros y ausencias.

Y por ultimo gracias a los que más se lo merecen, a la familia, con un apoyo continuo e incondicional de Iker, Pilar y Ione. A la amoña que ha estado todo este tiempo conmigo aunque no ha podido llegar a verlo por poco. Y sobretodo gracias a vosotros, Aita y Ama, el 100% de esta tesis os la debo a vosotros.

0. Índice

0. Índice	5
1. Introducción.....	9
1.1 Planteamiento.....	9
1.2 Estado del arte	13
1.2.1 Introducción a los TPS.....	13
1.2.2 Composite de matriz cerámica	15
1.2.3 Procesos de unión	18
1.2.4 Proceso de braseado y su empleo para las uniones CMC – Metales	19
1.3 Braseado de C/SiC y Ti6Al4V con Ag-Cu-Ti como material de aporte.....	35
1.3.1 Microestructura.....	35
1.3.2 Caracterización Mecánica	36
1.4 Conclusiones	40
2. Materiales y equipamiento	41
2.1 Materiales base a unir	41
2.1.1 Aleaciones de Titanio.....	41
2.1.2 C/SiC	43
2.2 Materiales de aportación	50
2.2.1 Aleaciones de braseado. Ticusil.....	50
2.2.2 Cargas en el aporte	53
2.3 Equipamiento de producción de muestras.....	55
2.3.1 Horno de vacío	55
2.3.2 Túrbula	56
2.3.3 Balanza	57
2.4 Equipamiento y técnica de medida y caracterización	57
2.4.1 Máquina universal de ensayos mecánicos	57
2.4.2 Microscopios.....	58
2.4.3 Dilatometría.....	59
3. Adición de cargas en el aporte de braseado.....	61
3.1 Introducción.....	61
3.2 Estado del arte de las uniones braseadas disimilares con modificaciones en el aporte	62
3.2.1 Braseado activo con capas intermedias	62
3.2.2 Braseado activo con adiciones en el aporte	64
3.2.3 Conclusiones del estudio del estado del arte	74
3.3 Descripción del trabajo realizado	77
3.3.1 Objetivo	77
3.3.2 Planteamiento experimental	77
3.3.3 Estudio y selección del formato de carga de C.....	80
3.3.4 Estudio de las cargas de SiC como adición del aporte	103
3.3.5 Estudio comparativo entre distintos tipos de cargas combinadas para su optimización.....	104
3.3.6 Estudio del efecto del posicionamiento de las piezas durante el proceso.....	107
3.4 Análisis de los resultados	109
3.4.1 Estudio y selección del formato de carga de C.....	109
3.4.2 Estudio del aporte modificado con cargas de SiC	129

3.4.3	Estudio del aporte con cargas cerámicas y carga adicional de Titanio	131
3.4.4	Estudio comparativo entre distintos tipos de cargas combinadas para su optimización.....	139
3.4.5	Estudio del efecto del posicionamiento de las piezas durante el proceso.....	150
3.5	Conclusiones	152
4.	Desarrollo del método de unión mediante modificaciones superficiales en el CMC.....	155
4.1	Introducción.....	155
4.2	Estado del arte sobre uniones mediante modificaciones superficiales	155
4.2.1	Perforaciones	157
4.2.2	Porosidad controlada.....	163
4.3	Desarrollo experimental	165
4.3.1	Mecanizado de las perforaciones	165
4.3.2	Diseño de las uniones con el CMC perforado	170
4.4	Análisis mecánico y microestructural de las uniones producidas	175
4.5	Análisis de los resultados	178
4.5.1	Caracterización mecánica de las uniones con perforaciones en el CMC.....	178
4.5.2	Microestructura de las uniones con CMC perforados	195
4.6	Conclusiones	198
5.	Pruebas en condiciones de reentrada.....	201
5.1	Introducción.....	201
5.2	Estado del Arte sobre los ensayos de reentrada.....	203
5.3	Desarrollo experimental	209
5.3.1	Planteamiento de los estudios realizados	209
5.3.2	Ensayos de reentrada de choque térmico	210
5.3.3	Ensayos de vibraciones en reentrada	228
5.4	Resultados	233
5.4.1	Ensayo de choque térmico con unión básica.....	233
5.4.2	Ensayo de choque térmico con un TPS a sub-escala	236
5.4.3	Ensayo de choque térmico con una loseta del TPS	242
5.4.4	Ensayo de vibración con una loseta del TPS	245
5.5	Conclusiones	247
6.	Conclusiones y posibles vías de futuro.....	249
7.	Bibliografía.....	259

Nomenclatura y acrónimos

TPS = Thermal Protection System

CMC = Composite de matriz cerámica

CMM = Composite de matriz metálica

C/SiC = Composite de matriz de carburo de Silicio y fibras de Carbono

CTE = Coeficiente de expansión térmico

HCP = Celda hexagonal compacta

BCC = Celda cúbica centrada en el cuerpo

MPa = Megapascales

ASTM = American Society for Testing and Materials

Kf = factor de intensidad de tensiones crítico

KIC = Tenacidad a la fractura

FS/BS = Escudo frontal/Escudo trasero

E = Módulo elástico

PAN = Polyacrylonitrile

MPP = Brea de mesofase

RT=Temperatura ambiente

PIP = Infiltración polimérica y pirolisis

RTM = Resin Transfer Moulding

RPC = Reaction Product Control

Fv= Fracción de volumen

PAN = Poliacrilonitrilo

ILSS = Tensión a cortadura interlaminar

α = Aleación alfa

β = Aleación beta

$\alpha+\beta$ = Aleación alfa+beta

da/dN = velocidad de progresión de la grieta

σ_Y = Tensión de fluencia

σ_U = Tensión última

DOE = Diseño de experimentos

IR = Infrarrojos

SHEFEX = Sharp Edge Flight Experiment

DLR = Centro Aeroespacial Alemán

AAC = Centro Aeroespacial Austríaco

EADS = European Aeronautic Defence and Space Company

VTA = Vehículo de transferencia automatizada

WRK = Cámara de reentrada

FP7 = Programa marco 7

LC = Caso de Carga

CTA = Centro Tecnológico de Araba

SiC_p = Partículas de SiC

Ti_p = Partículas de Ti

1. Introducción

1.1 Planteamiento

La carrera espacial está pasando hoy en día por dificultades que provocan una notable desaceleración debido a la situación de crisis económica en la que se encuentra nuestra sociedad. Esta situación provoca un menor destino de recursos a la investigación, y por consiguiente, un menor avance en el desarrollo de nuevas tecnologías en numerosos campos como los de diseño, fabricación, etc.

Debido a dicha situación económica uno de los aspectos sobre los que se está haciendo hincapié es el aumento de la vida útil de los vehículos espaciales. En el caso concreto de los transbordadores, vehículos espaciales utilizados para el transporte de astronautas, se busca que sean capaces de realizar más de un único vuelo.

Para poder desarrollar vehículos capaces de realizar varias misiones es necesario incorporar tecnologías avanzadas que permitan evitar la degradación de los materiales y subsistemas. De los diferentes elementos que componen el transbordador, los aislantes térmicos son los que presentan un mayor deterioro. Estos elementos son los encargados de proteger térmicamente la aeronave y deben superar las condiciones extremas, entre ellas, temperaturas superficiales superiores a los 1500°C.

Una de las alternativas para construir estos escudos térmicos exteriores reutilizables se basa en diseños constituidos por una estructura sándwich. Las pieles del sándwich realizan funciones diferentes: mientras que la piel exterior debe estar constituida por materiales que soporten las altas temperaturas, la piel interior es la encargada de la conexión con los materiales estructurales. Por ello es necesario que el núcleo del sándwich esté constituido por elementos que permitan una mala conductividad térmica. En la Figura 1b se puede observar un esquema del diseño de materiales del escudo térmico.

Para la fabricación de estas estructuras sándwich es necesaria la realización de uniones entre las pieles y el núcleo. En la mayoría de las ocasiones estos son materiales de muy diferente naturaleza. Una de las soluciones para realizar esta unión consiste en el proceso de braseado (también llamada soldadura fuerte), aunque también se pueden emplear otros métodos de unión, como las uniones mecánicas.

Las uniones mecánicas se han utilizado para la unión de la parte cerámica de estos escudos térmicos, denominados TPS (Thermal Protection System), con su parte metálica. Este tipo de uniones también se emplearon para la fijación del sándwich completo a los materiales de la aeronave, siendo el origen de históricos accidentes espaciales como el del transbordador *Columbia* en el año 2003. En este suceso, se desprendió una loseta que formaba parte del escudo de aislamiento térmico lo que provocó un accidente catastrófico. Esta loseta, anclada mecánicamente, se desprendió debido a la vibración producida en el despegue. El estudio de la mejora de los métodos de unión o fijación de estas losetas es un aspecto crítico desde el punto de vista de seguridad, sobre el cual versa el presente trabajo de investigación.

De los diferentes procesos de unión, el proceso de soldadura fuerte o braseado se presenta como una alternativa con grandes posibilidades de mejora frente a las uniones mecánicas. De este modo, el desarrollo del proceso de braseado permite adecuar la unión a las condiciones que, principalmente en el momento de la reentrada atmosférica, debe enfrentarse.

Sin embargo, la elección del proceso de braseado como alternativa de unión presenta retos a los que enfrentarse. La unión de materiales de diferente naturaleza implica, sobre todo cuando se requieren temperaturas elevadas, la aparición de tensiones de origen térmico muy diferenciadas en cada tipo de material implicado. Estas tensiones derivan en una disminución de la resistencia de la unión en comparación con los valores que poseen los materiales base.

La actividad en la que se centra el presente trabajo aborda la unión disimilar entre el composite de matriz cerámica C/SiC, elegido como material que soporta elevadas temperaturas, y la aleación de Titanio Ti6Al4V, elegida como material metálico. Posteriormente este sistema deberá fijarse a la estructura de la nave. En el presente trabajo se empleará TiCuSil[®](1) como material de aportación, de base Ag.

El estudio llevado a cabo ha incluido modificaciones al citado material de aportación con el fin de adecuar algunas de sus propiedades a los requerimientos de la aplicación con el objetivo de aumentar la fiabilidad de estas uniones.

Aunque el origen de la investigación es dar respuesta a una necesidad que se encuentra dentro del campo espacial, el tipo de uniones desarrolladas van a poder ser empleadas para diferentes aplicaciones en las que se requieran condiciones extremas de temperatura como pueden ser aplicaciones en el sector de la energía solar, energía nuclear, automoción, etc.

El objetivo de este trabajo es el desarrollo de un proceso de unión por soldadura fuerte entre el composite C/SiC y la aleación de Titanio Ti6Al4V que permita incrementar las propiedades mecánicas de la unión hasta valores más cercanos a los de los materiales base y que soporte las condiciones extremas que se dan en las aplicaciones aeroespaciales. Para la consecución de este objetivo se analizarán los dos factores del proceso que se han considerado más relevantes:

- La modificación del aporte comercial empleado en el braseado, Ticusil.
- La modificación de la superficie del sustrato de CMC para incrementar la resistencia de la unión.

La primera línea de trabajo se basa en el desarrollo de un material de aportación con un coeficiente de expansión térmico (CTE) "a medida" que permita compensar las tensiones en la intercara de la unión. Este nuevo material de aportación se basa en la modificación de un material de aportación comercial (Ticusil) mediante la adición de diferentes cargas. Estas cargas, de bajo CTE, actúan sobre el CTE del aporte acercándolo al del composite cerámico (material cuyo CTE se encuentra en torno a los $2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$), donde el efecto de estas tensiones es más crítico.

La segunda línea de trabajo consiste en la realización de unas perforaciones en la superficie del CMC (Figura 1a). Estas ayudarán a realizar un efecto de anclaje con el aporte y además

dificultarán el avance de las grietas que puedan producir una rotura frágil o incluso fallos catastróficos. Este tipo de efecto de refuerzo de la tenacidad a la fractura se basa en colocar obstáculos para el avance de las grietas, de manera que las grietas que se inicien deberán seguir un camino tortuoso, diversificándose y consumiendo una gran energía en procesos de avance de grieta. Adicionalmente, las uniones mediante el método propuesto conducirán a que los esfuerzos en la zona de unión nunca sean de tensión pura, sino que los importantes componentes de cizalla contribuirán a un gran consumo por deformación plástica de la zona de unión, reduciendo así la probabilidad de fallo frágil catastrófico.

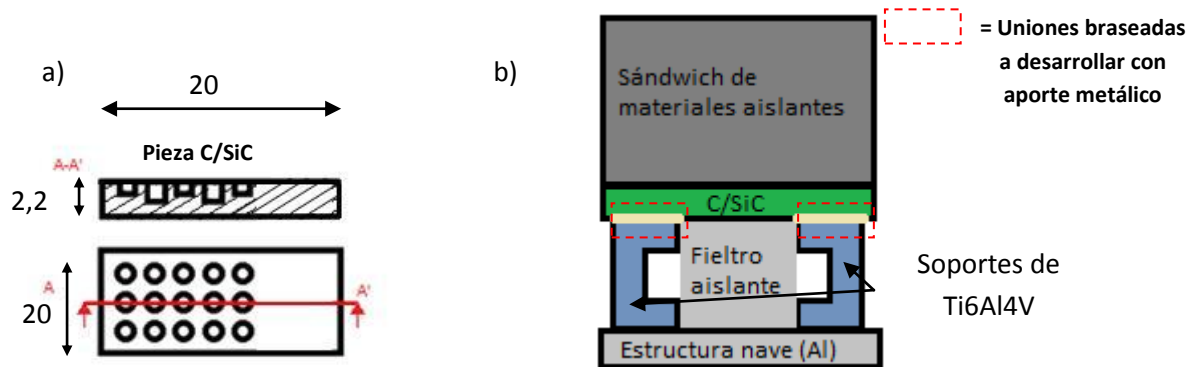


Figura 1: a) Esquema simplificado de las perforaciones superficiales en el CMC, b) Esquema del escudo térmico (TPS).

El presente documento contiene el trabajo desarrollado y el análisis de los resultados de acuerdo a la siguiente estructura:

El capítulo 1 realiza una **exposición de la tesis y de la hipótesis de partida**. Se lleva a cabo un trabajo de búsqueda bibliográfica relacionada con la unión braseada disimilar entre los CMC y metales, con materiales de aporte base Ag-Cu. El estudio bibliográfico permite identificar los problemas de la unión directa de los materiales disimilares.

El capítulo 2 describe los diferentes **materiales y equipos** empleados en el desarrollo del trabajo llevado a cabo. Se describen los materiales base de la unión (C/SiC, Ti6Al4V) y el Ticusil como material de aportación. También se detallan los diferentes equipos empleados para los estudios experimentales realizados.

Para resolver los problemas de la unión se plantearon las dos vías de trabajo que se desarrollan en profundidad durante la experimentación: Modificación del material de aportación y modificación superficial del CMC.

Esta primera vía aparece planteada en el capítulo 3, y se estudia la **inclusión de refuerzos tanto cerámicos como metálicos en el metal de aporte Ticusil**. La adición de los diferentes refuerzos metálicos (de Titanio) y cerámicos (tanto de Carbono como de SiC) al aporte Ticusil se estudian inicialmente de forma individual. Para conocer los valores óptimos de las variables que definen el proceso se realizan dos DOEs (diseño de experimentos planteado con tratamiento estadístico), uno para cada refuerzo cerámico mezclado con el metálico (SiC+Ti y C+Ti). Los rangos de valores de estas variables en el DOE se fijan a través de una experimentación previa.

En el caso del Carbono, se realiza inicialmente una selección del mejor formato: polvo y fibras cortas. Para ello se desarrolla un procedimiento de dispersión, y se evalúa el límite de percolación en el aporte para cada formato de carga de C mediante los ensayos de mojabilidad. La cuantificación de la disminución del CTE por la adición de cargas se evalúa finalmente mediante ensayos dilatométricos. En el caso del SiC, la selección del formato se realiza a través del análisis las características de los formatos de carga.

En el capítulo 4 se presentan las **perforaciones en el CMC** como vía de estudio. Consiste en evaluar el proceso de mecanizado de perforaciones en el CMC para que puedan servir como puntos de anclaje del material de aportación. La realización de las perforaciones pasa por una optimización tanto de forma, como de profundidad, diámetro y posición. También se selecciona el formato del aporte que mejor se adecúa a las perforaciones. Los parámetros óptimos se determinan mediante la caracterización con ensayos a cortadura.

Se valoran los resultados de las dos rutas recorridas y se selecciona la modificación superficial del CMC como la vía que permite maximizar la resistencia de la unión. Como consecuencia se diseñan las muestras para realizar caracterizaciones posteriores empleando las perforaciones en el C/SiC en su fabricación.

En el capítulo 5 se presenta **la validación de la solución seleccionada en condiciones extremas.** Se realizan ensayos en condiciones extremas (ciclos de choque térmico y ensayo de vibraciones) a tres diferentes escalas (probeta, semi-prototipo y prototipo final), aumentando el tamaño y número de componentes de la probeta en cada escala. El ensayo de choque térmico se realiza primero para las probetas de las soldaduras aisladas, después para el semi-prototipo (a una escala menor que un TPS final) y por último para un prototipo final de una loseta del TPS. También se realizan ensayos mecánicos de vibraciones únicamente al prototipo final de una loseta de un TPS recreando las condiciones de uso durante una misión espacial.

Finalmente, en el capítulo 6 se resumen las **conclusiones generales del trabajo y se presentan las líneas de investigación futuras.**

1.2 Estado del arte

1.2.1 Introducción a los TPS

En las misiones espaciales de reentrada en atmósfera se requiere que una cápsula vuelva a la tierra para retornar astronautas, muestras, etc. Estas cápsulas no sólo sirven para la reentrada terrestre sino que son válidas para la entrada en atmósferas de diferente naturaleza.

El sistema de protección térmico (TPS) es la barrera que tiene como objetivo principal proteger la cápsula de las exigentes condiciones que un viaje espacial requiere, llegando hasta los 2000°C en la reentrada atmosférica. El TPS protege, concretamente en la reentrada atmosférica, del calentamiento aerodinámico. Este tipo de calentamiento se produce en la superficie de un objeto durante la reentrada al soportar la combinación de la compresión y de la fricción superficial con el gas atmosférico. El calentamiento es tanto convectivo como radiativo: una parte significativa de la energía es re-radiada desde la superficie calentada y otra parte de la energía es conducida hacia el interior del escudo térmico.

Los TPS cubren esencialmente la superficie exterior completa del vehículo orbital. Están constituidos por diferentes materiales según los requerimientos térmicos de las diferentes zonas.

Así pues el TPS debería estar constituido de un material con una alta emisividad expuesto a la superficie, y un buen aislamiento inorgánico con muy baja conductividad térmica para permitir la protección de la estructura de la aeronave.

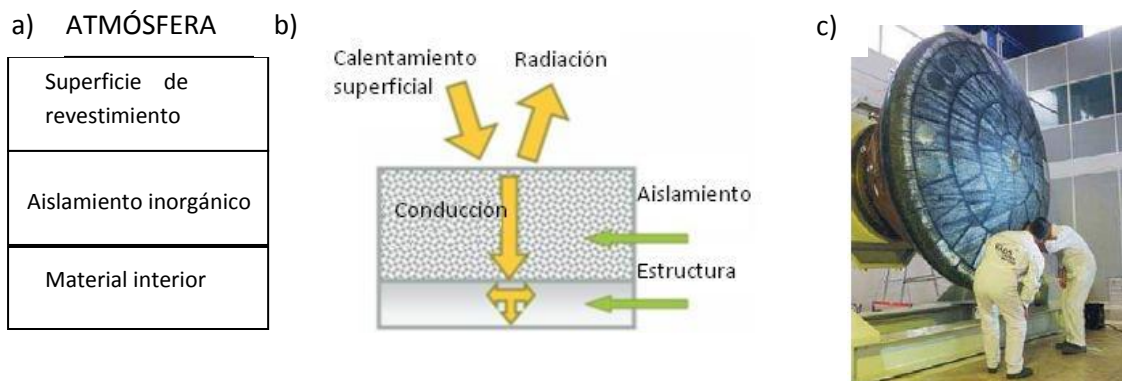


Figura 2: a) Esquema de los tipos de materiales presentes en un TPS, b) esquema de los flujos de calor que actúan en un TPS durante su empleo y c) fotografía de un sistema de aislamiento de un TPS reutilizable (2).

La configuración del vehículo, así como la misión a realizar son determinantes para conocer la distribución de temperaturas en el vehículo y por tanto para elegir el tipo de protección térmica más adecuada. Los bordes de ataque de las alas y de la zona frontal del vehículo son fundamentalmente los puntos más críticos, donde se alcanza la mayor temperatura.

Esta gran variedad de temperaturas a lo largo de la superficie requiere adecuar el tipo de material de cada una de las zonas. Adicionalmente a la resistencia térmica se le añaden nuevos condicionantes como son el peso y la durabilidad.

En este sentido se ha investigado sobre el desarrollo de materiales óptimos en cuanto a durabilidad, resistencia al choque térmico, menor conductividad, etc. que permite mejorar el rendimiento del vehículo.

Entre los materiales más empleados se encuentran las cerámicas para temperaturas ultra altas (UHTC). Esta familia de materiales presenta elevadas temperaturas de fusión, buena resistencia a la oxidación en ambientes como los de la reentrada y una buena resistencia al choque térmico. Los materiales más empleados para estas aplicaciones son p. ej. $\text{HfB}_2/\text{SiC}(3)(4)$ o $\text{ZrB}_2/\text{SiC}(5)(6)$. Estos materiales pueden emplearse en las zonas más críticas de la aeronave, como en los afilados bordes de ataque de los vehículos.

El material con el que se construye la estructura interna de los vehículos espaciales, fundamentalmente Aluminio, no soporta temperaturas superiores a 175°C sin un fallo estructural (7). Esta característica del Aluminio es el factor limitante en cuanto a requerimientos térmicos de las aeronaves. El diseño del TPS debe realizarse para que no se alcance nunca dicha temperatura en estructura de la aeronave.

Se pueden diferenciar dos tipos principales de TPS. Por un lado tenemos los reutilizables, aquellos que permiten su utilización más allá de un único viaje. Los materiales que los constituyen no se degradan después de la exposición a la reentrada, no hay cambios en la masa ni en otras propiedades. Su principal característica es su ligereza. Por otro lado existen los TPS con materiales ablativos, una solución anterior a los reutilizables. Los materiales ablativos son materiales diseñados para degradarse durante un único viaje, ya que pierden las cualidades necesarias para volver a reutilizarlos. A lo largo de su misión soportan las temperaturas elevadas mediante una pérdida de masa. Por ello su aislamiento es robusto y fiable pero apropiado para vehículos de un solo uso.

Ambos diseños de TPS son considerados convencionales. Estos dos sistemas, con distintos tipos de soluciones para que la estructura interior no adquiera la temperatura crítica, son adecuados para exposiciones cortas a altas temperaturas. Sin embargo presentan una serie de problemas como la elevada masa y su baja resistencia a alta temperatura.

Además de los anteriores, se han desarrollado los denominados TPS con sistema de enfriamiento activo. En este caso se induce una corriente refrigerante de aire o gas que circula en el interior del TPS que ejerce de barrera y disminuye la temperatura exterior. Su uso es adecuado para ocasiones en las que la fuente de calor está presente durante un periodo de tiempo más prolongado, como es el caso de los motores de los lanzadores.

Uno de los grandes problemas de los TPS consiste en el "efecto cremallera". Debido al modo de unión de las losetas con la estructura de la nave, si una de las losetas se suelta produce un aumento de presión aerodinámica en las demás losetas, lo que conlleva una masiva pérdida de las mismas con resultado catastrófico. En el caso de este trabajo no se estudia la unión entre

loseta y estructura sino la unión entre la parte cerámica y metálica de la loseta (siendo esta última la fijada a la estructura).

Debido a que un fallo en la mencionada unión conllevaría similares fallos a los expuestos, se busca la fiabilidad de las uniones. Existen distintas alternativas para la realización de estas uniones: los adhesivos específicos para altas temperaturas, las fijaciones mecánicas y las que se estudian en este trabajo, las soldaduras fuertes (o uniones braseadas).

El trabajo realizado está centrado en el desarrollo de uniones que permitan obtener configuraciones de nuevos TPS con mejores prestaciones en términos de seguridad para transbordadores espaciales de próxima generación. Una de las líneas de investigación de este trabajo está basada en los trabajos llevados a cabo dentro del marco de dos proyectos europeos: SMARTEES (UE, FP7, ref. 26274) e HYDRA (UE, FP7, ref. 283797).

1.2.2 Composite de matriz cerámica

En estos últimos años existe un fuerte incremento en el desarrollo de materiales compuestos de matriz cerámica (CMC) y metálica (CMM) en sectores como automoción, solar, aeroespacial etc. donde existen grandes requerimientos para diferentes aplicaciones.

Dentro de los materiales más habituales para la fabricación de los TPS encontramos los composites cerámicos, que están formados por dos constituyentes principales, la matriz y las fibras.

Las matrices están compuestas por cerámicas que pueden aportar al composite sus destacables propiedades de alta resistencia a compresión, elevada capacidad térmica, una gran dureza y resistencia al desgaste. Por otra parte, las carencias que pueden presentar estos materiales como la baja tenacidad a la fractura o la propensión a los fallos catastróficos limitan su uso en aplicaciones estructurales. En los CMC se incorporan fibras, partículas etc. como refuerzos, que aportan propiedades tales como tenacidad a la fractura.

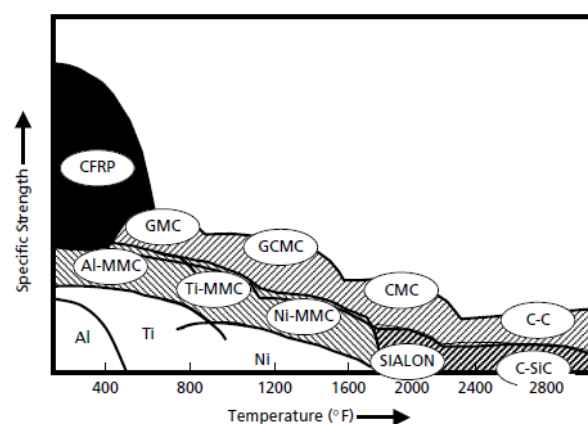


Figura 3: Límites térmicos relativos de los distintos composites cerámicos (8).

Dentro de los CMC los composites C/SiC son una gran promesa en el campo de las estructuras térmicas de aeronaves hipersónicas, discos de freno etc. por sus excelentes características térmicas. Se puede ver en la Figura 3 la resistencia a temperaturas de diferentes familias de materiales compuestos de forma comparativa.

Dentro de los CMC se pueden clasificar distintos tipos en base a sus características térmicas:

- Al_2O_3 o mullita ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$). Su resistencia térmica se considera adecuada hasta 1100°C (para uso continuado).
- SiC/SiC. Su resistencia térmica se considera adecuada hasta 1300°C (para uso continuado).
- C/SiC. Su resistencia térmica se considera adecuada hasta 1600°C (para uso continuado, con protección a la oxidación).
- C/C. Su resistencia térmica se considera adecuada hasta 2000°C (con protección a la oxidación).

Estas son temperaturas habituales de operación, sin embargo los CMCs pueden soportar temperaturas sensiblemente mayores si se dan de una forma puntual.

Algunos de los defectos más habituales que se pueden producir en la fabricación de composites de matriz cerámica son: microporosidad residual, distribución no homogénea de los refuerzos, no mojabilidad de los refuerzos, falta de control de las reacciones en la intercara entre matriz y refuerzo y por último los defectos derivados del escalado del proceso para el uso industrial y su consiguiente coste de procesado (9).

El cometido de las fibras como refuerzo en los composites cerámicos es el de incrementar la tenacidad. Contrasta con su función en otro tipo de composites, de matriz metálica y polimérica, ya que aun siendo el mismo tipo de refuerzo, en estos materiales compuestos funcionan como elementos que aumentan la resistencia mecánica de las mismas, debido a las diferentes propiedades que posee cada tipo de matriz (ver Figura 4).

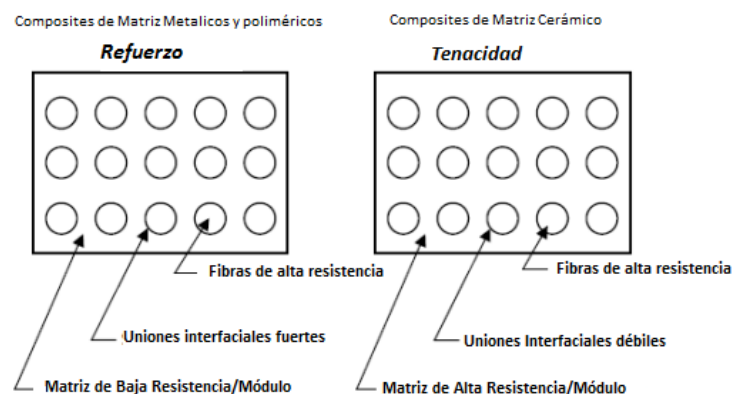


Figura 4: Comparación entre el efecto de las fibras en los composites cerámicos y los composites poliméricos (8).

En el caso de los CMC, la tenacidad se incrementa debido al mecanismo de disipación de energía, el cual logra evitar roturas frágiles. Esta disipación de energía se produce a través del despegue de las fibras de la matriz y la consiguiente desviación de las grietas.

En la Figura 5 se observa el aumento de la tenacidad del composite, tomando la energía absorbida como el área por debajo de la curva tensión/deformación, al no darse una rotura frágil del mismo. Esto lo provocan los efectos antes comentados que prolongan la resistencia del material más allá de la formación de las primeras grietas dentro del mismo. Esta rotura no-frágil viene representada por la rotura escalonada de las distintas fibras dando forma a una rotura más tenaz.

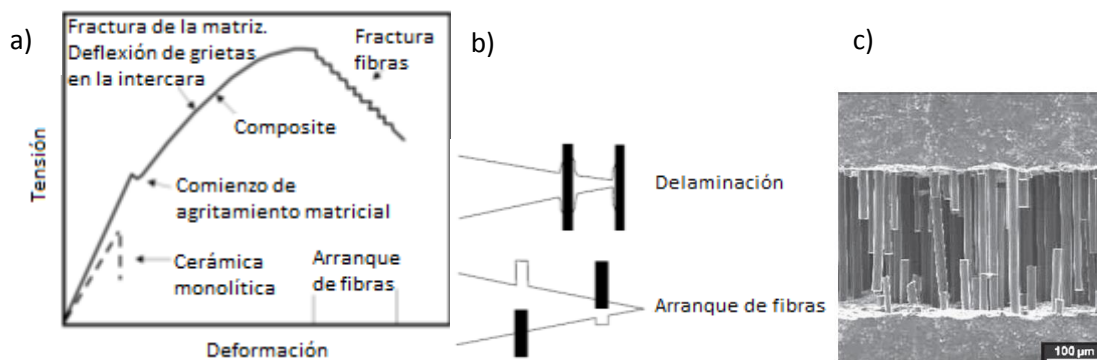


Figura 5: a) Curva Tensión-Deformación de un CMC. b) Modos de fractura. c) Imagen de una fractura del composite (8).

Para que estos mecanismos de refuerzo sean efectivos, tiene que haber un enlace relativamente débil en la intercara fibra-matriz. Si existe un enlace fuerte, una grieta presente se propagaría a través de las fibras, resultando en una absorción de energía pequeña o inexistente. Por lo tanto, un control adecuado de la intercara es crítico para el comportamiento de estos materiales. Habitualmente las fibras de C se recubren para proteger las fibras durante el procesado y para proveer un enlace débil entre la matriz y la fibra.

1.2.2.1 Fibras empleadas para CMC

Uno de los atributos más importantes de las fibras es su flexibilidad. La flexibilidad de un material puede ser expresada como función de su módulo elástico E y el momento de inercia I . Ya que el módulo elástico de un material es independiente de su forma y tamaño (generalmente una constante del material) el momento de inercia es un factor relevante. Reducir el diámetro de la fibra hasta un valor suficientemente pequeño deriva en unas fibras muy flexibles, incluso para cerámicas con un alto módulo de Young y extrema fragilidad.

Las fibras de C tienen mayor resistencia y fluencia que otras fibras cerámicas de alto rendimiento (p.ej. fibras de SiC) y son de módulo parecido. Además, debido a la menor densidad de las fibras de C las estructuras que las incluyen son más ligeras. Su coste ha disminuido como consecuencia de los avances en su proceso de fabricación (hasta los 10-13€/Kg hoy en día).

Las fibras de Carbono están basadas en una modificación gráfica del Carbono. Combinan una gran resistencia y rigidez con una densidad relativamente baja. También son muy estables a temperaturas de hasta 2000°C bajo condiciones inertes y resistentes a ataques químicos y medioambientales.

Para la fabricación de estos materiales se emplean precursores poliméricos (PAN, usados en un 90% de los casos por su reducido coste) o brea de mesofase (MPP), entre otros. Las fibras fabricadas se unen en ovillos (se numeran por miles de filamentos, según su número K).

1.2.2.2 Materiales de matrices

La selección de un material para una matriz cerámica de un composite se suele llevar a cabo atendiendo a sus propiedades de estabilidad térmica y teniendo en cuenta sus consideraciones de fabricación. El punto de fusión es un primer aspecto indicativo de la alta estabilidad térmica. Cuanto más alto sea el punto de fusión, más dificultades tiene el proceso de fabricación. La compatibilidad mecánica y química con el refuerzo determina si un composite puede ser fabricado o no. Para alguna cerámica con refuerzos whiskers (filamento de material estructurado como un cristal único libre de defectos), incluso las reacciones moderadas con la matriz durante el procesado pueden consumir el refuerzo entero. Igualmente, una gran diferencia en el CTE entre las fibras y la matriz puede dar como resultado grandes tensiones residuales y la fractura de la matriz. Para temperaturas (de uso y fabricación) que exceden los 980°C, las matrices candidatas son el Carbono, la alúmina, el nitruro de Silicio y, como el empleado en el presente proyecto, el carburo de Silicio.

1.2.3 Procesos de unión

Dentro de los procesos de unión que se pueden aplicar en la fabricación y ensamblaje de los TPS tenemos:

Fijaciones mecánicas: Son soluciones clásicas usadas para el ensamblaje de los TPS. Estas fijaciones deben de soportar las altas temperaturas del proceso, por lo que habitualmente se utilizan materiales de origen cerámico. Se intenta limitar su uso al tener problemas con las vibraciones que se producen en los procesos de despegue y reentrada.

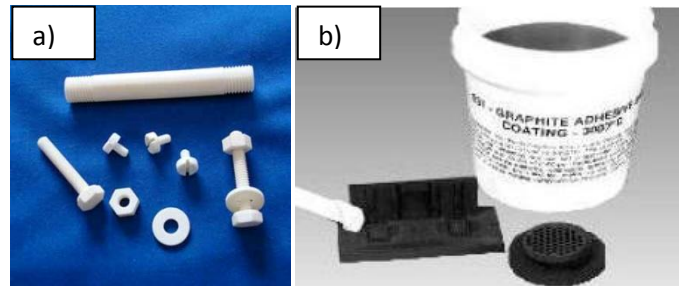


Figura 6: a) Fijaciones mecánicas de material cerámico. b) Adhesivo cerámico de grafito (10).

Uniones Adhesivas: Existen en el mercado adhesivos tanto cerámicos como adhesivos de silicona para aplicaciones a altas temperaturas. Los adhesivos cerámicos son adecuados para altas temperaturas (hasta 2000°C) aunque su poder de adhesión no es muy elevado en comparación con los adhesivos de silicona para alta temperatura. Estos últimos presentan mejores características desde el punto de vista de adherencia aunque su limitación en temperatura es mucho mayor (alrededor de 500°C) (11).

Braseado: Otra de las alternativas de unión de estos materiales es a través del **braseado (o soldadura fuerte)**. La unión por braseado es una unión metalúrgica, por tanto inicialmente presenta mayor resistencia que los otros procesos antes mencionados. En cuanto a la temperatura de servicio de estas uniones, se pueden alcanzar los niveles exigidos en este tipo de aplicaciones gracias a un adecuado diseño de las uniones braseadas y a una correcta selección del material de aportación.

1.2.4 Proceso de braseado y su empleo para las uniones CMC – Metales

El proceso de soldeo por soldadura fuerte o braseado es un proceso de unión cuya principal característica es que la unión se lleva a cabo sin llegar a la fusión de los materiales base. Comprende un grupo de procesos en los cuales la coalescencia se produce por calentamiento a temperaturas superiores a 450°C y, siempre, por debajo de la temperatura de fusión del material base. El metal de aportación es el elemento que realiza la unión. Este se distribuye entre la holgura de las superficies a unir mediante atracción capilar, permitiendo la unión de formas complejas y de diferentes espesores (Figura 7). El fenómeno de la capilaridad es el resultado de la tensión superficial entre los materiales base y el aporte, protegidos por un flux o atmósfera, y promovido por el ángulo de contacto entre el material base y el aporte.

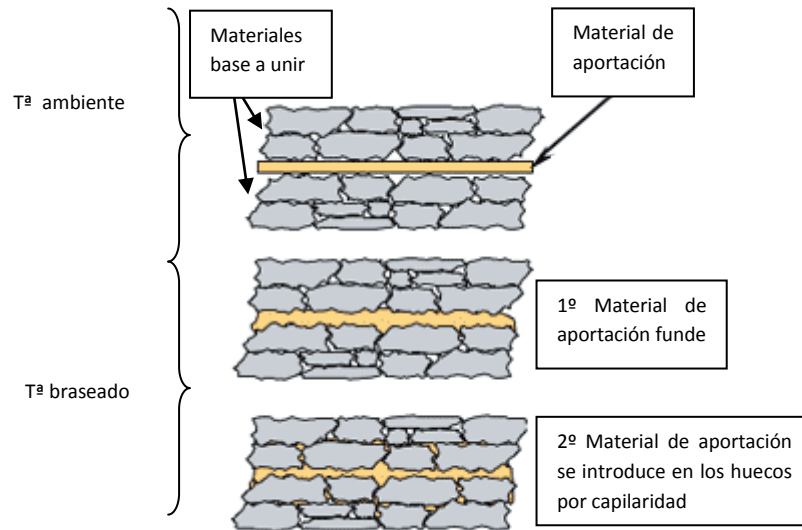


Figura 7: Esquema de las etapas de la evolución de la unión durante el proceso de braseado (12).

Los procesos de braseado se clasifican en función del método de calentamiento empleado. Los procesos industriales más comúnmente utilizados son:

- Braseado con antorcha (13) (14).
- Braseado por inducción (15) (16) (17) (18) (19) (20) (21).
- Braseado por resistencia (22) (23) (24).
- Braseado en horno. Toda la bibliografía que se tratará en este capítulo está centrada en este proceso.
- Braseado en baño (25) (26).

Existen otros tipos de procesos menos empleados como el braseado por haz de electrones (27) (28) o el braseado por haz láser (29) (30). De forma general se puede considerar que cualquier proceso de calentamiento que permita alcanzar la temperatura de fusión del material de aportación y que permita controlar el calor puede ser utilizado para el proceso de braseado.

De todos estos procesos los más habituales para el sector aeroespacial son el braseado en horno de vacío o atmósfera controlada (el que se ha llevado a cabo en este trabajo) y el braseado en baño de material de aportación o sales fundidas (fundamentalmente para aleaciones de Aluminio).

La adecuada selección del material de aportación es esencial para la consecución de una correcta unión, y hacerlo atendiendo a su resistencia mecánica es importante pero no es el único factor a considerar para garantizar la calidad de la unión. Aspectos como fluidez, estabilidad para evitar prematuras fusiones, control de la erosión base/aporte, formación de intermetálicos etc. son factores importantes y necesarios a tener en cuenta. El método de calentamiento a emplear es un aspecto crítico que influye en la selección del material de aportación y la forma de aplicación.

El primer criterio para la selección del material de aportación es la temperatura de fusión. En la Tabla 1 se presentan diferentes familias de materiales de aportación relacionadas con la

temperatura de fusión y por tanto con la temperatura de trabajo de cada aleación ($T^{\text{a}} \text{ Trabajo} < T^{\text{a}} \text{ Fusión}$).

Tabla 1: Clasificación de materiales de aporte según temperatura de fusión (31).

Grupo de materiales de aporte	Temperatura (° C)
Ni, Co y aleaciones de Pd	>1100
Cu, Ni y aleaciones de Au	> 1100
Cu-Sn, Pd-Ag, Cu	> 900
Ag-Cu-Zn, Ag-Cu-Sn	600 - 800
Al-Si	580 - 600

Los materiales de aportación se pueden presentar en diferentes formatos: lámina, pasta, banda adhesiva, polvo etc. La selección del formato más adecuado será función, entre otros, del método de calentamiento, del diseño de la unión, de la holgura etc.

El sector aeroespacial requiere del proceso de braseado en aplicaciones donde se necesita soportar una elevada temperatura. Entre los materiales que se brasean en el sector aeroespacial se pueden señalar las aleaciones base Níquel, aleaciones base Titanio y aleaciones base Cobalto fundamentalmente.

Los requerimientos por parte de la industria aeronáutica y aeroespacial para conseguir uniones de materiales cerámicos y metálicos se basan principalmente en el interés de ensamblar materiales aislantes y estructurales. La unión por soldeo fuerte de materiales cerámicos requiere bien de la realización de una metalización previa de la superficie cerámica antes de brasear, o bien de la utilización de metales de aporte activos (32) (33) (34) (35) (36) (37) (38). Las ventajas del empleo de materiales de aporte activos frente al proceso de metalización previa son: un bajo coste (proceso de un único paso y gran efectividad) y la consecución de uniones sólidas y herméticamente selladas capaces de soportar temperaturas moderadamente altas.

Para la consecución de uniones braseadas de cerámicas se requiere:

- Lograr un buen mojado en los sustratos.
- Prevenir el crecimiento del grano y una degradación termomecánica a largo plazo debido a la fluencia y a la oxidación.
- Poseer un CTE próximo a los materiales base.
- Una temperatura líquidus mayor que la temperatura operativa de la unión, pero menor que la temperatura de fusión del sustrato.

El uso de las intercapas metálicas (39) ha sido estudiado por diversos autores como técnica para la realización del proceso de la soldadura fuerte. Asimismo, se ha analizado la deposición de metales de transición, esencialmente los metales formados de carburos como lo son el Cr y el Mo, sobre la superficie de los CMCs seguidas de un tratamiento térmico (40). Esto produce una infiltración de los metales de transición por capilaridad a través de los poros del CMC, consiguiendo una unión libre de grietas.

Otros estudios se han dirigido hacia el análisis de otras modificaciones superficiales, como la oxidación del sustrato metálico (41) o la metalización de la superficie de la cerámica con metales de diverso tipo (42) (43) (44).

A continuación se describirán los aspectos más importantes relacionados con el proceso de braseado que se ha realizado en el presente trabajo de investigación. Estos son:

- Mojabilidad
- Preparación superficial
- Oxidación
- Tensiones residuales
- Diseño de las uniones y ensayos

1.2.4.1 Mojabilidad

Por mojabilidad se conoce a la capacidad que tiene un líquido de extenderse y dejar una traza sobre una superficie sólida. La medida convencional de la mojabilidad es el ángulo de contacto de una gota sésil descansando en un sustrato horizontal, la cual está relacionada con las energías o tensiones superficiales e interfaciales del sistema siguiendo los argumentos de Young (45).

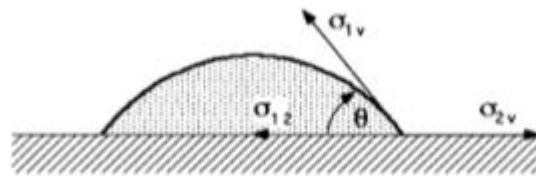


Figura 8: Imagen de una gota sésil y los ángulos de contacto (45).

La gota del material 1 en la superficie del material 2 puede expresarse matemáticamente por:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{2v} - \sigma_{12}}{\sigma_{1v}}$$

Ecuación 1)

Siendo:

σ_{2v} : Tensión superficial sólido-vapor
 σ_{12} : Tensión superficial sólido-líquido
 σ_{1v} : Tensión superficial líquido-vapor

Cuanto menor sea el ángulo de contacto mayor será la mojabilidad del material 2 por el 1. En la práctica este ángulo de contacto es muy sensible a las impurezas presentes en el metal (46).

En un caso en el que una gota metálica entre en contacto con un sólido cerámico la ecuación puede escribirse como:

$$\sigma_m \cos\vartheta + \sigma_{cm} = \sigma_c$$

Ecuación 2)

Siendo:

σ_m : Tensión superficial metal
 σ_{cm} : Tensión superficial metal-cerámica
 σ_c : Tensión superficial cerámica

Si la tensión interfacial es mayor que la tensión de la superficie cerámica σ_c , el líquido no se esparcirá libremente ni fluirá dentro de los huecos capilares, $\cos\theta$ será negativo y el ángulo de contacto será mayor que 90° .

La razón por la que sucede esta falta de mojabilidad es que las estructuras iónicas o covalentes de las cerámicas carecen de los electrones de unión deslocalizados presentes en los metales, y por ello las intercaras metal-cerámica son zonas de grandes discontinuidades electrónicas. Así, debido a que el no mojado se asocia con la química básica de las intercaras metal-cerámica, se considera que el mojado será favorecido si el líquido metálico fundido modifica la química superficial de la cerámica.

En este sentido, se añaden elementos reactivos (como por ejemplo el Ti) para promover la mojabilidad del metal fundido sobre la cerámica.

Existen 2 teorías para entender este fenómeno. La primera de ellas es conocida como el control del producto reactivo (RPC) (47). Esta teoría considera que el mojado está controlado por las reacciones que tienen lugar en la intercara. Una mojabilidad mejorada es consecuencia de reacciones locales cuando ciertas impurezas reactivas son añadidas.

Otra teoría contrapuesta (48), considera que el mojado se controla únicamente por la adsorción de ciertos elementos a la superficie metálica, negando el rol de las reacciones químicas. Aun así, existen trabajos en los que se indica la importancia de estas reacciones químicas (49).

En la práctica existen diferentes elementos reactivos que favorecen el mojado en estas situaciones tales como el Titanio, Vanadio, Hafnio, Niobio, Cromo y Circonio los cuales disminuyen el ángulo de contacto. Estos son llamados metales activos.

Gómez-García et al. (50) propusieron un modelo simplificado para analizar el efecto de las impurezas en el ángulo de mojado de una gota metálica sobre una superficie metálica. Teniendo en cuenta la fuerza eléctrica por área, f_E (relativa a la tensión superficial), podemos formular los equilibrios como:

$$\cos\theta = \cos\theta_0 + \frac{f_E}{f_{1v}} \sin\theta \quad \text{Ecuación 3)}$$

$$\cos\theta = \cos\theta_0 + \frac{1 - \sqrt{1 - (1 + (f_E^2/\sigma_{1v}^2))(1 - (f_E^2/\sigma_{1v}^2)\cos^2\theta_0)}}{1 + (f_E^2/\sigma_{1v}^2)} \quad \text{Ecuación 4)}$$

En este sentido, esta última ecuación ha sido validada experimentalmente en la curva de la Figura 9, donde la ecuación 4 se aproxima a la disminución del ángulo de contacto con el aumento del porcentaje de Titanio presente en los diversos ensayos experimentales hallados en la literatura.

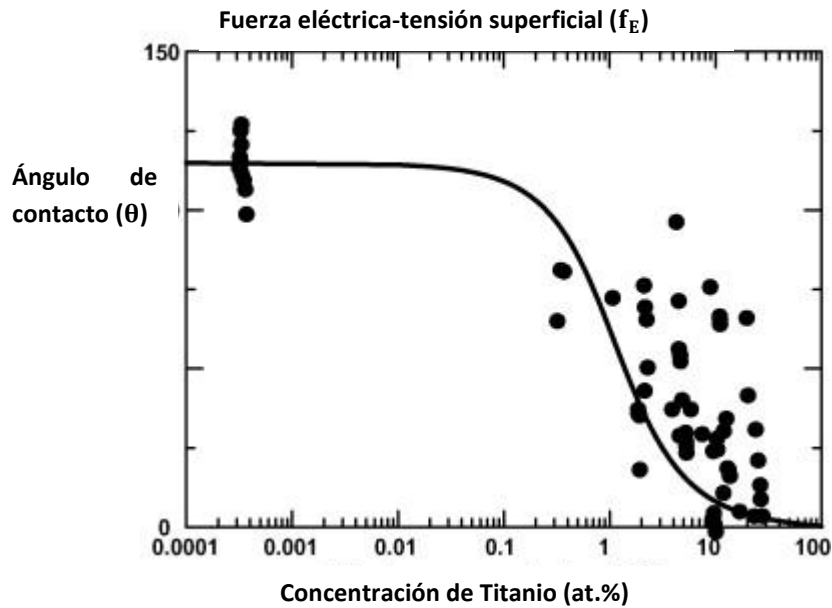


Figura 9: Gráfica de la relación entre el ángulo de contacto de una gota de Cobre en una superficie de alúmina con la introducción de partículas de Titanio (50).

Así, se puede concluir que los ángulos de contacto en los sistemas de líquidos metálicos sobre sólidos cerámicos se pueden explicar en términos de fuerzas electrostáticas originadas como resultado del proceso de transferencia de carga en la intercara metal-cerámica.

Tabla 2: Mojabilidad de distintos metales de aporte activos en sustratos cerámico (51).

Sustrato cerámico	Metal o aleación de aportación	Temperatura (°C)	Ángulo de contacto (°)
CoO	Sn	900	0
ZrO ₂ (5.02%Y ₂ O ₃)	Ag-27%Cu-3%Ti	1000	30
Si ₃ N ₄	Cu	1150	140
Si ₃ N ₄	Cu-20%Ga-8%Ti (%at.)	1150	20
Si ₃ N ₄	Au-37.7%Ni-4.8%V (%at.)	1050	45
AlN	Ag-79%In-2%Ti	750	2
AlN	In-1%Ti	750	30
SiC (PLS)*	Ag-28%Cu	930	160
SiC (PLS)*	Ag-35%Cu-1.5%Ti (Cusil ABA)	850	10
Al ₂ O ₃	Fe	1550	141
Al ₂ O ₃ (>99.95%)	68.8%Ag-26.7%Cu-4.5%Ti (Ticusil)	900	10

PLS=Sinterizado sin presión

Atendiendo al problema de la mojabilidad de los metales de aportación en las cerámicas, la obtención de una unión metal cerámica se puede realizar mediante diferentes métodos. La gran mayoría de las cerámicas (alúmina, zirconita, carburo de Silicio, carburo de Titanio, nitruro de Silicio etc.) no tienen un mojado aceptable con la Plata, el Cobre o el Oro, los constituyentes básicos de las aleaciones de braseado. Estos metales en su fase líquida no se expanden sobre las superficies cerámicas ni actúan por capilaridad. La Tabla 2 muestra el ángulo de contacto en diferentes sustratos cerámicos con distintos materiales de aportación. A su vez permite ver cómo aportes con pequeños porcentajes de Titanio permiten una buena mojabilidad con distintas cerámicas.

Los dos métodos más utilizados para favorecer la mojabilidad en las uniones metal-cerámica son la metalización de la cerámica, y el uso de metal activo como aporte.

a) Metalización de la superficie

Se trata de un método empleado normalmente sobre cerámicas óxidas. Por ejemplo, en el caso de sustratos cerámicos como la Al_2O_3 , en las industrias electrónica y eléctrica. En este caso se utiliza una aleación del Molibdeno y Manganeseo, y al proceso se le denomina Moli-Manganeseo. Este método consiste en dos pasos: inicialmente se lleva a cabo la metalización de la superficie cerámica con una pasta de MoMn que posteriormente es sinterizada. Finalmente sobre esta capa se deposita un recubrimiento de Níquel. De esta forma se produce una capa metálica sobre la cerámica que permite el mojado a los metales de aporte, y como consecuencia una unión sólida, a través del empleo de un material de aporte convencional. Este proceso ha sido, y sigue siendo, ampliamente utilizado para obtener uniones soldadas alúmina-metal y conduce a la obtención de uniones herméticas precisas (52).

Para las cerámicas no óxidas existen distintas combinaciones de elementos a la hora de metalizar una superficie de difícil mojado, como es el caso del C/SiC, tales como Ti, Cr, Ni, Ag, etc.

b) Utilización de un metal de aporte activo

La justificación del empleo y validez de este tipo de materiales de aporte se basa en que al poner en contacto un metal en estado líquido que contiene un elemento reactivo que forma óxidos o carburos más estables que los que se encuentran en la superficie a unir se produce el mojado de la misma. El Titanio es un metal que cumple el criterio descrito anteriormente y pequeñas adiciones de éste producen el mojado de superficies cerámicas como Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 o los sialones. Unos ejemplos de aleaciones de braseado activas son: Ag-4Ti, Ag-26,5Cu-3Ti, Ti-33Ni, Ti-15Cu-15Ni, o el aporte que ocupa este trabajo, el Ag68.8-Cu26.7-Ti4.5, comercialmente denominado Ticusil. La realización de uniones metal-cerámica se lleva a cabo en hornos (de vacío ó atmósferas protectoras) que permiten por un lado un buen control de las velocidades tanto de calentamiento como de enfriamiento y sobre todo evitan la posible oxidación del Titanio.

1.2.4.2 Preparación superficial

Es muy importante tener en cuenta que para que la reacción y difusión de los materiales de aportación de la soldadura sean efectivos, las superficies que van a estar en contacto con este material de aportación deben estar libres de contaminantes. Para ello es esencial la realización de una adecuada preparación superficial (p.ej. eliminación de: óxidos por pulido, residuos orgánicos en baños de ultrasonidos, burbujas a través del secado). Por otra parte la rugosidad superficial puede condicionar tanto la mojabilidad como la concentración de tensiones en las

uniones. Es difícil cuantificar cada efecto puesto que el pulido, lijado etc. introducen una variedad de factores como la disminución de la rugosidad, daño superficial, tensiones de mecanizado etc.

Sin embargo, en el caso del C/SiC debido a la propia rugosidad del material, este lijado se realiza para poder eliminar alguna impureza o para proceder al desengrase superficial. Un desgaste excesivo de la capa de SiC tiene el riesgo de alcanzar las fibras de C, quedándose expuestas y afectando de esta manera a la integridad del CMC.

1.2.4.3 Oxidación

Existen varios estudios alrededor de la oxidación de las aleaciones de braseado activas (53) (54) (55). Kapoor et al. (56) informaron de la pobre resistencia a oxidación del eutéctico Ag-Cu+5%Ti (Ag57Cu38Ti5) a 600°C. La razón de que se necesite un alto vacío ($<10^{-4}$ mPa) en el proceso de braseado radica en la reacción que sucede entre el Titanio, presente en el aporte, el material base, y el Oxígeno no evacuado del horno si el vacío no es el adecuado, por la afinidad existente entre los dos materiales. La aparición de óxidos como el TiO (el compuesto más estable creado en el proceso de oxidación) sobre la superficie de Titanio actúa como barrera para la difusión de los elementos del aporte hacia los materiales base, y evita una unión sólida. Por ello se intenta evitar la presencia del Oxígeno. La oxidación tiene más posibilidades de ocurrir cuando se alcanza la máxima temperatura presente en el ciclo térmico del proceso de unión, sin embargo, además de la ayuda del alto vacío el efecto de difusión del Titanio a los materiales base crea nuevos compuestos con menor tendencia a la oxidación y no permite una reacción en su totalidad con el Oxígeno.

1.2.4.4 Tensiones residuales

El valor de la resistencia de una unión braseada viene determinada por distintos factores tales como la mojabilidad, la configuración de la unión, la transformación de fase, la segregación química, etc.

Un factor importante en la resistencia de las uniones metal-cerámica son las tensiones residuales que se producen principalmente por la diferencia de CTE existente entre los materiales que componen la unión.

Como se puede ver en la Tabla 3, existe una diferencia muy grande de CTE entre ciertos materiales (p.ej. Inconel o aleaciones de Titanio y C/C respecto al material de aportación Ticusil), pero afortunadamente al ser los aportes metálicos bastante dúctiles (20-45% elongación) permiten relajar parte de las tensiones residuales a través de la fluencia plástica del material de

aportación. Si la unión es buena pero no lo suficientemente dúctil, las tensiones residuales pueden causar el agrietamiento de la unión en el sustrato cerámico.

Tabla 3: Valores representativos de CTE de algunos CMCs, sustratos metálicos y aleaciones de braseado (8).

Material	CTE x 10 ⁻⁶ K ⁻¹	
	=	†
Composite C/C	-2,4	
2D SiC/SiC (0/90 Tela Nicalon, 40% fibra)	3	1,7
Paneles NASA 2D SiC/SiC (N24-C)	4,4	
HiPerComp 2D SiC/SiC (G.E. Global)	3,74	3,21
ZrB ₂ -SiC and ZrB ₂ -SCS9-SiC (SCS9a vol. fr.:0.35)	6,59	7,21
Cu-Clad Mo	-5,7	
Titanio	8,6	
Inconel 625 (superaleación base-Ni)	13,1	
Cusil-ABA®, Ticusil®	18,5	
Palco®, Palni®	15	

En la Figura 10 b) se puede observar la aparente relación del aumento del CTE del material con el de su tenacidad a la fractura, así como con la disminución del módulo de Young. Todas estas divergencias en las propiedades de los distintos componentes de la unión suman a la acumulación tensional que se produce en las zonas críticas.

Las altas temperaturas en las que se produce la unión y la elevada T^a de servicio a la que están sometidas las uniones de los CMCs hace que se creen tensiones residuales que pueden disminuir la resistencia interlamina e incluso provocar delaminaciones y fracturas.

En una unión braseada se puede pensar que la zona más débil corresponde a la del material de aportación. Por ello se debería presuponer que el fallo en la unión entre el C/SiC y el Ti6Al4V se produjese por la unión, con un valor de carga similar al de la resistencia del material de aportación. Sin embargo, la realidad demuestra que estos fallos se producen a menores valores de carga por la parte cerámica, debido tanto a la propia resistencia intrínseca del material cerámico como a que esta resistencia disminuye por las tensiones residuales creadas durante el ciclo térmico de braseado.

Es por ello que el aumento de la resistencia se convierte en un objetivo principal. Para que una unión sea efectiva es necesario que sus valores de resistencia se adecúen a los requeridos en la aplicación para la cual se diseña.

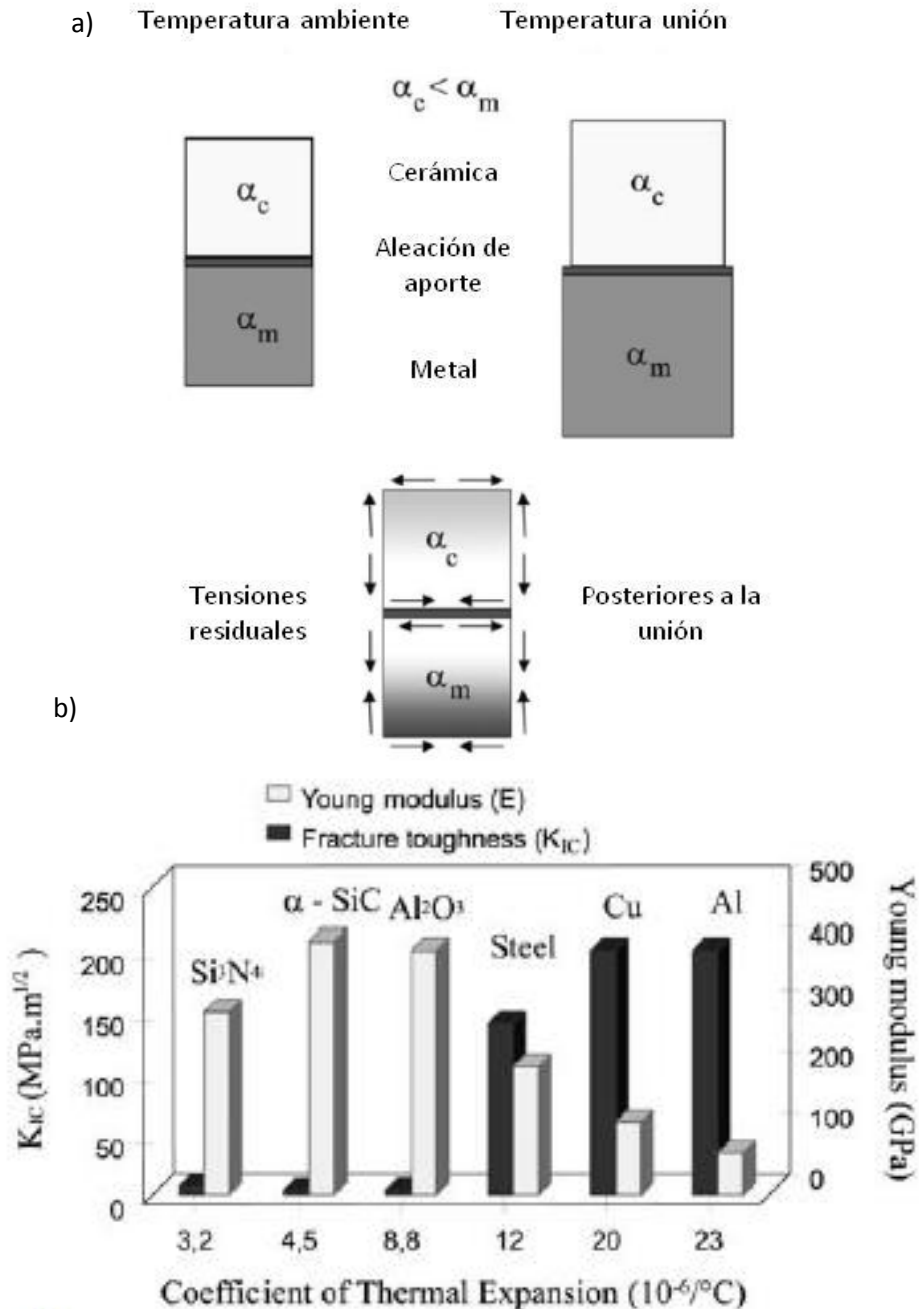


Figura 10: a) Representación esquemática de las distintas tensiones residuales. b) Algunas propiedades mecánicas de distintos materiales habituales en las uniones metal-cerámica (57).

La resistencia de la unión se determina principalmente por:

- Los parámetros del proceso de unión: temperatura y tiempo, son variables que gobiernan los procesos de difusión. La difusión de los elementos puede conducir a la formación de fases en las intercaras de unión. Las características de las fases formadas serán determinantes en la resistencia de la unión. El ciclo térmico seleccionado es el que define la formación de estas fases.
- La diferencia desde la temperatura de braseado hasta la temperatura ambiente. Esta diferencia de T° está relacionada con las tensiones residuales existentes en la unión. Las

intercaras de unión restringen mutuamente la dilatación creando tensiones compresivas y de tracción locales (58) (59).

- Propiedades intrínsecas de los materiales. Entre ellas los coeficientes de expansión térmica, los módulos de Young y características del material base como la fragilidad o la rugosidad. En el caso concreto de los CMC, al alcanzar una temperatura elevada se producen tensiones entre fibra y matriz que producen la delaminación del material y una consiguiente disminución en la resistencia del material.
- La geometría y diseño de la unión. Estos dos aspectos también definen las tensiones de ésta.

Además, existen factores adicionales que pueden variar la resistencia de la unión: la composición y microestructura de la capa intermedia, en la que la creación de materiales intermetálicos de naturaleza frágil tiende a disminuirla, o el propio espesor de las distintas capas, que influye en la distribución de tensiones. Esto conlleva a que aunque la fractura se debería de dar en la zona cerámica, una excesiva debilitación de la interfase del material de aportación puede cambiar la localización de la fractura hacia esta última.

La diferencia en el módulo de Young entre los materiales base también puede crear una concentración de tensiones bajo la aplicación de una carga. En este caso, asumiendo una misma carga en una unión metal-cerámica, la deformación de la cerámica es menor que la que se produce en el metal. Como resultado de esta diferencia de deformación ($\epsilon_{\text{metal}} - \epsilon_{\text{cerámica}}$), se crea una concentración tensional en la intercara como se observa en la Figura 11, donde las tensiones en la cerámica son tractoras, y por tanto muy peligrosas ya que conducirán al agrietamiento.

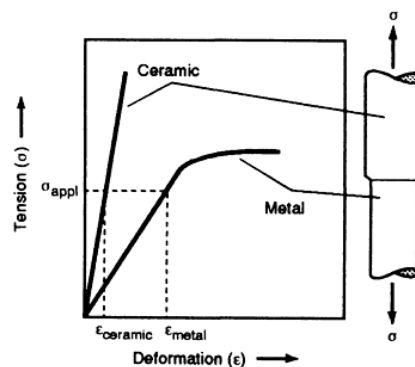


Figura 11: Concentración tensional en función de la diferencia del módulo de Young en los metales y en las cerámicas (60).

En la bibliografía se pueden encontrar grandes dispersiones de los resultados obtenidos en las uniones metal-cerámica asociados fundamentalmente a las grietas y defectos presentes en las uniones (60) (58). Los extremos de una unión son puntos de acumulación de tensiones. La minimización de las tensiones en estas zonas de unión conduce a la vez a una mayor resistencia mecánica del conjunto y a una mayor fiabilidad de estos elementos.

La evaluación de las tensiones residuales se puede llevar a cabo por diferentes métodos. Pueden evaluarse experimentalmente, a través del método de difracción de rayos X o con el

difractómetro de neutrones, o calcularse numéricamente usando el método de los elementos finitos. La técnica de difracción de los rayos X es más empleada que el difractómetro de neutrones por su disponibilidad, aunque este sistema tiene como contrapartida su limitada penetración, por lo que en la práctica se limita a analizar las tensiones residuales de la superficie de la unión. En el caso del difractómetro de neutrones su capacidad de penetración es mayor, pero necesita mayores periodos de adquisición de datos además de una fuente de neutrones.

Las tensiones producidas en este tipo de uniones entre dos materiales de distintas propiedades, a los que se refiere como material 1 y material 2, se pueden definir por la siguiente ecuación con un simple análisis elástico:

$$\sigma_1 = E_1 \Phi \int_{T_0}^T (\alpha_1 - \alpha_2) dT \quad \text{Ecuación 5)}$$

E representa el módulo de Young, α los CTE y Φ es un factor geométrico igual a $(1+S_1E_1/S_2E_2)^{-1}$ para una geometría plana sin flexión. S son las secciones de los materiales. T referido a las diferentes temperaturas del proceso. Asumiendo una CTE constante con la temperatura y diferentes espesores h, tenemos:

$$\sigma_1 = \frac{1}{1 + \frac{h_1 E_1}{h_2 E_2}} E_1 \Delta \alpha \Delta T \quad \text{Ecuación 6)} \quad \Delta \alpha = \alpha_1 - \alpha_2 \quad \Delta T = T_h - T_0 \quad \text{Ecuación 7)}$$

Teniendo a T_h como la temperatura de solidificación de la unión y a T_0 como la temperatura ambiente, y sustituyendo valores típicos de materiales metálicos y cerámicos, tenemos las tensiones a tracción para la cerámica. Si $h_1=h_2$, la fibra neutra estará localizada en la mitad de cada material a la misma distancia de la intercara, y existirán tensiones de tracción en la superficie cerámica (Figura 12) en la intercara entre el material 1 y 2. Si la tensión de fractura es menor que la del campo tensional en este punto, comenzará la formación de grietas.

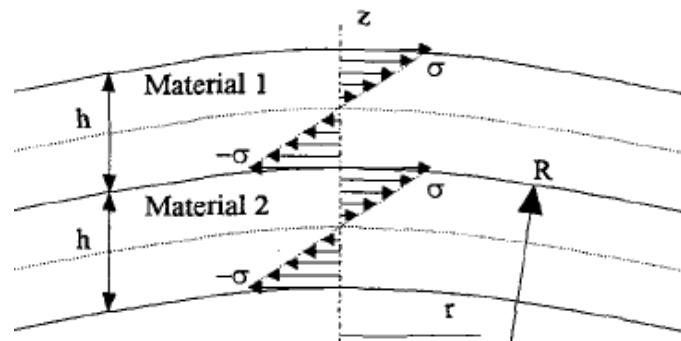


Figura 12: Esquema de la distribución tensional en la típica unión axisimétrica de una cerámica (material 1) con metal (material 2) cuando $h_1=h_2=h$ y $E_1=E_2=E$, asumiendo deformación elástica. Como respuesta a una tensión compresiva en la intercara en la cerámica se da una tensión a tracción (58).

Aunque estos valores nos dan una idea del orden de magnitud de las tensiones presentes en las uniones disimilares, los defectos, la flexión del material, agrietamientos, etc. pueden variar en gran medida este campo tensional. Hay que tener en cuenta que en una unión de dos materiales

disimilares, al llegar a temperatura ambiente se da una flexión de la muestra. Aun así, esto sólo se da si el material no es muy rígido y tiene cierta plasticidad.

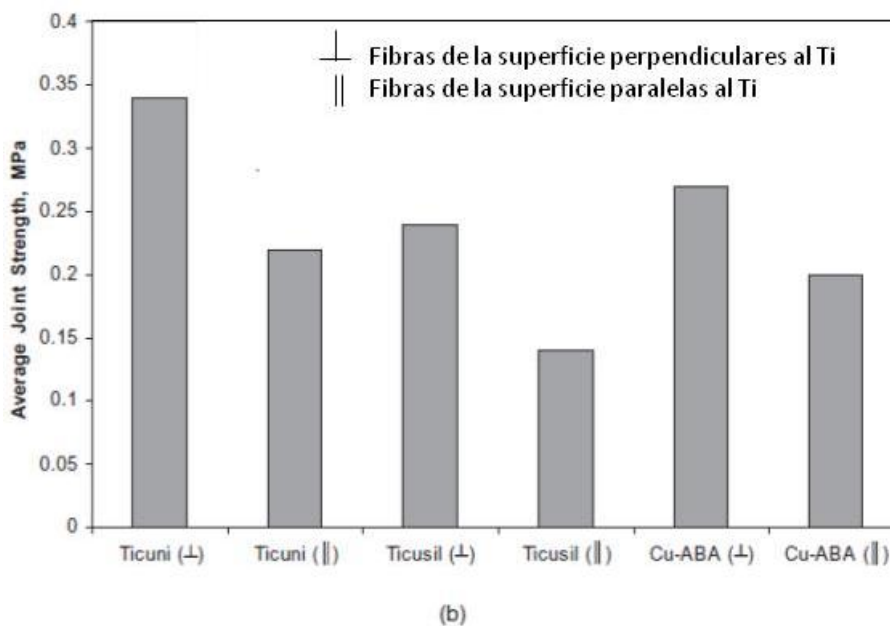
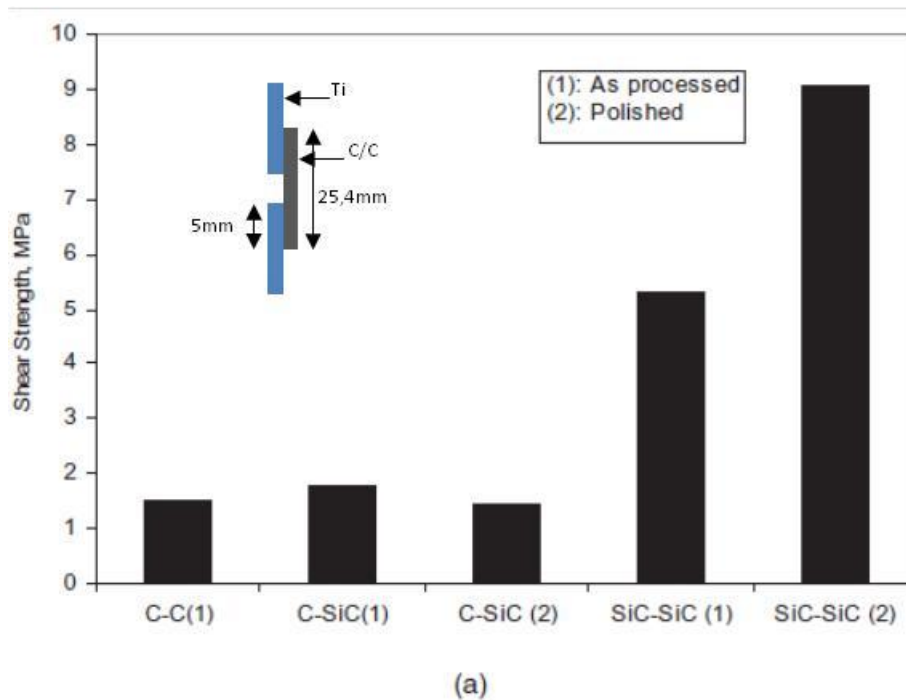


Figura 13: Resistencia a cortadura de uniones CMC - Ti: a) El efecto del pulido del sustrato de CMC en la resistencia a la cortadura de las uniones usando Cusil-ABA; b) el efecto de la orientación de las fibras en la resistencia a cortadura de la unión C/C con piezas de Ti (63) (64).

En diferentes trabajos (61) se ha demostrado que la pérdida de resistencia a lo largo del tiempo en las uniones de CMC puede ser rápida. Hay defectos que aparecen después de producirse la unión, a temperatura ambiente: cuando se dan indeseables cambios microestructurales o en la

formación, crecimiento y coalescencia de cavidades que derivan en altas tensiones residuales localizadas y en agrietamientos.

En cuanto a las características mecánicas de este tipo de uniones entre sustratos metálicos y cerámicos, el análisis bibliográfico realizado muestra un patrón que se repite en cuanto a la localización de la fractura producida durante los ensayos para la caracterización mecánica de la unión. Las fracturas siempre ocurren en el CMC (62) (63) (64). Este hecho tiene su explicación en una menor resistencia mecánica del CMC a temperatura ambiente, en comparación con los demás materiales que toman parte en el proceso de unión. Hay que tener en cuenta que las consideraciones de diseño de los CMCs suelen tomarse para temperaturas elevadas, bajo nivel tensional, ambientes agresivos y largos periodos de tiempo.

Tal como se puede ver en la Figura 13a) las resistencias medias de uniones entre CMC y aleaciones de Ti varían entre 1,5-9MPa según los materiales base y materiales de aportación. La variabilidad de la resistencia de la unión tiene origen en la diferencia de las propiedades entre los distintos tipos de CMC e incluso dentro de un mismo tipo debido a las distintas rutas de fabricación seguidas. La disposición de las fibras en la capa más externa del CMC (en contacto con el material de aportación) es un factor más que condiciona la resistencia de estas uniones.

1.2.4.5 Diseño de las uniones y ensayos

La consecución de uniones de CMC-aleación de Ti con buenas propiedades estructurales podría abrir un mayor campo de aplicación de las mismas para distintos componentes.

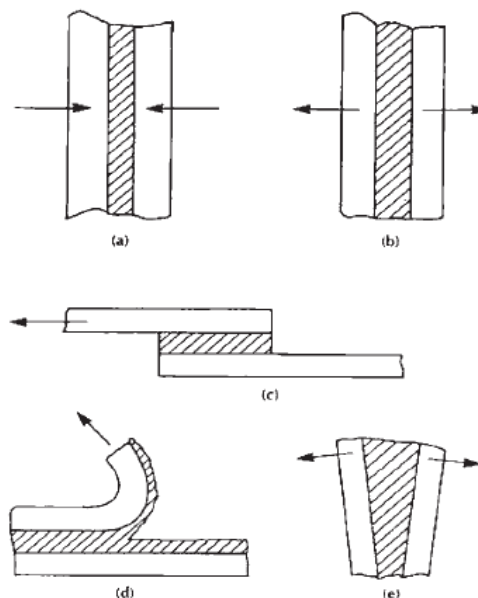


Figura 14: Distintos tipos de esfuerzos de las uniones metal-cerámica: (a) compresión; (b) tracción; (c) cortadura; (d) pelado; (e) separación (65).

Para definir los diseños de estas uniones hay que conocer los esfuerzos más comúnmente soportados por las mismas en este tipo de aplicaciones, para la posterior caracterización mecánica de dichas uniones.

En la Figura 14 se presentan los diferentes tipos de esfuerzos a los que puede estar sometida una unión. El mayor y más restrictivo esfuerzo que soportan las losetas es el de cortadura, debido al anteriormente explicado problema de las diferencias de CTE entre elementos. Otros estados tensionales (tracción, flexión) afectan menos a las uniones realizadas para su aplicación como escudo térmico. Debido a ello, desde el punto de vista de diseño de uniones braseadas el más adecuado es el de solape (Figura 14c).

Concretamente, en cuanto a las aplicaciones estructurales, éstas suelen requerir resistencia a esfuerzos mecánicos (tanto a altas temperaturas como a temperaturas criogénicas) y sellado de las uniones. Para caracterizar las uniones en este tipo de casos se recomienda el ensayo a cortadura, ya que en el ensayo a tracción un ligero desvío en la aplicación de la carga puede derivar en una fractura de tipo pelado, que causa un fallo prematuro en la unión.

En cuanto a las dimensiones, los ensayos a cortadura de una unión de solape requieren aproximadamente una longitud mayor que el triple del espesor de los materiales base (66). Así una unión a solape consigue retener su resistencia mecánica, siempre y cuando el material de aportación constituya una capa uniforme.

Uno de los aspectos más importantes a tener en cuenta en la configuración del diseño de las uniones braseadas de materiales disimilares es la diferencia de coeficientes de expansión térmica. La configuración dimensional de la unión a realizar sería mucho más exigente si tuviese una configuración como p.ej. la tubular, donde las consideraciones dimensionales en cuanto a la holgura de los componentes serían un aspecto determinante en el diseño de la unión.

Por otra parte, es sabido que las tensiones relacionadas con el CTE también dependen del área de contacto de la unión, puesto que son proporcionales. Hay que evitar que las probetas para la caracterización de la unión difieran en el valor de las tensiones residuales de las uniones finales. Por ello es importante que la caracterización de la probeta pueda asemejarse en la medida de lo posible a los requerimientos de la pieza final.

La comunidad involucrada en el braseado ha asignado varias normativas que conciernen a las uniones estructurales braseadas (67). Entre ellas se pueden señalar: American Society of Mechanical Engineers (ASME), American National Standards Institute (ANSI), American Welding Society (AWS), en América y European association for Brazing and soldering (EASB) en Europa. Estas normas contemplan tanto aspectos de diseño como de caracterización de las uniones.

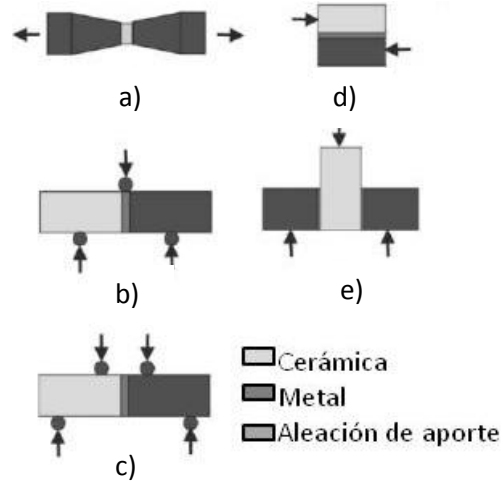


Figura 15: Geometrías de probetas y ensayos mecánicos: a) tracción b) flexión en 3 puntos c) flexión en 4 puntos d) ensayo a cortadura plano e) Cortadura en cilindro/anillo (68).

La selección de un método adecuado de ensayo es importante para adquirir información sobre la resistencia de la unión. Sin embargo existen ocasiones en las que la rotura se produce por el material base a un valor inferior al que debiera tener la unión, en estos casos el diseño de las probetas es fundamental para conseguir obtener el valor real del ensayo. De esta manera, se consigue evaluar la resistencia con la que la unión mantiene su integridad. Los métodos de ensayo utilizan la norma ASTM F19 (69) (70), donde se define el ensayo a cortadura. La resistencia en este método se calcula al dividir la carga por el área de unión. Aun así, en estos ensayos puede no darse un ensayo de cortadura puro debido a las fuerzas de sujeción o las tensiones provenientes del proceso de fabricación.

La Figura 15 muestra un esquema de estos ensayos, siendo los más habituales en las uniones metal-cerámica. El del caso D, el ensayo a cortadura plano, es el diseño más representativo de la resistencia de la probeta por encontrarse una mayor cantidad de volumen en tensión.

1.3 Braseado de C/SiC y Ti6Al4V con Ag-Cu-Ti como material de aporte

La aleación de base Plata Ag-Cu-Ti se ha utilizado en numerosas ocasiones para la unión entre el C/SiC y el Ti6Al4V, realizándose diferentes estudios y caracterizaciones tanto mecánicas como microestructurales.

1.3.1 Microestructura

La bibliografía muestra el análisis de la microestructura a través de secciones en las que la unión es íntegra y sin grietas, ya que los materiales de C/SiC estudiados son capaces de absorber las tensiones creadas durante el proceso de braseado al presentar una tensión interlaminar alta, comparada con la del C/SiC utilizado en este trabajo (SICARBON®).

De este modo, en el estudio de la unión de C/SiC con el Ti6Al4V empleando el material de aporte Ticusil (71) se han encontrado en la capa de braseado nuevas fases intermedias en la unión, creadas debido a las reacciones y difusiones durante el braseado, detalladas en la Tabla 4. Como se puede ver en la Figura 16, se presenta una sección de la unión donde en la parte superior se localiza el C/SiC y en la inferior la aleación de Titanio. La zona intermedia es la capa intermedia del material de aportación.

Las reacciones que se dan durante el braseado se pueden dividir en etapas, siendo la primera el periodo hasta llegar a la temperatura de fusión del aporte. El aporte fundido se separa en dos fases durante el proceso de braseado. Una es rica en Ag, y la otra es rica tanto en Cu como en Ti. Por ello, durante el proceso de enfriamiento, la fase Ag (blanca) y la de Ti-Cu (gris) se distribuyen en la capa intermedia. El Ti de la aleación reacciona con la superficie de C/SiC, quedando las fibras de Carbono atrapadas en la nueva capa formada como consecuencia de las reacciones citadas (Figura 16 izq. b). Se observa la avidez del Titanio por el C/SiC, lo que debería ser favorable para la resistencia de la unión.

Tabla 4: Composición química media de las fases de la zona de unión (71).

Elementos	C	Cu	Ti	Al	Si	Fase Posible
A	16.44	1.25	70.10	0.12	12.09	Ti ₃ SiC ₂
B	1.02	2.54	53.07	3.95	39.42	Ti ₅ Si ₃
C	2.51	30.12	62.20	2.68	2.49	Ti ₂ Cu
D	5.35	12.58	65.72	8.09	8.26	Ti ₂ Cu+Ti
E	3.02	28.64	46.31	13.37	8.66	Ti ₂ Cu
F	6.23	42.26	43.54	4.21	3.76	TiCu
G	5.63	53.69	38.44	2.02	0.22	Ti ₃ Cu ₄

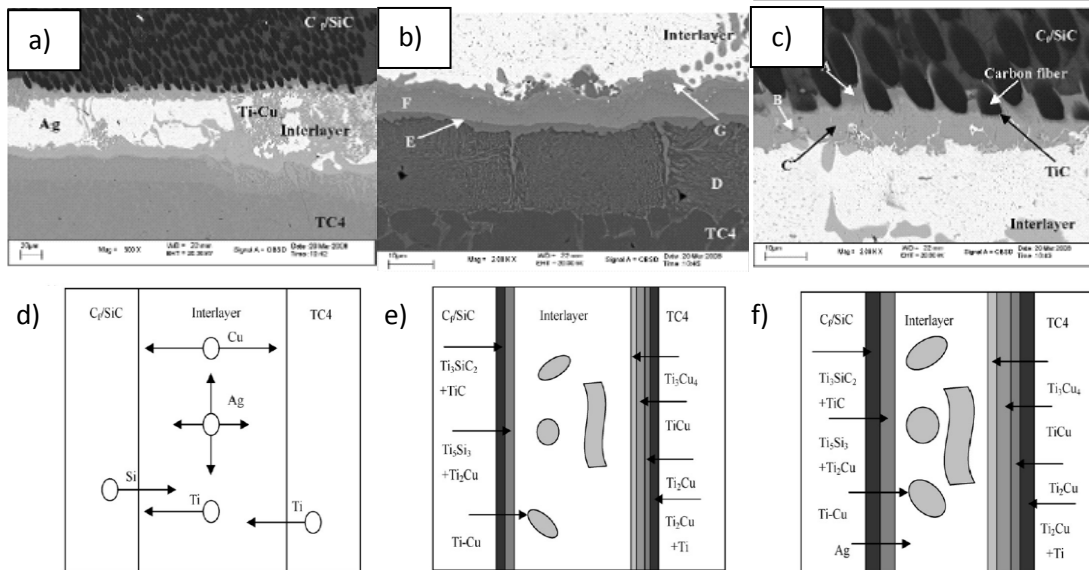


Figura 16: Micrografías del microscopio electrónico de barrido de las uniones con el aporte en polvo Ag-Cu-Ti a 900°C durante 5min. (a) Micrografías de la unión; (b) Intercara entre la C/SiC y la capa intermedia; (c) intercara entre la capa intermedia y la aleación de Titanio. Modelo de la evolución interfacial: (d) difusión; (e) formación de capas de reacción; (f) ensanchamiento y solidificación de las capas de reacción (71).

En la Figura 16a se muestran las diferentes capas de reacción del aporte con el CMC. Conforme nos desplazamos desde el CMC hacia el interior del material de aportación se aprecian diferentes fases formadas en función de la difusión y reacción de los diferentes elementos. De esa forma podemos ver como se presenta una capa continua en la superficie del CMC formada fundamentalmente por Ti_3SiC_2 y TiC proveniente de la reacción de las fibras de Carbono con el Ti. Durante el proceso de braseado algunos átomos de Ti y Cu difunden hacia la zona de C/SiC formando el compuesto Ti_2Cu . Todos estos compuestos se forman con la reacción de la fase líquida Ti-Cu y la matriz de SiC. Conforme nos aproximamos al material de aportación se aprecia una nueva capa constituida por Ti_5Si_3 y Ti_2Cu . Las fibras de Carbono reaccionan con el Ti en la zona del aporte formando una capa de reacción de TiC.

Estas fases definidas en el trabajo de JH Xiong et al. (71) se encuentran también en las demás investigaciones llevadas a cabo sobre este sistema de unión (35) (68), ya que el rango de temperaturas empleado está bastante acotado (difícilmente por encima de los 930°C). Aun así, al variar tanto la T^a como el tiempo de mantenimiento las difusiones se producen en mayor o menor medida con el consiguiente efecto desde el punto de vista microestructural.

1.3.2 Caracterización Mecánica

Existe una gran disparidad de resultados en los valores de resistencia mecánica de estas uniones (72) (73). Esto es debido fundamentalmente a la variabilidad de la resistencia de los CMC, y en el caso concreto del C/SiC, por las complicadas rutas de fabricación de las piezas que hacen que se

puedan llegar a diferentes propiedades mecánicas. Z Yang et al. (73), en su estudio de las uniones entre C/SiC y Ti pudieron observar el efecto de la temperatura y el tiempo del proceso de braseado sobre la resistencia mecánica de las uniones. Los parámetros óptimos de proceso se obtuvieron a 900°C durante 10 minutos.

Xiong et al. (74) observaron que a menor temperatura y tiempo de proceso de braseado la resistencia disminuye debido a que la difusión es menor y por lo tanto la reacción de los materiales base con el aporte es inferior. El efecto del braseado a temperaturas y tiempos inferiores produce que el elemento activo Ti no pueda reaccionar suficientemente con el C/SiC dando como resultado una falta de unión entre el C/SiC y el aporte.

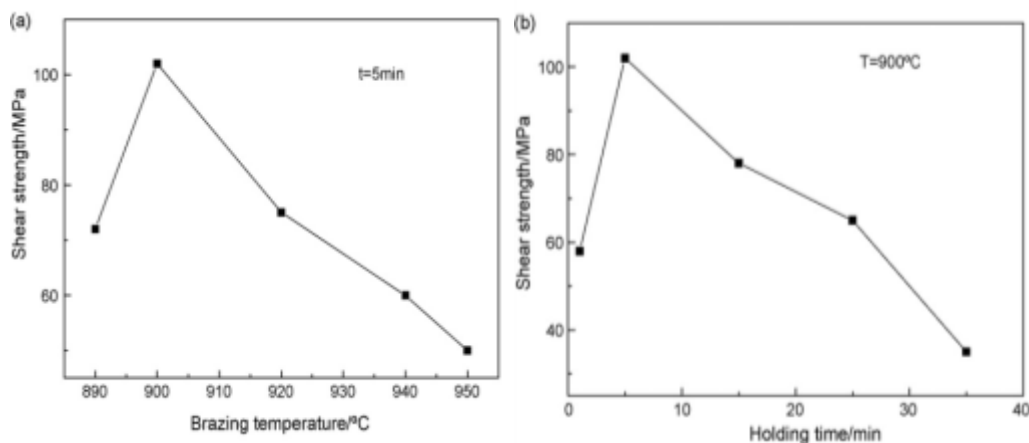


Figura 17: Propiedades mecánicas de las uniones braseadas (medidas a temperatura ambiente) (a) efecto de la temperatura de braseado en la resistencia a cortadura de la unión; (b) efecto del tiempo de mantenimiento a 900°C en la resistencia a cortadura de la unión (74).

La Figura 17 muestra cómo a valores superiores a los óptimos de cada parámetro ($T^a=900^{\circ}\text{C}$ y $t=10\text{min}$), la resistencia a cortadura de la unión disminuye. Esto es debido al efecto de una mayor difusión y crecimiento de intermetálicos frágiles. La menor resistencia de la unión a unos bajos valores de temperatura y tiempo se debe a una falta de reacción.

Cuando la temperatura de braseado es relativamente alta las tensiones residuales son muy altas, lo que lleva a una delaminación y agrietamiento prematuro del composite (cerca de la zona de unión) y con ello a menores valores de resistencia.

La variación de la resistencia de la unión también es consecuencia de la microestructura de la intercara. La capa de reacción del TiC es uno de los factores de control en cuanto a la resistencia a la cortadura de la unión. Las capas más gruesas de TiC crean grandes tensiones residuales cerca del composite de C/SiC y la fractura ocurre en la capa de TiC durante el ensayo a cortadura (Figura 18 b).

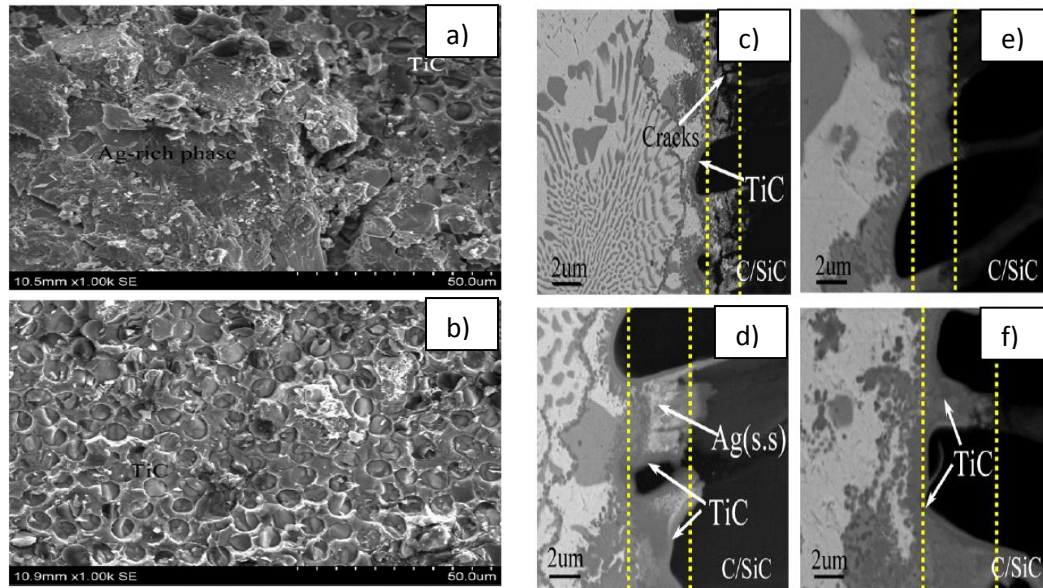


Figura 18: Imágenes de la morfología de la superficie de fractura de las uniones de braseado de TiAl y C/SiC después de los ensayos a cortadura. (a) 900 °C, 10 min. (b) 900 °C, 25 min. Efecto del tiempo de braseado en capa de reacción de TiC en el C/SiC ($T=900$ °C): (c) 2min. (e) 5 min. (d) 10 min y (f) 25 min. (73).

La resistencia y el tipo de fractura se atribuyen a la combinación del incremento de la capa de reacción y las tensiones residuales generadas por la diferencia de CTE entre el SiC del composite y la capa de reacción TiC/Ti₅Si₃ de la capa intermedia del material de aportación.

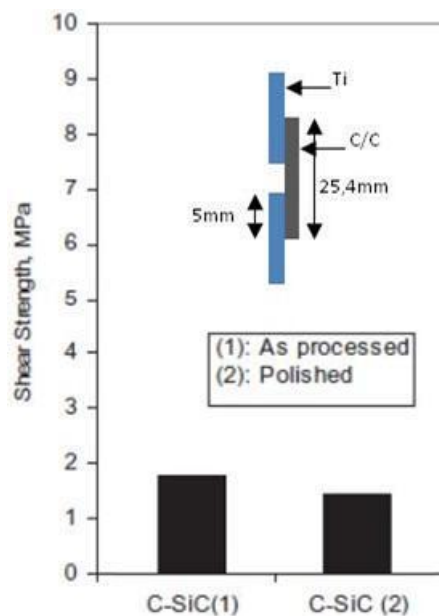


Figura 19: Resistencia a cortadura de la unión de la aleación de Ti y el C/SiC con Ticusil como material de aporte (63) (64).

Sin embargo en consonancia con la variabilidad existente de las propiedades de cada CMC según sus rutas de fabricación, la Figura 19 (63) (64) muestra los resultados de uniones con una resistencia mecánica muy inferior a los anteriormente citados. En términos de resistencia,

Morscher et al. (63) observaron por un lado la relación de un aumento de la resistencia de la unión con la rugosidad superficial del CMC y por otro lado la influencia de la dirección de las fibras del composite con la resistencia cortadura de la unión (mayor cuando la disposición de las fibras es perpendicular a la unión).

Dado que la principal aplicación de estas uniones deberá funcionar a elevadas temperaturas, los escasos estudios bibliográficos encontrados en este sentido indican que la resistencia a cortadura de la unión disminuye conforme la temperatura de ensayo aumenta: pudiendo obtenerse en los ensayos a 500°C la mitad (72) o incluso un tercio (74) de la resistencia de la unión a temperatura ambiente.

1.4 Conclusiones

Una vez expuesta la situación actual en el desarrollo de las uniones de C/SiC con el Ti6Al4V, se puede indicar que para aplicaciones a temperaturas bajas o a temperatura ambiente se pueden conseguir uniones con buenas propiedades mecánicas. El principal problema radica en las uniones para aplicaciones a temperatura elevadas. La mejora en los valores de las propiedades mecánicas permitiría una más amplia aplicación de estos materiales en entornos más exigentes con las consiguientes ventajas adicionales que estos presentan.

Además, el factor de la baja resistencia intrínseca del material más frágil de la unión, el C/SiC hace necesaria la mejora de la resistencia de la unión, incluso para temperaturas bajas.

La presencia y efecto de las tensiones residuales se ha visto que es determinante en la resistencia de la unión. La disminución de la diferencia de CTE entre los distintos materiales presentes en la unión permitiría obtener uniones más resistentes.

Una de las conclusiones obvias es que hay distintos C/SiC, cuyas propiedades pueden variar muchísimo según su ruta de fabricación, y dependiendo de ello los parámetros adecuados del proceso de unión también cambian. Es importante hacer una caracterización específica a cada tipo de C/SiC para conocer sus características.

Otra de las conclusiones que se alcanza de este estudio bibliográfico es la validez del empleo del Ticusil como material de aportación para la unión del C/SiC y el Ti6Al4V, con lo que este material se empleará como base para realizar las mejoras pertinentes en el presente trabajo de investigación.

Las tensiones producidas en la unión disimilar tanto por la diferencia en la dilatación como por el diferente módulo de Young de los materiales base, demuestran que las modificaciones a realizar deben de contemplar dos aspectos. Por un lado las modificaciones en el aporte (para no perjudicar las propiedades de los materiales base) y por otro lado modificaciones geométricas en el material menos resistente, es decir en el CMC.

Dada la influencia de los parámetros de soldadura en las propiedades mecánicas de la unión y las diferencias existentes de los CMCs en base al método de fabricación es indispensable adecuar el ciclo concreto a cada tipo de braseado.

2. Materiales y equipamiento

2.1 Materiales base a unir

El trabajo que se presenta aborda la unión de materiales disimilares con propiedades térmicas muy diferenciadas. Un material compuesto de matriz cerámica, C/SiC, unido con una aleación de Titanio grado 5. Como se puede ver en la Figura 20, esta unión correspondería al elemento de transición metálico necesario que posteriormente deberá unirse a la superficie de la aeronave.

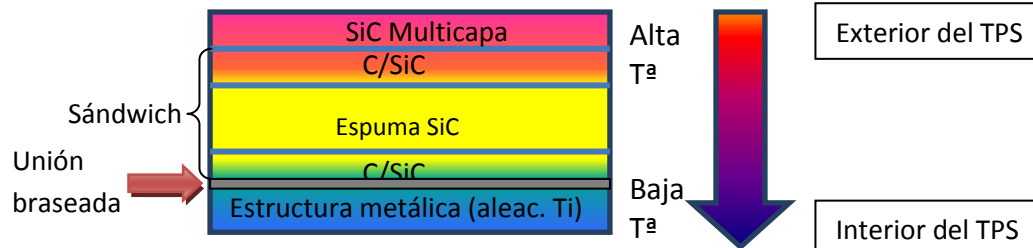


Figura 20: Configuración de los materiales que forman el TPS y disminución de la temperatura que soportan.

La Figura 20 muestra los diferentes elementos que configuran el TPS. Los requerimientos térmicos son los que han definido el diseño de este sistema. La distribución de los materiales que componen el TPS es la siguiente: la parte más externa está formada por un material de SiC multicapa que permite soportar las temperaturas más elevadas en ambientes oxidantes. A este material se le une un sándwich constituido por pieles de C/SiC y una espuma de SiC en su interior actuando de aislante. La parte más interna del sándwich (la que soporta una temperatura más baja) está unida por braseado a un sustrato metálico de Ti6Al4V.

En este capítulo se describen los materiales que constituyen todo el sistema de la unión.

2.1.1 Aleaciones de Titanio

El Titanio existe en dos estructuras cristalinas en sus diferentes aleaciones: la estable en equilibrio a temperatura ambiente se identifica como α y tiene una estructura HCP, mientras que la fase estable a alta temperatura es BCC y se le conoce como β . En el Titanio puro, la fase α es estable hasta los 880°C donde se transforma hasta la fase β (75). La temperatura de transición es conocida como la beta transus. La fase β es estable desde esta temperatura hasta la de fusión, que se establece en 1720°C. Por lo tanto, a temperatura ambiente, el Titanio comercial está compuesto principalmente por la fase α . Los diferentes aleantes permiten estabilizar la fase β a temperatura ambiente, dando lugar a aleaciones de Ti de fase α , de fase β y de fase $\alpha+\beta$.

Las aleaciones de Titanio están clasificadas de acuerdo con la cantidad de alfa y beta que retienen a temperatura ambiente. Diferentes clasificaciones incluyen las denominadas alfa, casi-alfa, alfa-beta, y metaestable beta. El material de base utilizado en el presente estudio es la aleación Ti6Al4V, que pertenece al grupo $\alpha+\beta$. Las aleaciones $\alpha+\beta$ tienen una microestructura que presenta una mezcla de fases α y β , transformada o retenida, pudiendo contener entre un 10% y un 50% de fase β a temperatura ambiente (76). Esta aleación representa un 50% del uso de las aleaciones de Titanio (77) (78) empleadas a nivel industrial.

En general, las aleaciones $\alpha+\beta$ tienen buena resistencia mecánica a temperatura ambiente y para corto tiempo a elevadas temperaturas, aunque no son destacables por su resistencia a fluencia.

Centrándonos en la aleación seleccionada, Ti6Al4V, el Aluminio estabiliza la fase alfa mientras que el Vanadio estabiliza la fase beta. Así, esta contiene tanto la fase beta como la alfa a temperatura ambiente. Existe la posibilidad de aumentar las características mecánicas a través de diferentes tratamientos térmicos (Tabla 6).

Esta aleación también es conocida como grado 5 de acuerdo a la norma ASTM B265 (77), siendo su temperatura de transición $\alpha+\beta$ de 995°C (77) (76), fuera del rango de temperaturas a la que se expone tanto en la fabricación de la unión braseada del ensamblaje como en servicio. Existen otras variantes de esta aleación con menos elementos residuales en su composición que el grado 5.

Tabla 5: Composición de la aleación Ti6Al4V grado 5 de acuerdo a la norma ASTM B265 (77).

Elementos de aleación (wt%)								
Especificación	Al	V	C	Fe	H	N	O	Otros
Grado 5 (Normal)	5,5-6,75	3,5-4,5	<0,1	<0,4	<0,015	<0,05	<0,2	<0,4

Tabla 6: Propiedades tras los tratamientos de recocido y envejecido (79).

Especificación	Condición	σ_Y (MPa)	σ_U (MPa)	Alargamiento (%)
Grado 5	Recocido	830-924	900-993	14
	Solubilizado y envejecido	1.103	1.172	10

La tenacidad a fractura (K_{IC}) de la aleación Ti6Al4V (Figura 21) es mayor que la mostrada por las aleaciones de Aluminio, pero inferior a la de los aceros (79). Las características térmicas y mecánicas hacen esta aleación compatible con los procesos de fabricación y uso del TPS.

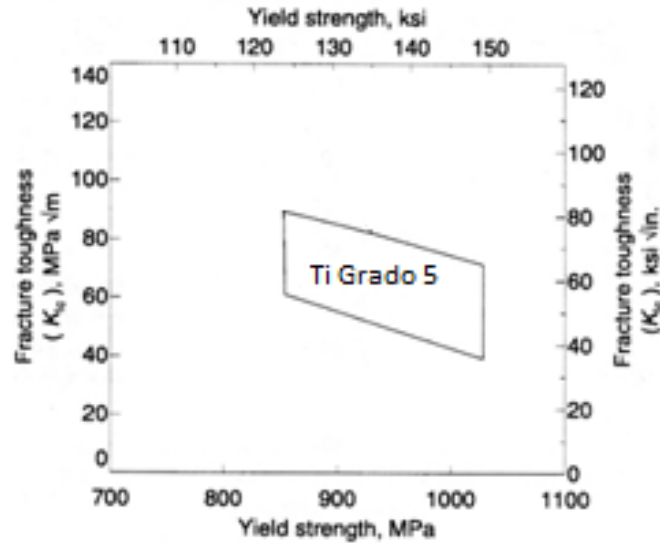


Figura 21: Rangos de tenacidad y límite elástico de la aleación Ti6Al4V (79).

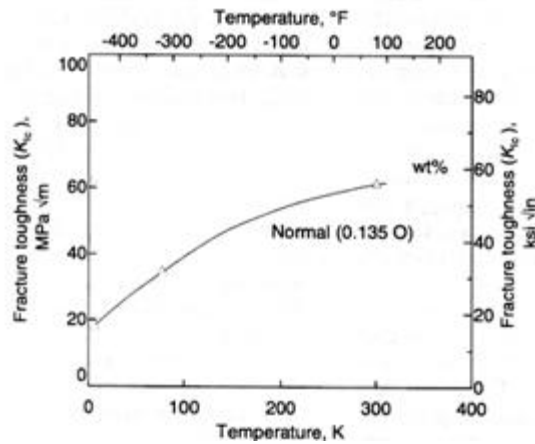


Figura 22: Efecto del contenido de Oxígeno y la temperatura en la tenacidad de la aleación Ti6Al4V (79).

El Titanio empleado para la realización de este trabajo de investigación fue suministrado por Ti-Shop.com.

2.1.2 C/SiC

El composite C/SiC consiste en una matriz de carburo de Silicio y fibras de Carbono como refuerzos. Es uno de los materiales más prometedores para condiciones extremas por sus características parecidas al SiC (ligereza, dureza, estabilidad térmica etc.), pero de una mayor tenacidad a la fractura. El C/SiC es un material que resiste distintos ambientes (p.ej. oxidantes) a alta temperatura, por lo que se utiliza en aplicaciones como las turbinas aeronáuticas o las cámaras de propulsión.

Sin embargo, uno de los principales problemas de este composite es su complejidad para el procesamiento de estructuras complejas. La fabricación de componentes estructurales complejos a gran escala requiere de robustas tecnologías de integración capaces de ensamblar partes más pequeñas y geométricamente sencillas. Por ello es esencial la consecución de uniones fiables con diferentes materiales y especialmente con las aleaciones de Titanio, ampliamente empleadas en el campo aeroespacial.

En la Tabla 7 se encuentran recogidas las propiedades típicas del material CMC empleado en este trabajo, de nombre comercial SiCarbon®. Se trata de un material laminado con una arquitectura de fibras bidireccionales orientadas a 0° y 90°. Este material está constituido por 16 capas de fibras continuas de 0,2mm de espesor cada una, con lo que supone un espesor total de la placa del material de 3,2mm (también se emplearon remesas del material con 11 capas, haciendo un espesor total de 2,2mm).

El proceso de fabricación consiste en una combinación de Infiltración de polímero líquido (LPI) a través del embobinamiento filamentario, de un proceso de infiltración de polímero y finalmente una pirolisis (PIP). El material ha sido producido por EADS (hoy en día dentro de Airbus Group). La producción de las diferentes placas utilizadas se ha realizado en diferentes lotes por lo que puede haber pequeñas variaciones de propiedades entre los mismos. De forma general las propiedades del material empleado en este trabajo se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 7: Propiedades del C/SiC, SICARBON™ (80).

Propiedad	Unidad	Valor	Comentario
Conductividad térmica	[W/mK]	5.5	
Calor específico	[J/kgK]	870-1580	RT-1500[°C]
CTE	[10 ⁻⁶ /K]	1-2.3	RT-1500[°C]
Módulo de Young	[GPa]	49	
Resistencia a fluencia	[MPa]	144	
Resistencia a compresión	[MPa]	161	
Poisson	[-]	0.25	
Punto de fusión	[°C]	>2830	
Densidad	[g/cm ³]	1,81	
Densidad aparente	[g/cm ³]	2,03	
Porosidad	[%/Vol]	12,3	
Diámetro de poro	[µm]	0,06	
Elasticidad lineal	[MPa]	30	e=0,1%
Cuasi dúctil	[MPa]	144,5	e=0,6%
Resistencia media a tracción	[MPa]	144,5	
Resistencia interlaminar a cortadura	[MPa]	11	
Resistencia media planar a cortadura	[MPa]	108	
Contenido en fibras	[Vol.-%]	52	
Conductividad térmica	[W/m*K]	14/6	(en)/(fuera de) eje(a RT-1500°C)

La Tabla 8 muestra una comparativa, extraída de la literatura, de las propiedades que se pueden encontrar de distintos tipos de C/SiC. Se pueden observar, incluso, variaciones en las propiedades del material entre el mismo fabricante, dependiendo de las remesas o cambios en el proceso (Tabla 7 Vs Tabla 8-Columna "EADS LPI").

Tabla 8: Tipos de C/SiC y sus respectivas propiedades. Variantes con orientación de los refuerzos (0°, 90°). Variedad de propiedades muy dispares según las rutas de fabricación, entre las cuales se encuentra enmarcado en rojo el material SiCarbon® utilizado en este trabajo (8).

	CVI		LPI	LSI				
	C/SiC	C/SiC	C/SiC	C/C-SiC	C/C-SiC	C/SiC		
Manufacture	SPS (SNECMA)	MT Aerospace	EADS	DLR	SKT	SGL		
Density	g/cm ³	2.1	2.1–2.2	1.8	1.9–2.0	>1.8	2	
Porosity	%	10	10–15	10	2–5	–	2	
Tensile strength	MPa	350	300–320	250	80–190	–	110	
Strain to failure	%	0.9	0.6–0.9	0.5	0.15–0.35	0.23–0.3	0.3	
Young's modulus	GPa	90–100	90–100	65	50–70	–	65	
Compression strength	MPa	580–700	450–550	590	210–320	–	470	
Flexural strength	MPa	500–700	450–500	500	160–300	130–240	190	
ILSS	MPa	35	45–48	10	28–33	14–20	–	
Fiber content	vol.-%	45	42–47	46	55–65	–	–	
CTE coefficient of thermal expansion		10 ⁻⁶ K ⁻¹	3 ^a	1.16 ^d	-1–2.5 ^b	0.8–1.5 ^d	-0.3	
	⊥	5 ^a	5	4.06 ^d	2.5–7 ^b	5.5–6.5 ^d	-0.03–1.36 ^e	
Thermal conductivity		W/mK	14.3–20.6 ^a	14	11.3–12.6 ^b	17.0–22.6 ^c	12–22	23–12 ^f
	⊥	6.5–5.9 ^a	7	5.3–5.5 ^b	7.5–10.3 ^c	28–35	–	–
Specific heat	J/kgK	620–1400	–	900–1600 ^d	690–1550	–	–	

|| and ⊥ = fiber orientation.

a RT-1000 °C.

b RT-1500 °C.

c 200–1650 °C.

d RT-700 °C.

e 200–1200 °C.

f 20–1200 °C.

En la Figura 23 se muestra una sección del material C/SiC empleado en el presente trabajo de investigación. Se observa la orientación de las distintas capas, con orientaciones a 0° y 90°. También se observan algunas grietas tanto verticales como horizontales.

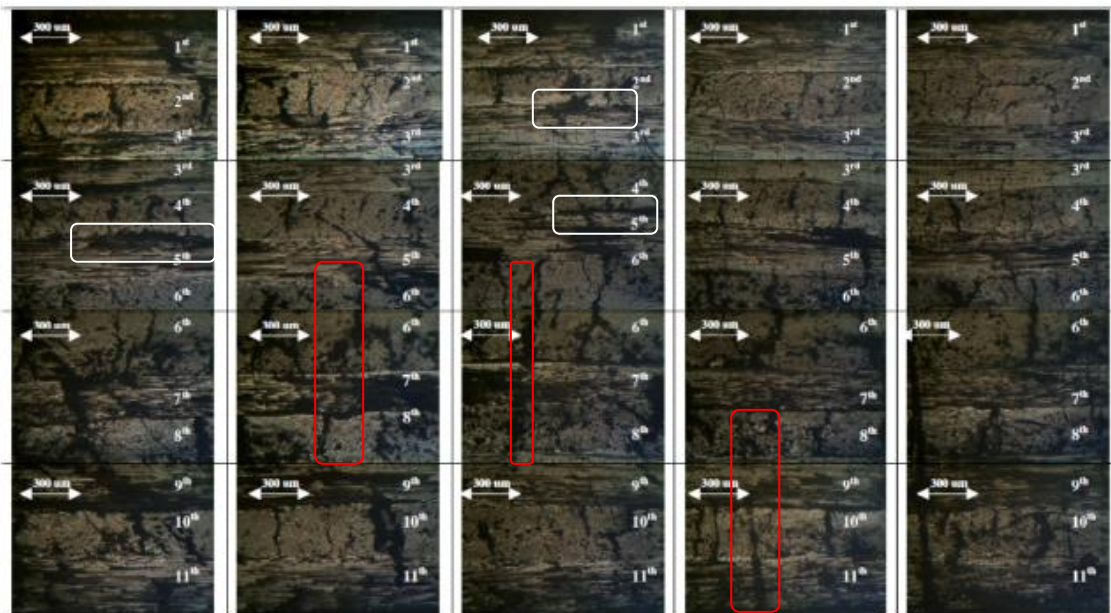


Figura 23: Sección de una pieza de C/SiC SICARBON™. En rojo marcadas las grietas verticales propias del material y en blanco las horizontales.

Estas grietas son debidas a las tensiones originadas por las diferencias del CTE entre las fibras y la matriz durante el propio proceso de fabricación del material. Es importante indicar la

presencia de estas grietas previas al proceso de unión, ya que serán posteriormente puntos críticos una vez realizadas las uniones. En esta imagen están claramente identificadas las distintas capas. El espesor de cada una de las capas es de 0,2mm.

2.1.2.1 Método de fabricación: Infiltración polimérica y Pirolisis (PIP)

Existen distintos métodos de fabricación de los composites cerámicos. Estas diferencias consisten fundamentalmente en el método elegido para infiltrar la matriz en los refuerzos: empleando fases sólidas, líquidas o gaseosas. Los objetivos de estos procesos son: obtener la mínima porosidad, obtener una dispersión uniforme de los refuerzos y controlar la unión matriz-fibra. El C/SiC utilizado en este trabajo, SiCarbon®, ha sido fabricado mediante la ruta de infiltración polimérica y posterior pirolisis (PIP). El proceso de fabricación mediante infiltración polimérica consiste en la utilización de un polímero precerámico como precursor de la matriz cerámica a la que se llegará por medio de la posterior ceramización del líquido curado a muy altas temperaturas. Los retos en la producción de estos materiales mediante este método son la creación de una matriz completamente densa, la reducción del agrietamiento durante el proceso, y la producción de la matriz a menores temperaturas para evitar dañar las fibras.



Figura 24: Esquema del procedimiento del proceso PIP definido por EADS.

Los pasos para la fabricación del C/SiC por el método del proceso PIP se pueden ver en la Figura 24. Estos pasos consisten en:

- El recubrimiento de las fibras para crear una intercara débil entre la matriz y la fibra (ductilización de la unión fibra/matriz).
- La infiltración de las fibras con un sistema de polímero puro o polímero reforzado con polvos. Por el método de *embobinamiento filamentario* se posiciona una capa de preforma sobre otra o se infiltra una capa de fibras textiles.
- Laminación de las preformas, unión de las partes infiltradas o su conformado si fuese necesario.
- Curado por temperatura y presión en el autoclave.
- Ceramización vía pirolisis (proceso a alta temperatura en vacío o en atmósfera inerte).
- Múltiples re-infiltraciones del polímero precerámico y sus consiguientes pirolisis.
- Recubrimiento opcional como protección a la oxidación.

Para la fabricación de estos composites existen diferentes opciones comerciales dentro de los precursores poliméricos para crear matrices de SiC tanto en composición como en formato de aplicación (líquido y polvo). El compuesto resultante varía tanto con el tipo de ciclo térmico al que se someta el precursor, como con la atmósfera en la que se realice el ciclo térmico.

La viscosidad tiende a ser alta en los precursores poliméricos líquidos, haciendo difícil la infiltración y la mojabilidad de los refuerzos. La infiltración puede realizarse por medio del bobinado de filamentos, o mediante la impregnación en vacío usando un precursor polimérico de la matriz. Se repite un número indefinido de veces hasta conseguir la densidad deseada. El conformado inicial y la fabricación del composite polimérico se llevan a cabo primero a baja temperatura, para después producir la ceramización a más elevadas temperaturas (entre 1100°C y 1700°C). Uno de los problemas del proceso de PIP se presenta durante la pirolisis, ya que se puede llegar a perder hasta un 40% del peso dependiendo del polímero seleccionado.

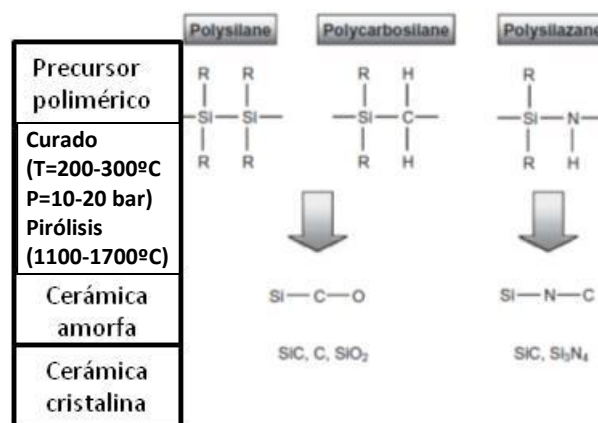


Figura 25: Estructura polimérica de diferentes precursores para la fabricación de C/SiC por ceramización y su posterior composición tras la pirolisis es sus estados amorfos y cristalinos (81).

Esta pirolisis tiene dos etapas según la temperatura que se alcanza en el proceso. A la temperatura más baja (menor de 1000°C) se consigue una cerámica con estructura amorfa. Si esta temperatura aumenta, la estructura de la cerámica resultante es cristalina, variando su cristalinidad anterior.

El material pasa de ser un líquido precerámico de una densidad de 1g/cm³ a un material cerámico de hasta 3g/cm³ al concentrarse durante la pirolisis. La densificación se produce gracias a las sucesivas reinfiltraciones del material precerámico, lo que hace que el material presente una formación de poros, apareciendo incluso microgrietas. La reducción de la porosidad se consigue con diferentes reinfiltraciones del precursor, mejorando con ello características como la resistencia a tracción, a cortadura etc. (ver Figura 26).

Para disminuir el número de reinfiltraciones, para reducir los costes de fabricación, se opta por la inclusión de refuerzos en el precursor. Para ello se emplean partículas de SiC, que no disminuyen en volumen durante el proceso y que reducen la formación de la porosidad. La porosidad también está influenciada por la temperatura a la que se dan estos ciclos, con un aumento de la misma tras sobrepasar la temperatura asociada al mínimo.

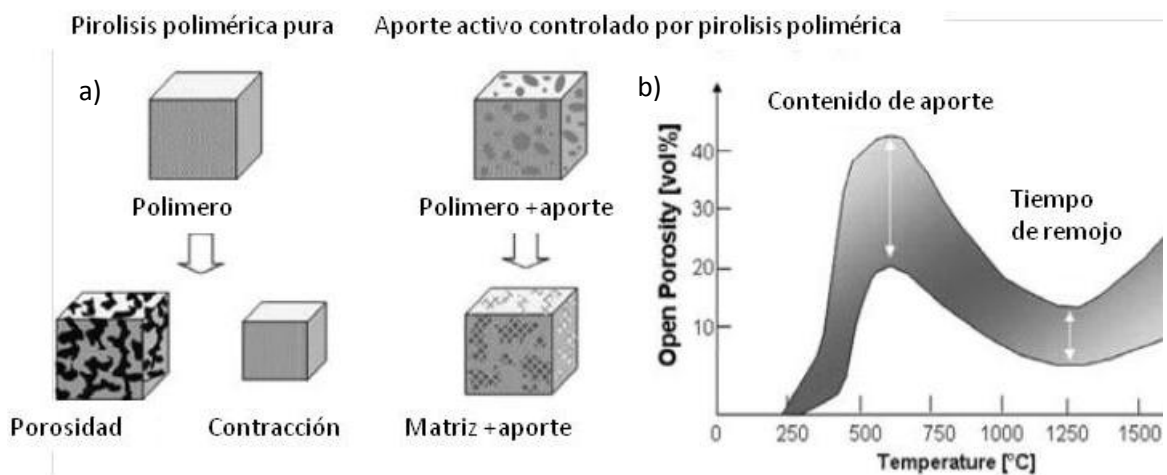


Figura 26: Mecanismo de contracción de los polímeros a) a través de la reinfiltración y b) a través de la correcta selección de las temperaturas del ciclo térmico (81) (82).

Las propiedades del material C/SiC fabricado vía PIP son:

- Densidad de 2,8-3,2 g/cm³.
- Alta resistencia química y a la erosión.
- Alta resistencia a la temperatura (choque térmico hasta 1800°C).
- Alta flexibilidad en diseño estructural.
- Reducción potencial del peso de hasta un 60% (en comparación con el componente metálico).
- Contiene un mecanismo de tenacidad respecto a la cerámica monolítica (Figura 27).

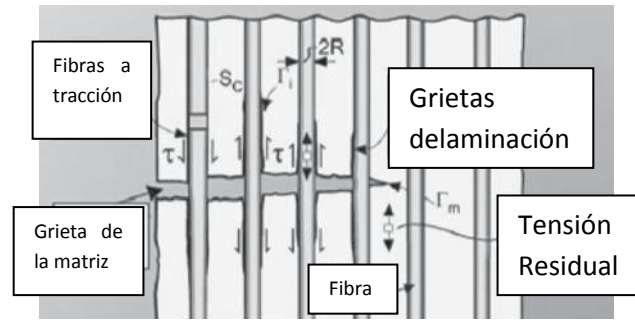


Figura 27: Mecanismo de tenacidad del CMC en el sistema PIP de fabricación de CMC (83).

Para componentes de diseños más complejos con este tipo de materiales se requiere una unión entre distintas piezas. La unión por reacción química es el proceso más exitoso para la unión entre CMCs de matriz de carburo de Silicio (84) (85) (86) (87) (88) (89) (90).

2.2 Materiales de aportación

2.2.1 Aleaciones de braseado. Ticusil

La selección del material de aportación se realiza, entre otros, en base a los sustratos a unir y a las especificaciones requeridas de la unión. Siempre que sea posible por especificaciones, se seleccionan aportes que permitan un braseado a baja temperatura para minimizar la exposición térmica de todo el conjunto. En este estudio la elección de la aleación de braseado recayó en el aporte comercial Ticusil (68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti, T^{a} braseado > 900°C) debido a que las temperaturas de servicio de la unión requerían de una alta temperatura de braseado (la T^{a} de uso y la de braseado están relacionadas). En estas condiciones no se excede la temperatura del cambio microestructural α - β de la aleación Ti6Al4V (995°C), y alcanza una resistencia térmica de la unión superior que otros aportes del mismo tipo (p.ej. Cusil-ABA, T^{a} braseado > 815°C). Las propiedades de este material de aportación se pueden observar en la Figura 29.

Este material de aportación es una aleación de aporte base Ag. Este tipo de aleaciones son las más utilizada para uniones braseadas cerámica-cerámica o cerámica-metal, por ser químicamente inerte y dúctil. Esta combinación de propiedades reduce la oxidación en la intercara y minimiza las tensiones residuales creadas durante el proceso de unión.

En la Figura 28 se pueden observar los diagramas binarios de los diferentes elementos constitutivos del Ticusil. Al analizar los diagramas se pueden observar las fases binarias que se pueden producir a la temperatura de braseado. Al ser la fase compuesta por Ag-Cu en proporciones eutécticas de carácter líquido (Cu28%-Ag72%), consideramos que los equilibrios se dan entre las fases binarias Ag-Ti y Cu-Ti con las composiciones presentes TiAg y TiCu. Sin embargo, las reacciones con elementos provenientes de los demás materiales presentes en la unión como Si, C, V y Al también definen los compuestos creados durante el proceso de unión.

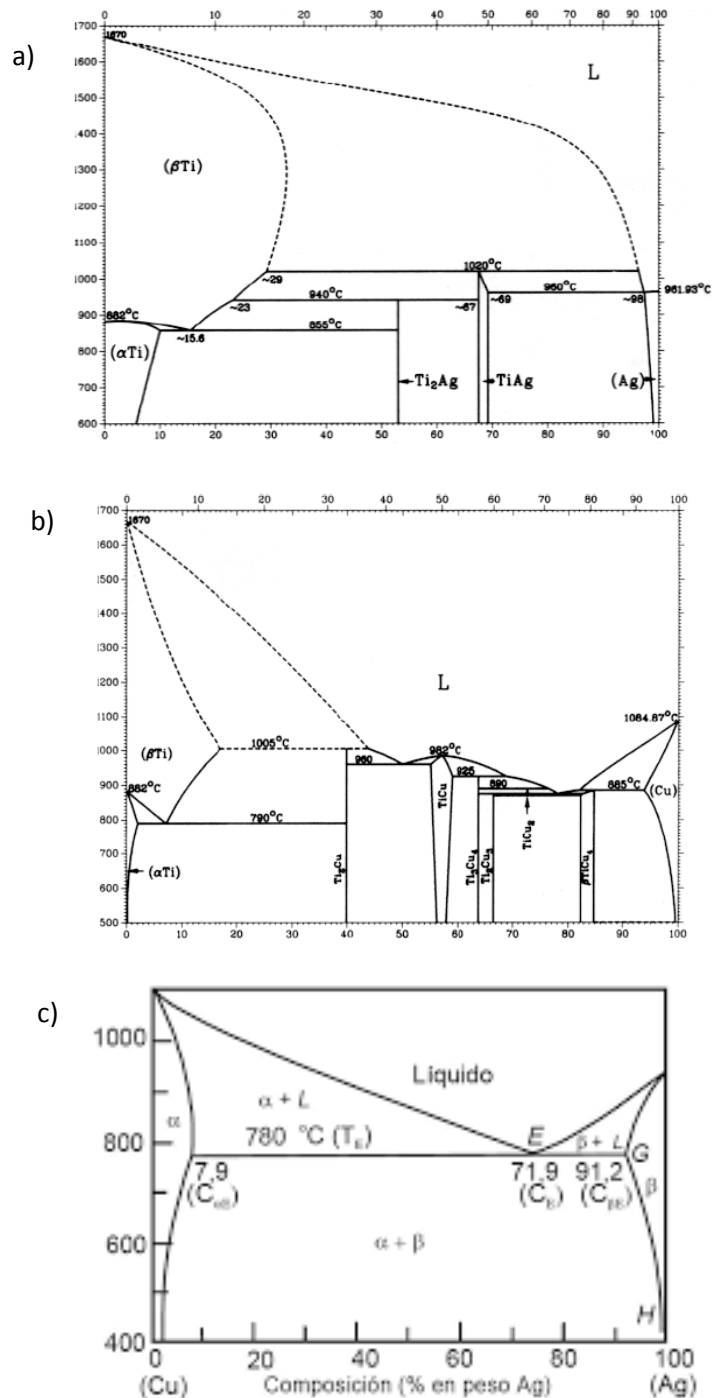


Figura 28: a) Diagrama de fases Ag-Ti (91) b) Diagrama de fases Cu-Ti (92) c) Diagrama de fases Ag-Cu (93).

Existen diferentes formatos de aplicación del Ticusil: lámina (de diferentes espesores), pasta, polvo e hilo (de diferentes diámetros). Aunque la composición es la misma, según el diseño de la probeta se selecciona el tipo de formato del material de aportación. Tanto los formatos de lámina como de hilo están constituidos por un núcleo de Titanio. Este núcleo tiene diferente forma según el formato del aporte: la lámina tiene una capa de Ti intermedia entre dos capas de AgCu y los hilos tienen el núcleo de Ti recubierto con una aleación AgCu. En cuanto al formato

en polvo, las partículas presentes son de los diferentes elementos presentes en la aleación (no son partículas fabricadas de la propia aleación).

PROPERTIES OF TICUSIL®

NOMINAL COMPOSITION

68.8% Ag + 26.7% Cu + 4.5% Ti

PHYSICAL PROPERTIES

LIQUIDUS TEMPERATURE ≈ 900 °C

SOLIDUS TEMPERATURE 780 °C

DENSITY 9.4 g·cm⁻³

THERMAL CONDUCTIVITY 219 W·m⁻¹·K⁻¹

CTE (R.T. - 500°C) 18.5x10⁻⁶ °C⁻¹

RECOMMENDED BRAZING TEMPERATURES

800 - 900 °C

ELECTRICAL PROPERTIES

ELECTRICAL RESISTIVITY 34x10⁻⁹ Ω·m

ELECTRICAL CONDUCTIVITY 29x10⁸ Ω⁻¹·m⁻¹

MECHANICAL PROPERTIES

YOUNG'S MODULUS 85 GPa

POISSON'S RATIO

YIELD STRENGTH (0.2% OFFSET) 292 MPa

TENSILE STRENGTH 339 MPa

ELONGATION (2 INCH GAGE SECTION)

*** Ticusil® is a composite material. All properties are measured or calculated on the composite, and will not be valid after brazing.

Figura 29: Hoja de propiedades del aporte de braseado Ticusil proporcionado por WESGO® (94).

De forma general se puede decir que las uniones braseadas que utilizan aportes basados en Ag exhiben una baja resistencia a cortadura (no superior a 100 MPa). Además estas uniones presentan una resistencia baja a altas temperaturas por lo que no son recomendables para aplicaciones a temperaturas superiores a 500°C. El Ticusil supone una excepción dónde a 650°C puede mantener una buena resistencia.

En cuanto al proveedor del material de aporte, se trata del fabricante alemán Wesgo. La composición nominal está dentro de un ±1% y la calidad comercial del producto empleado está dentro de la norma ISO9002.

Desde el punto de vista de conductividad térmica, aspecto importante en el caso de los TPS, la del Ticusil es de 219 W/mK. Esto hace que la intercapa de braseado no pueda actuar como barrera térmica en los sistemas de expulsión de calor, y no existan zonas donde el calor se concentre excesivamente.

El formato del aporte tiene influencia en los resultados de las uniones. Las diferencias no son tanto microestructurales como mecánicas, debido a que para cada situación se adecúa mejor un formato que otro, convirtiéndose la elección del formato óptimo en causa de una disminución de defectos en la unión. Así, el polvo puede dar como resultado una unión con una interfase de unión menos homogénea que el formato lámina, que a su vez no contiene materia orgánica que pueda afectar a la unión en ciertos diseños de unión (en diseños sin ruta de salida para su expulsión). Este factor se ha estudiado por algunos investigadores para el CuSil-ABA, con la misma composición que el Ticusil pero con una menor cantidad de Titanio. Se analizó el llenado

de vacíos y poros del sustrato a unir, siendo el formato en pasta el que dio una mayor eficacia de llenado (95).

2.2.2 Cargas en el aporte

Las cargas empleadas para la modificación del aporte son de origen metálico (partículas de Titanio) y cerámico (cargas de SiC y C en distintos formatos). En este apartado se tratarán las cargas que se han utilizado como objeto de estudio.

Cargas de Carbono

Se llegaron a estudiar 4 tipos de cargas de Carbono durante este trabajo. Todas ellas fueron adquiridas a través del propio productor del C/SiC que se ha utilizado durante todo el trabajo, EADS. Las fibras tienen su origen en el modelo T800-6k, el utilizado para la fabricación del composite C/SiC en EADS. Las diferencias entre aportes estaban constituidas por 2 factores: dimensionales y geométricos.

En la Tabla 9 se recogen las características de los materiales de Carbono que se han estudiado para la selección del formato adecuado. La Figura 30 muestra una imagen del aspecto que presentan estos materiales.

Tabla 9: Propiedades de las cargas de Carbono en distintos formatos.

Tipo	Tamaño	CTE longitudinal
Fibras largas (cristalino)	3,5 mm longitud	$1,3 \cdot 10^{-6}/C$
Fibras cortas (cristalino)	150 μm longitud y diám. de 8 μm	$1,3 \cdot 10^{-6}/C$
Partículas (cristalino)	30 μm diámetro	$1,3 \cdot 10^{-6}/C$
Nanofibras	150 nm longitud	$1,3 \cdot 10^{-6}/C$

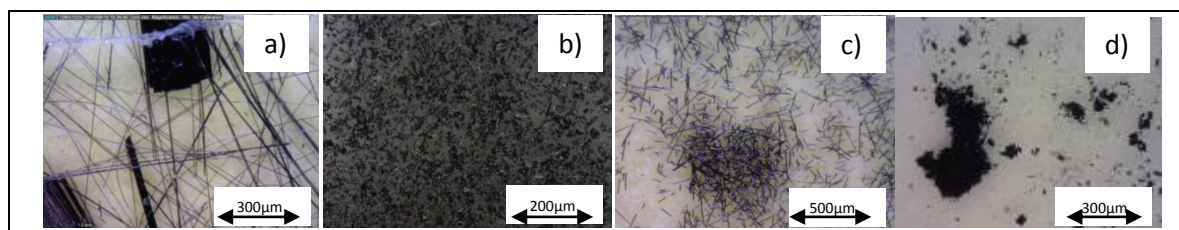


Figura 30: Imágenes de a) Fibras largas de C, b) Partículas de C, c) Fibras cortas de C y d) Nanofibras de C.

En cuanto a la forma más concreta de los aportes utilizados vemos la diferencia entre la fibra alargada de C y las partículas de C, ya que estas últimas no tienen una forma definida aunque pueden ser definidas por su radio.

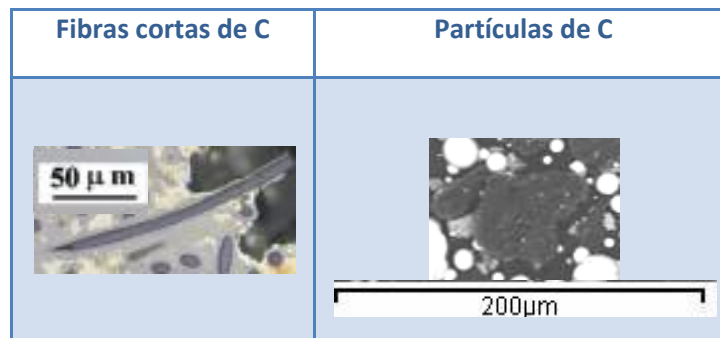


Figura 31: Imágenes de las fibras cortas de C, dentro del aporte fundido, y de las partículas de C, dentro de la mezcla sin fundir, utilizadas en el estudio.

Cargas de SiC

En el caso de estas cargas se usaron partículas SiC- α , más inertes que las de tipo β , para que conserven sus propiedades a lo largo de los ciclos térmicos. Este tipo de cargas fue suministrado por ALFA AESAR.

Las partículas de SiC empleadas (tipo α , $d < 1 \mu\text{m}$, $\text{CTE} = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) tienen como principal característica su reducido tamaño si lo comparamos con las cargas presentes en la bibliografía presentada. Los efectos positivos de una reducción del tamaño de las partículas que actúan como carga, como un aumento en la fluidez y uniformidad del aporte, y los negativos, como el aumento de superficie para reaccionar (y el menor excedente de los materiales con los que el SiC reacciona, como el Ti), se valoran a través de sus caracterizaciones microestructurales. Las partículas pequeñas son capaces de aportar las propiedades características de las matrices con cargas con espacios pequeños entre partículas, como una restringida deformación de la matriz dúctil que limita el flujo plástico contribuyendo al aumento de la resistencia (96).

Cargas de Titanio

Las cargas de Titanio puro empleadas para las mezclas con el material de aportación fueron obtenidas de TLS. Se emplean como cargas metálicas partículas esféricas de Ti de las siguientes características:

- Titanio puro.
- Esferas de diámetro de 45 μm .
- CTE de $8,6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.
- Gran poder reactivo.

2.3 Equipamiento de producción de muestras

Durante el desarrollo de este trabajo se han utilizado diferentes equipamientos de los laboratorios de Tecnalia Research & Innovation, distribuidos entre las sedes de Zamudio en Bizkaia y las instalaciones de Miramón, en San Sebastián.

2.3.1 Horno de vacío

El método de braseado en horno de vacío requiere de un equipamiento específico que permita reunir diferentes características que faciliten el proceso. Los factores más importantes son el control de la temperatura y el control del alto vacío, necesarios para cumplir el ciclo térmico que permite que las uniones por braseado se produzcan. Es destacable que las temperaturas a las que se realizan estos procesos de braseado son muy altas y que necesitan de hornos que puedan trabajar a temperaturas superiores a los 1000°C. Este ciclo térmico se realiza en el horno de vacío IPSEN VFCK -124 (HV) 6 bar con las características que se indican en la Tabla 10.

Tabla 10: Características del horno de vacío utilizado para las uniones braseadas.

Modelo	VFCK -124 (HV) 6 bar
Rango de Temperaturas	500-1285°C
Numero de termopares	3
Tipo de termopares	N
Nivel de vacío	Hasta 10 ⁻⁶ mbar como máximo.
Tanque de Argón (volumen)	1500 L
Dimensiones	650x350x400mm de volumen útil
Sistema de calentamiento	Resistencias de grafito de bajo voltaje interconectadas con abrazaderas de grafito.
Dispersión de temperatura	+/- 5°C en toda la cámara

El control de la temperatura se realiza mediante un termopar fijo tipo S que sobresale en la parte superior de uno de los laterales del horno. Adicionalmente, se cuenta con dos termopares tipo N auxiliares que sirven para conocer y controlar de forma directa la Tª de las piezas a brasear.

Es importante la capacidad de calentamiento y enfriamiento lento de este horno. Este horno permite realizar un control preciso con una adquisición de datos de las temperaturas cada minuto.



Figura 32: a) y b) Imágenes del horno de vacío usado para las uniones braseadas y c) esquema de la cámara del horno de braseado.

El nivel de vacío del horno siempre se encuentra por debajo de 4×10^{-4} mbar. Es decir, los niveles de alto vacío se aseguran durante todo el ciclo. El horno cuenta con 2 dispositivos que extraen el aire de la cámara: por un lado una bomba mecánica, que funciona desde el inicio del ciclo (Leybold Trivac-B D 40 B), y por otro una bomba difusora (Varian VHS-6) que requiere un nivel de vacío de 5×10^{-2} mbar para el comienzo de su proceso de extracción.

2.3.2 Túrbula

Para el proceso de mezclado de los aportes con los refuerzos se empleó un mezclador giratorio de túrbula, modelo T2C de WAB (Figura 33). Este aparato se mueve en las tres direcciones del espacio, con el fin de producir una mezcla homogénea.

Tabla 11: Parámetros de mezclado seleccionados para el proceso de mezclado

Equipo de mezclado	Túrbula tipo T2C
Tamaño del bote	2'5 cm ³
Medio de mezclado	Bolas de alúmina
Volumen del recipiente ocupado por las bolas	1/3
Velocidad de giro del mezclador	42 r.p.m.

La túrbula tiene una velocidad constante y un modo de fijación a través de un sistema de gomas que permite la anulación de cualquier movimiento relativo con respecto al de la propia túrbula. Esta fijación ajustable permite la mezcla de distintas cantidades de muestras.



Figura 33: Imagen de la túrbula empleada en el proceso de mezclado.

2.3.3 Balanza

El pesaje de la materia prima para preparar las mezclas se realizó con una balanza Scaltec, modelo SBC-42, con una precisión de 0,001 g. y con un rango entre 0,01g-150g.

2.4 Equipamiento y técnica de medida y caracterización

2.4.1 Máquina universal de ensayos mecánicos

La respuesta a cortadura de las uniones fabricadas se evaluó mediante ensayos mecánicos.

Las características de la máquina de ensayos marca INSTRON 5585H empleada para realizar los ensayos a cortadura se observan en la Tabla 12.

Tabla 12: Características de la máquina de ensayos mecánicos

Modelo equipo de ensayo	INSTRON Extra Alto 5585HK6783
Tipo	Electromecánico
Rango de carga	De 25N a 250 KN
Espacio de ensayo vertical	1.682 mm
Distancia entre columnas	575 mm
Tipo de control	Desplazamiento, carga, deformación

Además de estas características la máquina de ensayos cuenta con un control manual de posición a través de una manivela, utilizado para prefijar la posición del cero antes de cada uno de los ensayos.

2.4.2 Microscopios

Para el análisis microestructural de las diferentes muestras fabricadas durante el proceso se emplearon distintos bancos metalográficos, lupas estereoscópicas y microscopía electrónica de barrido, entre otros.

Microscopio Electrónico de Barrido

Para el estudio de las microestructuras, tanto de los materiales de unión como, principalmente, de las interfases y sus intercaras de unión, se utilizó un microscopio electrónico de barrido de marca JEOL modelo 5910.

La cámara tiene una capacidad para probetas de hasta 20 cm sobre una base giratoria motorizada. El microscopio está equipado con detector de electrones secundarios, detector de electrones retrodispersados y sistema de análisis Rontec EDX que permite realizar microanálisis composicionales semicuantitativos y mapeo composicional de la imagen.

Tabla 13: Características del microscopio electrónico de barrido

Modelo	JEOL JSM 5910 LV
Resolución	En bajo vacío: Electromecánico Aumentos: x18 ~ 300,000 Imagen: Imagen de electrón secundario y de electrón reflejado
	En Alto vacío: Resolución: 4.5nm Imagen: De electrón por retrodispersión
Características eléctricas	1φ100V 50 / 60Hz 3KVA
Agua refrigeradora	2l / min

Microscopio óptico

Para realizar los análisis microestructurales que no necesitan del reconocimiento de los elementos presentes, se utilizó un banco metalográfico óptico de la marca Reichert-Jung y del modelo MEF-3. Este microscopio de tipo metalúrgico es de luz reflejada y tiene un rango de aumentos desde 20x a 2000x.

Microscopio digital

El Dino-Lite Pro es un microscopio digital portátil que permite ver aumentos de hasta 200x con los beneficios de una polarización ajustable. Tiene un sensor de 5 megapixels con capacidad para capturar imágenes de gran detalle, de una resolución de hasta 2592 x 1944.



Figura 34: Imagen del microscopio digital utilizado para controlar la mezcla en el aporte.

Este dispositivo se utiliza con el software DinoCapture 2.0 incorporado, capaz de tomar instantáneas, grabar video, realizar mediciones en las imágenes etc.

2.4.3 Dilatometría

Para la medición del CTE se emplea el dilatómetro LINSEIS modelo L78 RITA.

El dilatómetro de enfriamiento/deformación L78 RITA es un horno de inducción que permite velocidades de calentamiento y enfriamiento de hasta 2500°C/s. El sistema cumple con la norma ASTM A1033.

El equipo permite realizar mediciones en distintas condiciones ambientales: vacío, atmósferas inertes, atmósferas oxidantes, atmósferas reductoras desde -150°C (opción de baja temperatura) hasta 1000°C y desde temperatura ambiente hasta 1600°C. Los dispositivos de calentamiento y refrigeración permiten controlar muy rápidamente las velocidades de calor y frío hasta 2500°C/s. Con el susceptor disponible se pueden analizar las muestras no metalizadas. Este dilatómetro de enfriamiento especial, está diseñado especialmente para determinar los diagramas de distintos tipos de ciclos: enfriamientos continuos (CCT), calentamientos continuos (CHT), isoterma TTT (transformación tiempo-temperatura).

Durante la realización de este trabajo de investigación, además de adecuar las dimensiones de la probeta a las del dilatómetro, para conocer la temperatura de la probeta durante la realización

del ensayo fue necesario soldar los polos positivo y negativo del termopar del dilatómetro a la probeta.

El esquema del montaje del dilatómetro se puede ver en la Figura 35.

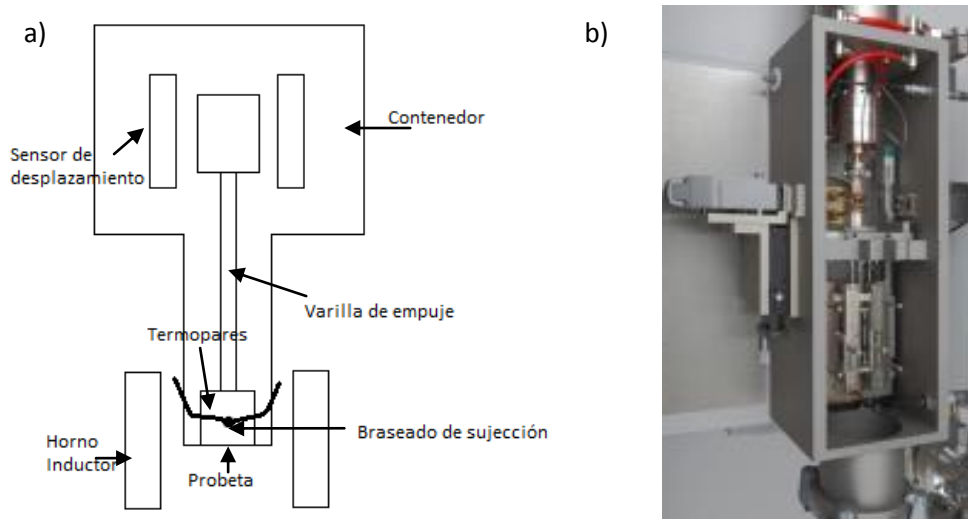


Figura 35: a) Esquema de la configuración del ensayo, b) imagen del dilatómetro utilizado en el ensayo.

En la Tabla 14 se pueden visualizar las características del modelo de dilatómetro utilizado durante el presente trabajo.

Tabla 14: Características del dilatómetro utilizado en el trabajo.

Horno	Horno de inducción
Rango de temperatura	Desde -150 hasta 1600°C
Portamuestras	Sílice fundida, Al ₂ O ₃
Diámetro	6...7 mm (muestra sólida/hueca)
Longitud	10 mm
Atmósfera	Inerte, oxidante, reductora, vacío
Tasa de calentamiento	Hasta 2500 K/s
Tasa de enfriamiento	Hasta 2500 K/s
Tasa de adquisición	Máximo 1000 lecturas/s
Requerimientos de potencia	230VAC, 16A, 50..60Hz
Opción	Enfriamiento criogénico (hasta -150°C)

3. Adición de cargas en el aporte de braseado

3.1 Introducción

Uno de los principales problemas que presentan las uniones disimilares metal-CMC está relacionado con las tensiones residuales presentes en la intercara de unión. Para solucionar este problema existen diversas vías de actuación. El presente capítulo, abordará el problema mediante la modificación del propio material de aporte. Se estudiará la variación del coeficiente de dilatación térmica lineal del material, con el objetivo de reducirlo mediante la adición de las cargas y conseguir que la diferencia respecto a los valores de los materiales base disminuya (CTEs [$10^{-6}K^{-1}$]: Ticusil, 19; Ti6Al4V, 9; C/SiC, 2). Para ello se realizarán diferentes adiciones al material de aporte del que se parte, el comercial Ticusil, con cargas metálicas (partículas de Titanio) y cargas cerámicas (con carburo de Silicio y Carbono en diferentes formatos).

Para la realización de este trabajo se darán diferentes pasos para poder optimizar el proceso de adición de cargas, tanto en cuanto a los materiales como en cuanto al procedimiento en sí. El objetivo final es seleccionar la mejor solución entre las evaluadas.

En primer lugar se estudió la adición de C como carga. El primer paso consiste en la selección de la forma óptima del C como carga. Para ello se trabaja sobre el proceso de adición de las cargas y su mezclado hasta su optimización. Posteriormente se realizan ensayos mecánicos (ensayos a cortadura) y caracterizaciones microestructurales de las uniones con aporte modificado para definir cuál de las distintas opciones estudiadas supone un mayor beneficio para la resistencia mecánica de la unión. Para definir y cuantificar la reducción alcanzada en el coeficiente de dilatación térmica de los nuevos materiales de aporte, se preparan probetas de los mismos para la realización de ensayos dilatométricos. Gracias a la información recopilada en estas etapas se realiza la selección del formato óptimo de Carbono para su empleo como carga en el aporte.

Se realizó también el estudio sobre las características de la adición de SiC al material de aportación y cómo afecta a las condiciones de la unión. En base a ello también se seleccionó el formato adecuado para esta labor.

Una vez seleccionadas las configuraciones óptimas, tanto de carga como del formato de aporte, se determinó el máximo porcentaje posible de carga en el aporte, con los diferentes materiales. Adicionalmente se incluyó la adición de cargas de Ti para la mejora del proceso. Con todas estas variables se realizó un diseño de experimentos en el que tanto las cantidades de cada carga como los parámetros del proceso de braseado fueron analizados. Con toda esta información y utilizando como referencia la unión sin modificaciones en el aporte se realiza una valoración de los beneficios obtenidos, así como la selección de la solución óptima.

3.2 Estado del arte de las uniones braseadas disimilares con modificaciones en el aporte

Existen diferentes vías en la literatura sobre cómo obtener la disminución de las tensiones residuales a través de la modificación de los materiales de aporte. Las dos más importantes son las adiciones de cargas al material de aporte y las diferentes configuraciones en el posicionamiento del aporte. El principal problema a resolver es la diferencia de CTE entre los materiales que forman la unión y el aporte, que induce unas elevadas tensiones residuales durante el enfriamiento desde la temperatura de braseado (97) (98) (99) (100). Los distintos métodos y soluciones investigados más relevantes son los siguientes: el **braseado activo con capas intermedias** y el **braseado activo con adiciones en el aporte**.

3.2.1 Braseado activo con capas intermedias

Existen diferentes caminos para realizar la unión entre el C/SiC y el Ti6Al4V. El principal método consiste en el uso del Ticusil como material de aportación. Más allá de este método, el empleo de capas intermedias entre la cerámica y el metal puede conseguir un efecto de relajación tensional. Un aumento gradual del CTE en las distintas capas que conforman el sistema de unión puede alcanzar el objetivo buscado.

JW Park et al. (101) demostraron que las capas intermedias metálicas dúctiles alivian las tensiones residuales; por ejemplo, las capas intermedias de Cobre (resistencia a fluencia de unos 50MPa) producen la máxima reducción de tensiones residuales, pero su aplicación está limitada en los casos reales debido a su baja resistencia mecánica y a su baja resistencia a la corrosión y oxidación a altas temperaturas.

HE Zhi-yong et al. (102) buscaron la reducción de tensiones mediante la introducción de capas intermedias en la unión entre la cerámica Si_3N_4 y el acero inoxidable empleando un composite formado de capas del material de aporte Ag-Cu-Ti y de Cobre, aumentando su resistencia mecánica hasta los 200MPa.

Otro de los caminos seguidos por otros investigadores ha sido la incorporación de láminas metálicas de diferentes materiales dispuestas gradualmente en base a su CTE. Por ejemplo, para la unión de SiC con una aleación de Níquel emplean la siguiente disposición: SiC-Kovar/Tungsteno/Níquel-Aleación de Níquel (103).

La energía de deformación es una medida de la resistencia mecánica empleada en lugar de la tensión a tracción, correspondiente al aumento de energía interna en un sólido deformable como consecuencia de un trabajo realizado. Si son diseñadas adecuadamente, las capas intermedias múltiples pueden reducir la energía de deformación en la cerámica de forma más efectiva que una única capa intermedia (99) (104) (105), o funcionar como una fuente de calor adicional (106). El uso de capas intermedias rígidas con CTE creciente al alejarse de la cerámica y

la inserción de capas intermedias dúctiles entre cada capa rígida reducirá la energía de deformación más efectivamente. De todas formas, una capa intermedia múltiple no es siempre una práctica deseable ya que un mayor número de capas es indicativo de más intercaras de unión y la probabilidad de aparición de defectos es mayor. La relación relativa de espesor de cada capa afecta a la distribución de energía de deformación en la unión. La relajación de las tensiones residuales se logra en algunas investigaciones a través del uso de capas intermedias reforzadas y no reforzadas (107).

A medida que la diferencia de CTE entre capas intermedias disminuye, la distribución de tensiones en la capa intermedia tiene un gradiente menor y más simétrico (en el eje respecto a las partes cerámicas y metálicas, Figura 36a), lo que causa una menor flexión de la capa intermedia y un mayor volumen con capacidad para deformar plásticamente (Figura 36b). Esta distribución de tensiones más homogénea causa una disminución de la energía de deformación en la cerámica debida al proceso de unión, reforzando así la resistencia de la unión (108).

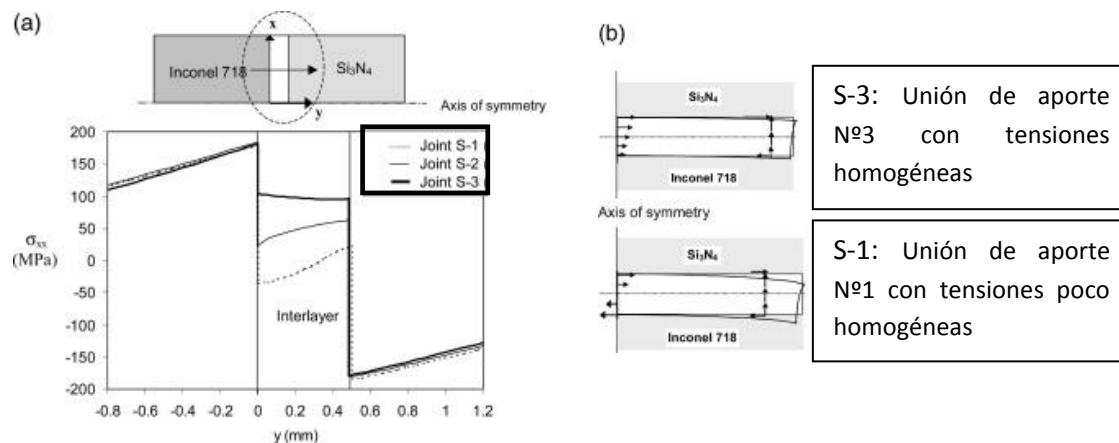


Figura 36: a) Esquema de la distribución tensional de los casos de 3 uniones metal-cerámica con 3 diferentes materiales de aportación: s-1, s-2 y s-3 (gradientes de tensiones de cada unión de más a menos simétricos). b) Flexión de la capa intermedia en 2 casos diferentes s-1 y s-3 (108).

Aunque el CTE de la interfase de cada capa intermedia del material no puede ser fácilmente controlado, el uso de múltiples capas intermedias puede crear mayores reducciones en la energía de deformación. Esta reducción se da redistribuyendo la tensión y la deformación plástica en una capa intermedia dúctil cercana a la cerámica (ver Figura 37 b). La inserción de una capa adicional rígida y con un menor CTE próxima a la intercara del metal y la capa intermedia dúctil próxima a la cerámica induce mayor energía de deformación que una sola capa dúctil, debido a una mayor tensión de fluencia de la capa rígida y a una distribución tensional menos simétrica en la capa intermedia.

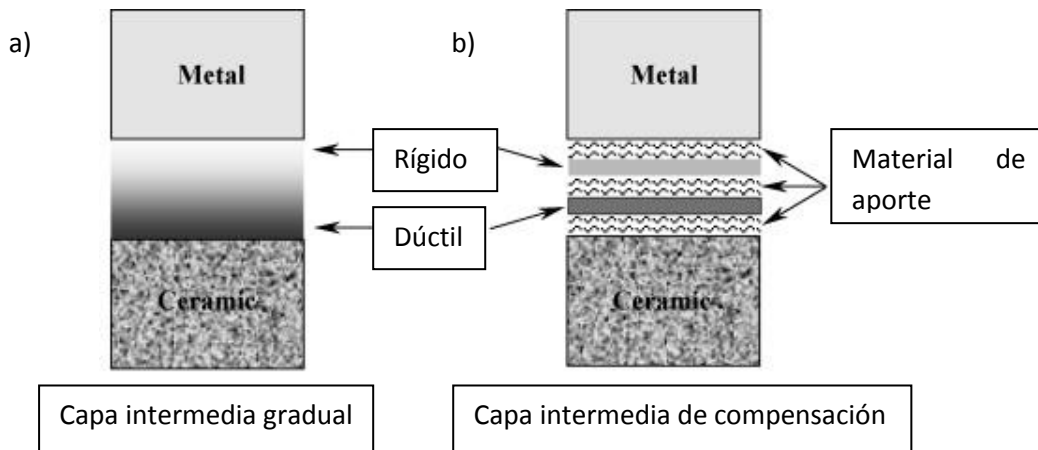


Figura 37: Representación esquemática de las aproximaciones a la unión de dos materiales con gran diferencia de CTE a) a través de una capa intermedia de propiedades graduales y b) a través de diferentes capas con propiedades compensadas (108).

Nakamura et al. (109) utilizaron las capas intermedias para eliminar la porosidad y para actuar como capa obstructora para la difusión de elementos no deseados. En este caso al unir CMCs empleando una lámina de 72Ag-26Cu-2Ti de espesor de 0,1mm, la resistencia mecánica aumentaba en un 110% y los huecos encontrados en el material base fueron eliminados.

3.2.2 Braseado activo con adiciones en el aporte

Otra de las rutas empleadas para mejorar las características de la unión es la modificación del material de aportación con aditivos que puedan otorgar propiedades interesantes para la unión. Es importante este apartado ya que una de las innovaciones de este trabajo se basará en los estudios previamente realizados por otros investigadores en este campo.

La inclusión de un elemento activo (Ti, Zr, V, Cr...) en la aleación de braseado induce una considerable mejora en la mojabilidad debido a la reactividad química con la superficie cerámica tal y como se ha explicado en el capítulo 1. Sin embargo las diferencias entre las propiedades de las cerámicas (o CMCs) y los metales, tales como el coeficiente de expansión térmica y el módulo de Young, crean importantes dificultades a la hora de producir la unión.

Para minimizar la magnitud de las tensiones residuales y a su vez establecer una adecuada compatibilidad con los dos sustratos, una de las soluciones es la inclusión de materiales de bajo CTE (SiC (72) (110) (111), Al₂O₃ (112), TiC (72) (113) (114), W (115),) dentro de la aleación. La adición de partículas cerámicas o fibras, como las fibras de Carbono (116) (117), SiC (118) (119) (120) (121) y las partículas de WC (72) (122) (123) en la aleación de braseado es un factor significativo en el aumento de la resistencia mecánica de la unión, siendo habitual obtener valores hasta un 30% superiores al del material base. Otras cargas utilizadas por varios investigadores han sido las partículas metálicas, como el Ti, Mo o W, combinando distintas capas

de aporte para uniones metal-cerámica (119) (111), obteniendo hasta un 20% de incremento en su resistencia.

Sin embargo, estos métodos tienen ciertas dificultades intrínsecas. Por un lado es difícil distribuir los refuerzos uniformemente a lo largo de todo el aporte. Por otro, los refuerzos tienen una escasa mojabilidad con las fases que se forman (más acentuadamente en el caso de las cargas no metálicas). Además, es complicado controlar el espesor de la intercara, así como la difusión entre el refuerzo y el aporte (124).

Si se solventan estos problemas la resistencia mecánica aumenta, tal y como se ha demostrado en la unión entre piezas de Si_3N_4 con Si_3N_4 , usando la aleación Ag-Cu-Ti como aporte con cargas de Ni y Ti, formando intermetálicos de Ni-Ti durante el braseado (125). Se ha documentado que los refuerzos sintetizados in situ (durante el proceso de braseado) tienen mejores resultados debido al menor tamaño de grano, distribución uniforme, estabilidad e interfases libres de impurezas (126) (127).

Son muchas las combinaciones de esta ruta, o variantes de ella, que han sido estudiadas para la mejora de los resultados mecánicos.

Habitualmente se emplean materiales de aportación en forma de lámina o hilo en los procesos de braseado en horno. Sin embargo, en las ocasiones en las que se busca una nueva composición, el formato elegido suele ser el polvo (en partículas) por la facilidad con la que se pueden incluir las diferentes cargas.

Se han diferenciado los siguientes tipos de modificaciones del aporte, estudiado por diversos investigadores:

- Cargas metálicas (W, Mo, Ni, Ti) (125) (115) (122) (128).
- Cargas cerámicas (C, SiC, Al_2O_3) (122) (129) (130) (131) (132) (96) (116) (133) (117) (134) (135) (136) (137) (138) (96).
- Sintetizadas in situ (Ti+C, TiH_2 +B, TiB) (139) (140) (141) (142) (143).

3.2.2.1 Cargas metálicas

Partículas de W

G. B. Lin et al. (115) utilizaron partículas de Tungsteno (metal de bajo CTE y alto punto de fusión) para la disminución del CTE de la aleación de braseado Ag-Cu-Ti, para la realización de uniones de C/SiC con una aleación de Titanio. Las partículas de W se añadieron en el aporte de Ag-26,4Cu-6Ti, en un 50%vol. Consiguieron como consecuencia la mejora de la resistencia a cortadura de la uniones hasta un 800%. Los resultados de los ensayos a cortadura mejoraron tanto a alta temperatura como a temperatura ambiente (115). Estas partículas son de dimensiones variadas para conseguir las fracciones de volumen buscadas.

La utilización del Tungsteno supone una mejora de la mojabilidad frente a la de las partículas cerámicas por el mismo aporte. En el caso de las partículas cerámicas, cuanto mayor es la

fracción volumétrica de la adición, menor es la mojabilidad debido a la mayor cantidad de metal activo proveniente del aporte que requieren para el mojado.

Los efectos del contenido de W en el aporte Ag-Cu-Ti se traducen en la distribución de sus partículas principalmente en la fase de Ag. Este refuerzo requiere un excedente de Ti necesario para reaccionar con el composite a brasear, algo que resulta importante para que haya una resistencia suficiente en la unión entre composite y aporte. Por el contrario, hay que tener en cuenta que una reacción excesiva conlleva una importante aparición de compuestos intermetálicos que conducen a una fragilización de la intercara.

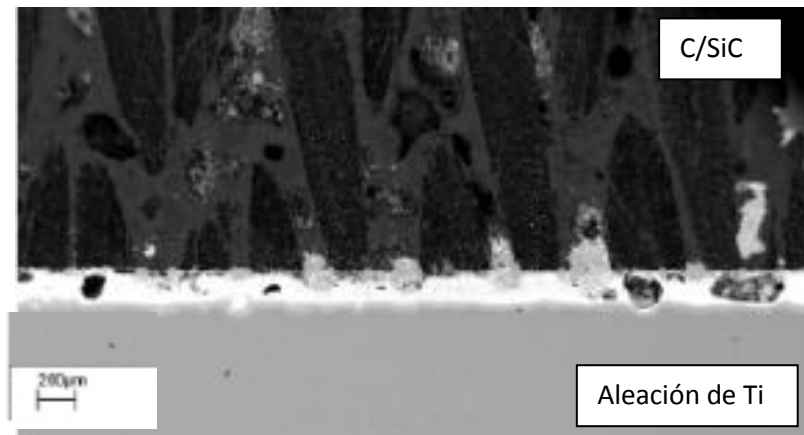


Figura 38: Imagen de la microestructura de la unión braseada con Ag-Cu-Ti+ partículas de W (50%vol.) a 950°C durante 20min (115).

Se observó que un incremento del contenido de W disminuye la fluidez de la capa de braseado, como demuestra el aumento del espesor de la capa intermedia de la unión según aumenta la fracción de carga. Esto a su vez desfavorece la infiltración del aporte entre los poros del CMC (Figura 38) e incluso produce porosidad dentro de la capa intermedia del aporte. Por consiguiente se obtiene una correspondiente disminución de la resistencia interfacial. Sin embargo, esto puede contrarrestarse con unas mayores temperaturas y un mayor tiempo de braseado que además favorecen la difusión del Ti del aporte y por ello la reacción en la intercara. No obstante, este aumento de los dos parámetros acarrea la aparición de poros por la excesiva difusión y disolución del Ti desde la aleación de Ti y por tanto disminuye la fase líquida en la capa de braseado (144) dificultando el relleno de las cavidades (Figura 38).

En la Figura 39 se aprecia la relación entre una alta fracción de carga del W en el aporte (por encima del 30%) y un aumento de la resistencia mecánica de la unión. Estos resultados se dan tanto a altas temperaturas de braseado como con altos tiempo de mantenimiento, llegando hasta un aumento de un 180% de la resistencia a cortadura de las uniones sin carga con un ciclo óptimo.

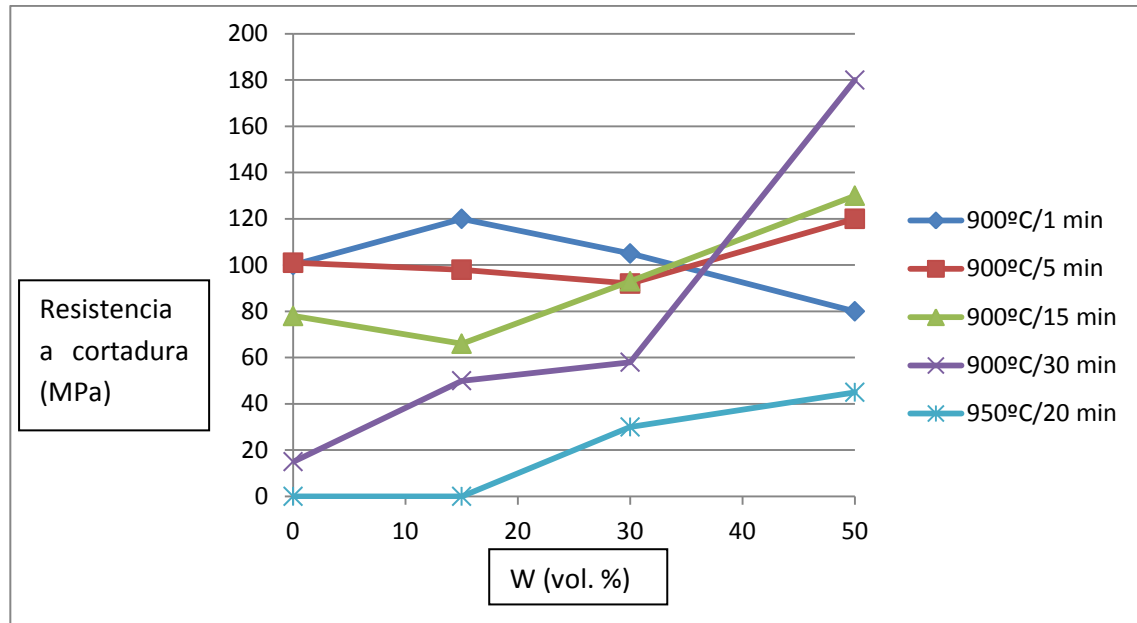


Figura 39: Gráfica que define el efecto de la temperatura, tiempo de mantenimiento y fracción volumétrica de W en el aporte sobre la resistencia a cortadura de la unión (122).

Partículas de Mo

Otro tipo de partículas metálicas empleadas para la disminución de tensiones residuales son las de Molibdeno, con un CTE de $5.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, con el mismo objetivo de hacer decrecer el CTE de la aleación de braseado. Y.M. He et al. estudiaron (128) fracciones volumétricas de hasta el 15% de este tipo de partículas, mezcladas en Ag-Cu-Ti a través del proceso de molienda para después aplicarlo en formato de pasta. Con el 10%vol. de Mo en el aporte se consiguió un aumento de la resistencia de la unión metal-cerámica, entre el Si_3N_4 y el acero 42CrMo, de más de un 400% respecto a la unión sin adiciones de partículas de Mo. El diámetro medio de estas partículas era de $10\mu\text{m}$.

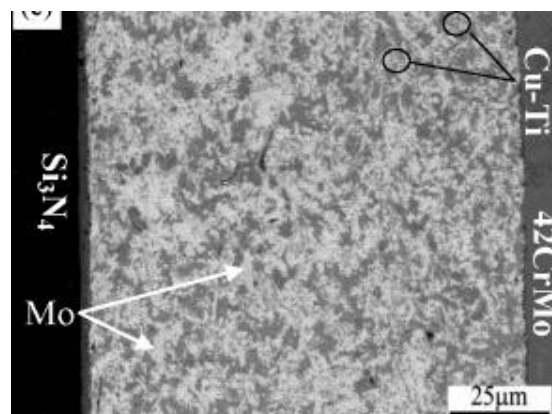


Figura 40: Micrografías de la sección transversal de la unión $\text{Si}_3\text{N}_4/42\text{CrMo}$ Acero con el Mo distribuido uniformemente en el aporte (10%vol.) (128).

3.2.2.2 Cargas cerámicas

Otra de las rutas investigadas para mejorar las propiedades mecánicas de las uniones metal-cerámica es la modificación del material de aportación mediante la adición de partículas cerámicas. La adición de este tipo de cargas puede producir la mejora de propiedades tales como: mayor resistencia mecánica, un aumento de la tenacidad a la fractura o mejora de las resistencias al desgaste y a la fluencia (134) (135) (145). Este tipo de cargas se ha investigado habitualmente en la unión entre materiales cerámicos monolíticos.

Fibras cortas de Carbono

La adición de fibras cortas de Carbono a las aleaciones de braseado de base Ag puede conducir a un incremento del rendimiento mecánico de la unión. M. Su et al. (117) consiguieron con este tipo de refuerzo, empleando un 12%vol. de carga, incrementos del 30% de la resistencia a cortadura de una unión metal-cerámica (acero inox. con alúmina). Este incremento lo asociaron a diversos factores, por un lado, a una menor capa de reacción entre la cerámica y el aporte (rico en Titanio), a un aumento de ductilidad de la matriz de la aleación de braseado, y a la disminución del CTE.

En otro estudio Mingguang Zhu et al. (133) detallaron cómo con una adición del 8,4%vol. de fibras de Carbono en el aporte de braseado se produce una mejora del 18% al 28% de la resistencia a cortadura de la unión, entre la alúmina y el acero inoxidable, antes de la rotura por delaminación. Observaron que además del decrecimiento del CTE, las fibras de Carbono evitan un crecimiento de grano de la aleación en braseado. En este estudio, como solución para evitar una excesiva reacción de las fibras de Carbono con el elemento activo de la aleación de braseado, se utilizó una técnica de recubrimiento de las fibras de Carbono con Cobre. De este modo las fibras no reaccionan directamente con el Titanio, destinado a favorecer la mojabilidad entre aporte y composite cerámico.

A través de los análisis microestructurales llevados a cabo por Lin et al. (116), se observó que tras el proceso de braseado con la inclusión de fibras de Carbono cortas en el material de aporte en una unión de Titanio con un CMC, la capa de braseado exhibía una unión sin ninguna grieta en el CMC (Figura 41). En cuanto a la distribución en el interior de la capa del aporte, estas fibras se localizan en la fase Cu-Ti (gris). Existen capas de reacción alrededor de las fibras de Carbono, compuestas por TiC y Ti₈C₅ (ambas del grupo TiC_x). Estos compuestos están formados por el C de las fibras y por el Ti del material de aporte.

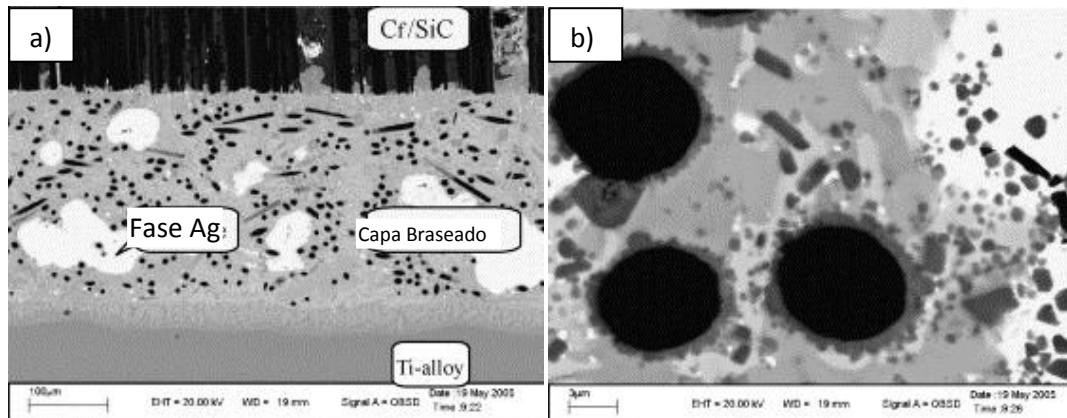


Figura 41: Micrografía de la unión del C/SiC con una aleación de Ti mediante un material de aporte Ag-Cu-Ti con el 12% en vol. de fibras de Carbono. (a) La microestructura de la sección de la unión. (b) Detalle de la misma (116).

En los estudios realizados por Jin et al. (116) se pudo observar la presencia de grietas perpendiculares a la intercara de unión tal y como se aprecia en la Figura 42.

Las grietas que aparecen en la Figura 42b son paralelas a la intercara de unión en la cerámica. Estas grietas están (de acuerdo a los autores) causadas por las tensiones térmicas cuando las fibras de Carbono no se hayan presentes en el material de aportación. Esto se debe a una preexistencia de microgrietas (paralelas a la intercara de unión) que fueron causadas por las comentadas tensiones térmicas. En contraste, las grietas que son perpendiculares con la intercara de unión (como se aprecia en la Figura 42b) aparecen también por estas tensiones térmicas pero no limitan la resistencia a cortadura, e incluso pueden superar la intercara de unión para continuar a través del aporte, lo que da una idea de la integridad de la unión.

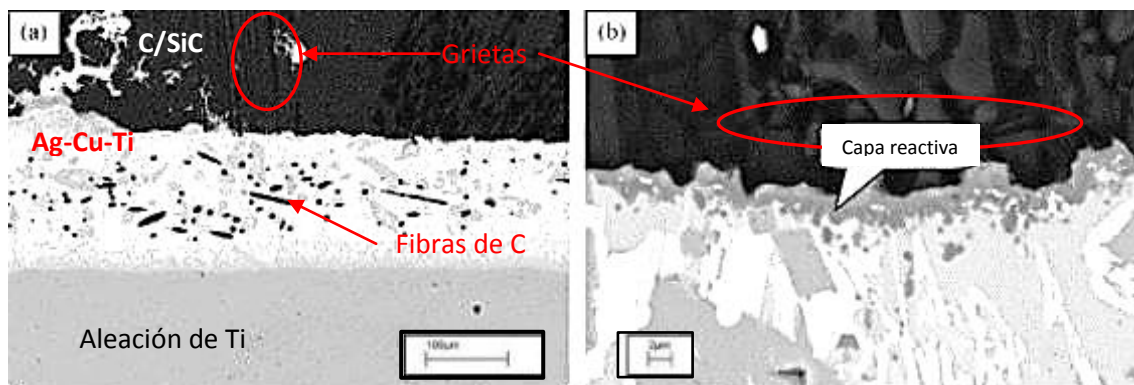


Figura 42: Micrografías de la unión con el aporte Ag-Cu-Ti-6 %vol. de fibras cortas de Carbono: (a) microestructura de la unión, (b) Área alrededor de la intercara entre el composite y la capa de braseado (116).

La disminución del CTE en el aporte está relacionada con la distribución de las fibras de Carbono. Siempre es necesaria una distribución homogénea y evitar concentraciones de fibras localizadas

en una zona ya que pueden crear tensiones adicionales locales que obstaculizan la mejora de la resistencia de la unión.

Un aumento en la fracción volumétrica de la fibra de C requiere una mayor cantidad de Ti para reaccionar con las mismas. Esto provoca una disminución de la cantidad de Titanio libre y de la reacción del Ti del aporte con el composite, y por lo tanto también lo hace la resistencia mecánica de la unión.

Con el aumento de la temperatura y/o del tiempo de exposición a la temperatura de braseado, más Ti se disuelve en la capa de braseado desde la aleación de Titanio y su excedente para reaccionar con el composite se incrementa. Por ello las temperaturas adecuadas para estos casos son superiores a las de las uniones con aportes sin refuerzos de fibras de Carbono. A su vez, los autores indican que una excesiva elevación de la temperatura provoca la aparición de poros por una difusión excesiva, con la consiguiente disminución de la resistencia mecánica de la unión.

Partículas de SiC

La adición de partículas de SiC es otra vía estudiada dentro del empleo de partículas cerámicas como carga del aporte.

El SiC tiene propiedades físicas y mecánicas atractivas y un moderado CTE ($4.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$), por lo que reforzando el material de aportación con partículas de SiC se podría pensar en una disminución del CTE en el aporte y, por consiguiente, de las tensiones residuales. Knowles et al. (96) modificaron el aporte Ag-Cu-Ti con partículas de SiC para la unión de sustratos de SiC. Para ello utilizaron partículas de $1 \mu\text{m}$ de diámetro. Con estas finas partículas y el consiguiente pequeño espacio interparticular, por el empleo de hasta un 25%vol. de cargas, observaron una restringida deformación de la matriz dúctil que limita el flujo plástico contribuyendo al aumento de la resistencia (96). En contraste, pudieron observar que con la incorporación de partículas gruesas el interespacio aumenta facilitando la deformación de la matriz y contribuyendo al aumento de la tenacidad. Las partículas finas mejoran la resistencia pero perjudican la tenacidad a la fractura. El fallo puede originarse por la rotura de las partículas, el despegue interfacial, o el agrietamiento en la matriz. Los granos más gruesos aumentan la posibilidad de fractura pero disminuyen la posibilidad de despegue interfacial debido a su menor superficie.

El efecto nucleante de las partículas de SiC conlleva el refinamiento de grano y aumento de la resistencia, además de que las partículas finas con un espacio interparticular pequeño restringen el crecimiento de una segunda fase y actúan también como una barrera de difusión. Las partículas en contacto pueden tener tendencia a crear clústeres, lo cual perjudica la uniformidad de la distribución de las cargas.

En otros estudios como los que Halbig et al. (136) llevaron a cabo, se utilizó el aporte modificado para desarrollar una unión de cerámica con acero, dos materiales con gran diferencia de CTE. El aporte compuesto de Ag-Cu-Ti-In (Incusil ABA™, con temperatura de fusión 715°C , muy inferior a la del Ticusil), se modificó con partículas cerámicas de SiC.

La reacción entre el Incusil ABA y las partículas de SiC está limitada a la formación de una capa fina rica en Ti sobre la partícula. De esta manera no se producen reacciones que afecten negativamente ni a los materiales base ni al material de aporte. Halbig et al. (136) estudiaron la mejora de la resistencia de la unión del SiC monolítico con diferentes aportes activos de base Ag (Ticusil y Cusil-ABA) empleando refuerzos de SiC_p. Dichos estudios incluían adiciones de Titanio, pero en un porcentaje fijo, sin tomarlo como variable del proceso. En el mismo sentido, en otros estudios realizados por K. M. Knowles et al. (96) reportaron que un 5%vol. de partículas de SiC de mayor tamaño (5µm) dispersadas en el material de aportación de Ag-Cu-Ti con exceso de Ti (sobre la composición comercial base) compensaban el incremento de superficie de reacción en la cerámica que acarrea la inclusión de refuerzos.

Qin et al. (132) analizaron los cambios microestructurales de las uniones metal-cerámica con aportes Ag-Cu-Ti cuando se añaden refuerzos de partículas de SiC en uniones del composite C/C con Ti6Al4V. Estos observaron una disminución del espesor de la capa de reacción entre el aporte y los sustratos, proporcional a la concentración del refuerzo. La adición de una gran fracción volumétrica de SiC_p conduce a la necesidad de un excedente de Ti mayor, como sucede para el caso de 35%vol. de SiC en el aporte. Así mismo observaron la presencia de distintos defectos como poros, que provocan una disminución de la resistencia de la unión.

M.C. Halbig et al. investigaron (136) la microestructura de uniones compuestas por los elementos Ag-Cu-Ti con refuerzos de SiC con un tiempo de braseado menor que en los anteriores estudios revisados (de 5 minutos), para uniones de SiC-SiC. La Figura 43b muestra la microestructura de la unión de dos piezas de SiC utilizando Ticusil reforzado con un 5%vol. de SiC de 20-30µm. Las fases de la reacción en la unión sin refuerzo en el aporte están bien definidas (ver Figura 43a), y también se pueden observar en la imagen de la unión con aporte reforzado, con una unión sólida libre de grietas. La intercara entre el sustrato y el aporte está enriquecida en Si, Ti, y C (puntos 1, 2, 3 y 4 en la Figura 43a) y el capa de aporte muestra las características de una estructura bifásica eutéctica compuesta por una fase rica en Cu (pto. 5, Figura 43b) y otra rica en Ag (pto. 6, Figura 43b).

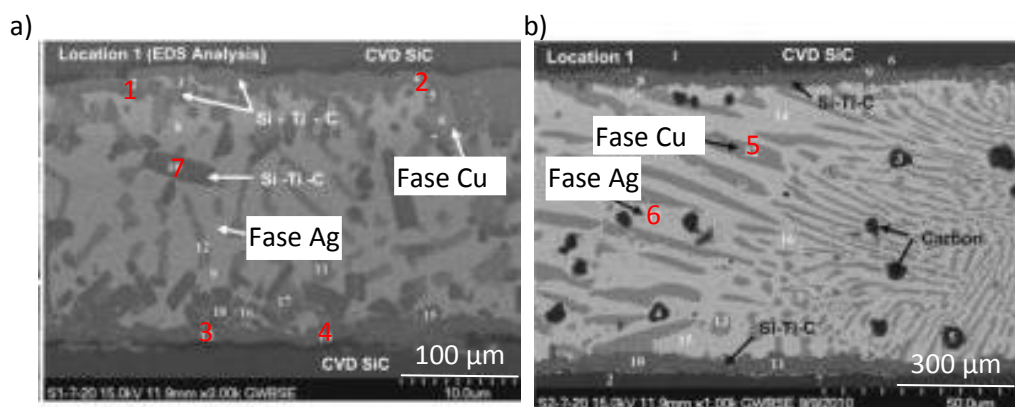


Figura 43: a) Microestructura (SEM, BSE) de SiC/Ticusil/SiC sin partículas de SiC en el aporte. b) Microestructura (SEM, BSE) de SiC/Ticusil/SiC con un 5% vol. de partículas de SiC en el aporte (136).

La Figura 43a muestra grandes precipitados de una fase rica en Si-Ti-C dentro de la matriz. Esto evidencia la disolución del sustrato de SiC en el aporte fundido. Se observa la interacción entre las partículas de SiC y el aporte (pto. 7 en Figura 43a) creando una interfase rica en Si, C y Ti. En

sucesivos estudios (129) (130) (131) se ha mostrado la compleja composición de estas capas multifase.

El enriquecimiento de Ti y de Si en la intercara de SiC está en línea con la aparición de carburos de Titanio y de siliciuros de Titanio a los que se refieren en diferentes citas bibliográficas (137) (138) (96). La formación de TiC y de los siliciuros de Titanio ($TiSi_2$, Ti_5Si_3 , $Ti_5Si_3C_x$) es termodinámicamente factible ($\Delta G < 0$). Los siliciuros de Titanio muestran una gran anisotropía en cuanto al coeficiente de expansión térmica, lo que podría conllevar tensiones residuales indeseadas durante el enfriamiento.

Partículas de Al_2O_3

La adición de este tipo de partículas a los aportes base AgCuTi ha sido estudiada por Jianguo Yang et Al. (146) para la unión cerámica-cerámica (alúmina-alúmina), empleando como carga diferentes fracciones volumétricas de Al_2O_3 de hasta un 15%vol.

La consecuencia de la adición de estas partículas en la microestructura de la unión es similar a la obtenida para otras cargas cerámicas. Por un lado se produce la disminución del espesor de la capa de reacción entre aporte y sustrato, al consumir las partículas de alúmina el Ti del aporte a través de la creación de una capa de reacción en su superficie. Al ser las partículas añadidas de un tamaño pequeño ($\leq 10 \mu m$), la superficie que suponen todas las partículas es muy grande, por lo que su dimensión y distribución son parámetros importantes para el espesor de la capa de reacción. La proporción de pérdida de espesor de la capa de reacción se cuantifica al comprobar que con un 15%vol. de refuerzo de alúmina el espesor disminuye en un 70%. La reducción de la capa de reacción más acentuada se da al aumentar la fracción en volumen de alúmina de un 8% a un 12%. Esto es debido a la subida de la viscosidad de los materiales al aumentar el porcentaje de partículas cerámicas. El aumento de partículas cerámicas dificulta la difusión de los elementos y aumenta la temperatura necesaria en el horno para su fusión. Como consecuencia, la actividad del Ti disminuye (146).

En un estudio adicional, empleando partículas de WC en el aporte, Yanming He et al. (122) observaron que en la unión entre Si_3N_4 y la aleación 42CrMo se conseguía un aumento de un 300% en la resistencia a cortadura con un 15%vol. de estas partículas. Esta es la cantidad óptima de carga, disminuyendo el valor de la resistencia para cantidades de cargas mayores. En otro estudio esta adición se ha llegado a incorporar en formato de nanopartícula (147), consiguiendo su resistencia óptima con 10 minutos de mantenimiento a la temperatura de braseado.

3.2.2.3 Formación de compuestos in situ mediante adiciones al aporte

Varios investigadores han estudiado el desarrollo de uniones en las cuales se produce la sintetización in situ de un producto nuevo compuesto durante el proceso de braseado partiendo

de las cargas de la unión, dando lugar a otra composición total o parcialmente diferente. Este compuesto tiene un gran efecto de refuerzo, una distribución uniforme y buena cohesión con el resto de materiales. Para que se dé este proceso es necesario que el ciclo de braseado alcance las temperaturas requeridas para la sintetización.

Ti+C sintetizado parcialmente en TiC

Se combinan ambos tipos de adiciones con objetivo el poder incluir una mayor cantidad de carga de bajo CTE en el aporte, como lo son el C y el Ti (en menor medida). Con el Ti se busca evitar que por la inclusión de cargas de C las reacciones entre los materiales base y el aporte se vean perjudicadas, ya que es el principal factor reactivo del proceso de braseado.

ZP Wang et al. (148) utilizan una composición de (Ag-6wt%Al) + (Ti+C) como aporte para las uniones metal-cerámica. En este caso no emplean el aporte Ag-Cu-Ti con el cual se crean fases frágiles Cu-Ti, para evitar que a estas fases se adhieran fibras cortas de C (de hasta un 50% vol., 150 mesh) y Ti al aporte. Así, en este caso, el Cu se ha sustituido por Al para formar esta nueva aleación como material de aportación. Con el Ti, además de la mejora en la mojabilidad se consigue evitar la oxidación propia del Al. Con el C se consigue una vez más el alivio tensional en la unión. A su vez, el TiC es el compuesto que se sintetiza en la superficie de las fibras cortas por los elementos añadidos.

En el Trabajo realizado por B. Cui et al. (139), con el aporte Ticusil para la unión entre el Ti6Al4V y el C/SiC, se observa que la reacción del Ti con el SiC es más rápida que la que ocurre con la fibra de Carbono. Los análisis demuestran que la capa de reacción adyacente al composite cerámico está principalmente compuesta por los elementos Ti, Si, y C. Hay una capa de reacción rodeando a las fibras de Carbono formada por TiC, después de la reacción del Titanio del aporte con las fibras de Carbono. El proceso básico de creación de las distintas fases durante el braseado lo compone primero la separación del aporte fundido en dos líquidos, siendo uno rico en Ag (fase blanca en las imágenes del SEM) y el otro rico en Ti y Cu, distribuyéndose después estos dos líquidos en la capa intermedia del braseado.

En cuanto al efecto de la variación del tiempo y la temperatura del proceso de braseado en las uniones con estos aportes modificados, se puede advertir que las fases de Ag y el Carbono no reaccionado decrecen aceleradamente mientras que la fase rica en Cobre y Titanio se incrementa conforme el tiempo y temperatura de braseado aumentan.

La Ag apenas reacciona con los demás elementos, y funciona como matriz aglutinante en la capa intermedia. Al aumentar la temperatura de braseado, el Ti difunde más rápido, desapareciendo las capas de Cu-Ti pobres en Ti y creándose fases Ti_2Cu e incluso fases Ti_2Cu+Ti . La dispersión del elemento Ag es beneficiosa para la tenacidad de la unión entera.

Incrementando el contenido de Ti+C, la fase rica en Ag y la fase de C no reaccionado aumentan mientras que la fase de Cu-Ti decrece. Además también disminuye la capa de reacción entre el composite y el aporte, debido a la reacción del Ti con el C.

Partículas de TiH_2+B para sintetizar TiB

Las uniones disimilares con reacciones in situ en el aporte fueron estudiadas por Yang et al. (140) buscando la formación del compuesto TiB como carga durante el proceso de braseado. El TiB ha sido identificado como poseedor de unas muy buenas propiedades termomecánicas. Estos materiales de bajo CTE sintetizados in situ tienen un mayor efecto de refuerzo debido a su fino tamaño, distribución uniforme, cohesión favorable con la matriz, y buena mojabilidad. Para ello la ruta elegida se compone de la adición de partículas de TiH_2 y de B. Como particularidad del proceso de braseado, a ciertas temperaturas se incorporan diferentes paradas de mayor duración durante el calentamiento para asegurar la descomposición del TiH_2 .

Whiskers de TiB_2 para sintetizar TiB

Otro recurso desarrollado por M. Yang et al. (141) para reforzar estas uniones es la inclusión de whiskers de TiB_2 . A partir de estos whiskers añadidos al aporte se sintetizan in situ los whiskers de TiB durante el proceso de braseado requerido para la propia unión. También existen otro tipo de combinaciones para crear estos whiskers de TiB, como la adición de partículas de BN al Ticusil (149).

Estas adiciones se incluyen en aportes de base Cu-Ti para uniones metal-cerámica elevando la resistencia mecánica de la unión al ajustar el CTE del aporte. Además se crea una estructura en la capa de aporte con fases alternas dúctil-rígido-dúctil que reduce la energía por deformación de forma efectiva para ayudar a aliviar las tensiones residuales.

En las uniones entre composites cerámicos (C-C) y metales ($Ti6Al4V$), se han añadido partículas de TiB_2 a un aporte de Cu-Ni (142), logrando mejoras en la resistencia. Estos whiskers sintetizados in situ (a unas temperaturas de braseado entre los $920^{\circ}C$ y los $980^{\circ}C$) actuaron como zonas de nucleación heterogénea para los compuestos Ti-Cu e inhibieron el crecimiento de nuevos compuestos. Así, han actuado como refuerzo y refinamiento del grano de la unión.

3.2.3 Conclusiones del estudio del estado del arte

Tal y como se ha mostrado repetidamente en el estudio bibliográfico realizado, la mejora de la resistencia mecánica de la unión a través de la adición de cargas requiere la combinación de la máxima cantidad de carga posible en el aporte sin que por ello se vea perjudicada la propia integridad de la unión. De esta manera se consiguen resistencias mecánicas mejoradas, evitando tanto fragilizaciones de las capas intermedias, como poros u otros defectos.

Otro punto importante es la inclusión de un diseño de la unión adecuado para que las tensiones presentes en las intercaras no la dañen en exceso. Un factor importante para ello es el espesor. Adicionalmente al empleo de la adición de cargas también se han presentado diferentes

estructuras de las capas intermedias, las cuales han permitido que con un diseño adecuado se pueda conseguir la relajación tensional que permite una mejora de las características mecánicas de la unión. Esta relajación puede producirse mediante una capa intermedia de CTE gradual o por una capa intermedia con fases rígidas y dúctiles alternas que ayuden a liberar tensiones. Estos procesos tienen como contrapartida la propia implementación de una multitud de fases con propiedades diferenciadas, que requieren de más intercaras de unión con los defectos que esto puede provocar.

El empleo de cargas supone una alternativa más viable que la de las capas intermedias: por un lado el empleo de cargas de origen metálico permite una mayor concentración de las mismas en el aporte sin que la capa intermedia se vea dañada en su integridad (hasta un 50%vol. en el caso del W) y ofrecen una buena compatibilidad química con el aporte. Por otro lado, poseen valores superiores de CTE a los de las cargas cerámicas, y por ello conducen a una menor relajación tensional. Las cargas cerámicas, en cambio, necesitan del elemento activo del aporte (Ti en la mayoría de los casos) para poder tener un buen mojado con el mismo, dando lugar a fases más frágiles. Sin embargo sus propiedades de baja expansión térmica permiten una relajación tensional mayor.

Es importante una buena selección de los parámetros del proceso de braseado ya que estos inciden en la fluidez del aporte, que mejora con unos valores de tiempo y temperatura más altos, ayudando así a formar una capa intermedia más homogénea sin la presencia de poros. Sin embargo, unos valores excesivamente altos provocan estos mismos poros, por el aumento de la difusión desde los sustratos hacia el aporte de elementos que disminuyen la fase líquida y su fluidez.

Las cargas que producen sintetizaciones in situ son una fórmula que permite un buen mojado y una alta disminución del CTE en el aporte. Con la inclusión del Ti y el C en concreto, se puede conseguir mantener la mojabilidad del aporte sobre los sustratos y una disminución de su CTE.

Existen ciertas limitaciones en los estudios consultados para el presente trabajo.

Hasta el momento no se ha encontrado en la literatura científica ningún estudio cuantitativo de la disminución del CTE en relación a la carga añadida al aporte. Estos estudios permiten tener un más profundo y certero conocimiento tanto de la relación entre carga añadida y disminución del CTE como de la disminución del CTE con el aumento de la resistencia de una unión. Estos aspectos son objeto de estudio del presente capítulo en su apartado experimental. Así mismo, no se ha encontrado en la literatura consultada un estudio comparativo entre el efecto del formato de las cargas y su relación con el CTE del aporte, así como el aumento de las prestaciones mecánicas de la unión por este efecto.

Otro punto que no ha sido abordado en la bibliografía consultada es el estudio como variable de las fracciones de carga en el aporte cuando existe más de un tipo de carga. Estas cargas combinadas reaccionan entre sí, es decir, sintetizan in situ otro producto distinto a la composición modificada del aporte, de una manera diferente en base a las cantidades de cada una de las cargas. Los trabajos analizados no se extienden en el análisis de las fracciones volumétricas de cargas combinadas en el aporte (cerámicas de bajo CTE +Ti como elemento

activo). Estos estudios únicamente constan de una proporción fija entre las distintas cargas (148) (139).

Estos estudios con 2 tipos de cargas que reaccionan entre si se limitan además al uso de Ti+C. Sin embargo, la inserción de SiC, por su bajo CTE y ávida reacción con el Ti, es una opción a tener en cuenta. Ahondando en este caso, es necesaria una comparativa entre los aportes con cargas de SiC+Ti y C+Ti y su efecto sobre la resistencia mecánica de la unión para seleccionar el mejor tipo de carga cerámica.

En el presente trabajo se han estudiado los temas que ayudan a una mejor comprensión del problema de la adición de cargas en las uniones braseadas. Por un lado se optimiza la composición del aporte variando las fracciones volumétricas de las cargas. Esto se hace teniendo en cuenta sus efectos combinados, así como los parámetros propios del proceso, a través de un diseño de experimentos. Por otro lado se incluyen en este estudio los distintos materiales empleados como cargas, para conocer sus características propias y realizar una selección del material óptimo para las siguientes etapas de estudio a través de una comparativa entre los mismos.

3.3 Descripción del trabajo realizado

3.3.1 Objetivo

El objetivo consiste en estudiar las condiciones de proceso que conducen a los mejores resultados mediante la optimización de la adición de diferentes cargas en el aporte Ag-Cu-Ti para la unión de C/SiC con Ti6Al4V. Este estudio se valora en base a las cualidades mecánicas de las uniones, buscando maximizar los resultados de los ensayos a cortadura que se realizan a las uniones fabricadas.

Las cargas empleadas incluyen tres tipos de materiales (C y SiC de origen cerámico y Ti de origen metálico) y diversos formatos (tipos de fibras, partículas). La información acerca de las cargas empleadas quedó recogida en el capítulo 2.

Basado en el estudio bibliográfico preliminar, se seleccionan los dos principales materiales empleados como adición al material de aportación, el C y el SiC. Se trata de maximizar los resultados obtenidos con cada uno de los aportes para elegir al final del proceso la óptima configuración.

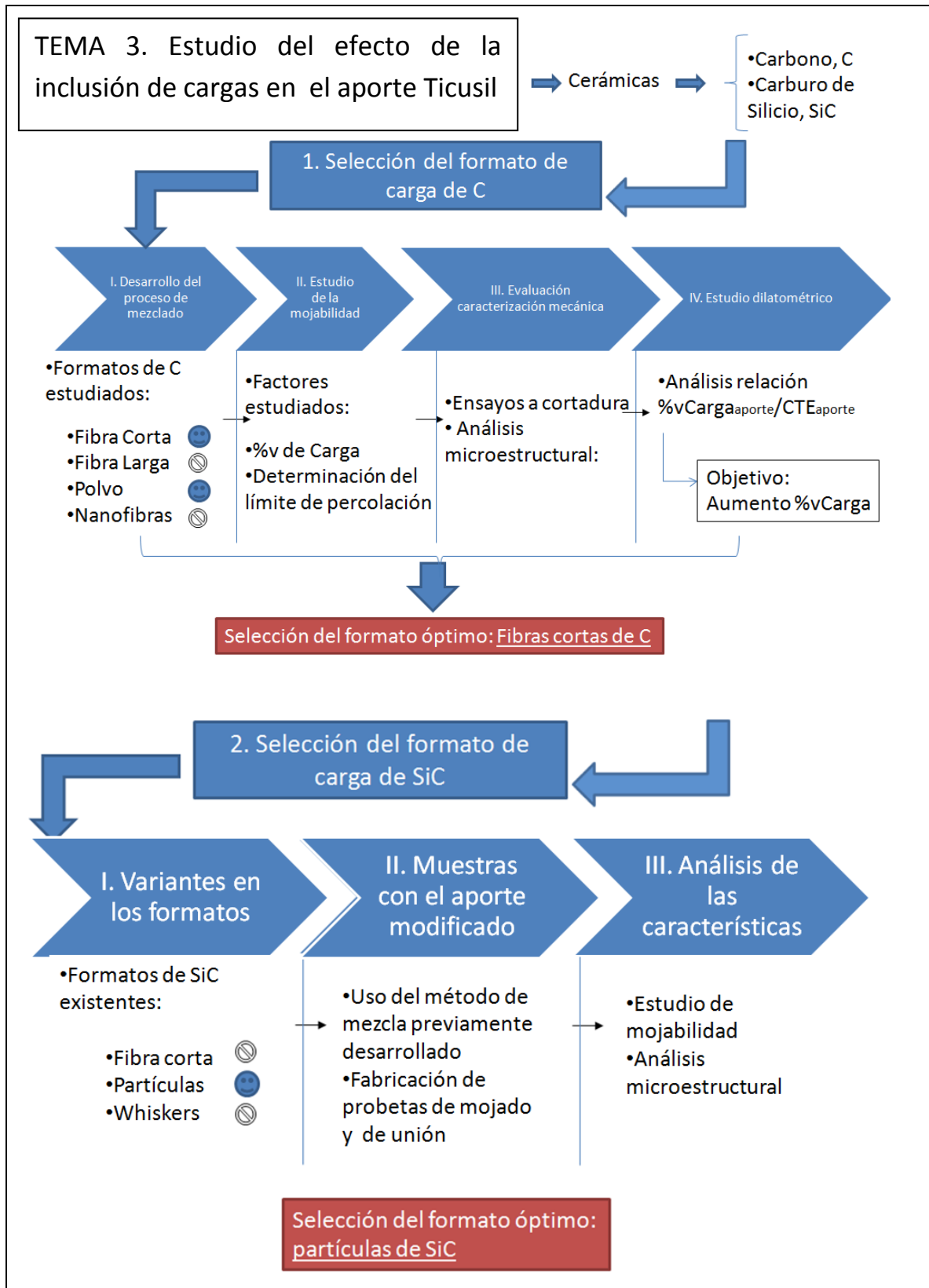
Dentro de las cargas de C se busca seleccionar la opción adecuada tanto en el formato como en la cantidad para maximizar los resultados mecánicos de la unión. Mediante la realización de ensayos dilatométricos se evalúa el efecto de las adiciones en la disminución del CTE del material de aportación.

En el caso de las cargas de SiC, debido a las más limitadas opciones entre las que realizar una selección del diseño de la unión, se limita a estudiar el efecto de la inclusión de las cargas en el aporte sobre las características (mecánicas y microestructurales) de la unión.

Este estudio también busca una optimización posterior de la unión con la inclusión de cargas adicionales para conseguir los máximos valores de resistencia de la unión. En esta segunda etapa se busca comparar la máxima resistencia alcanzable con las cargas de C (las cuales han sido seleccionadas anteriormente) y las de SiC, para seleccionar el sistema de carga más prometedor para las fases posteriores del estudio.

3.3.2 Planteamiento experimental

Los pasos experimentales que se llevan a cabo se muestran en el diagrama de flujo de la Figura 44.



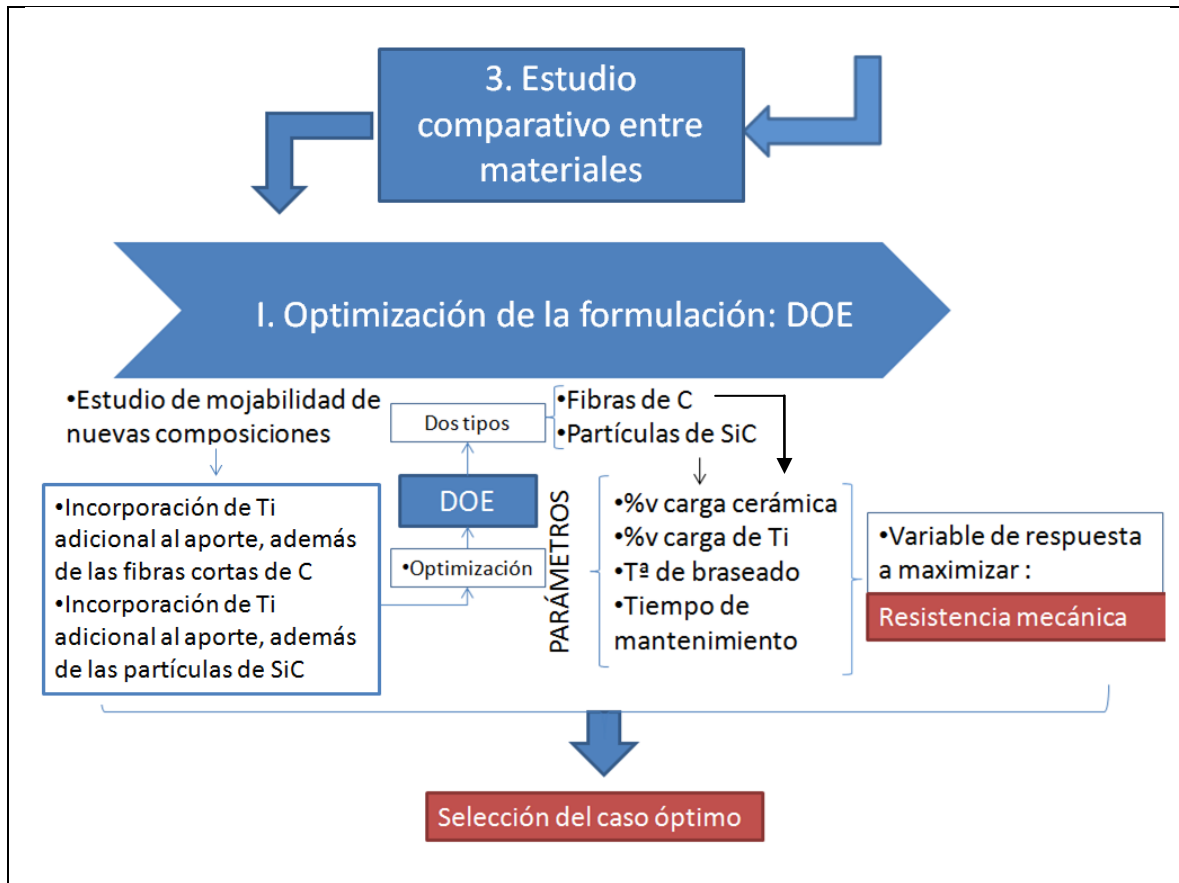


Figura 44: Esquema de las actividades realizadas en el presente capítulo 3.

Tal y como indica la Figura 44, se parte inicialmente de dos tipos de cargas cerámicas para llevar a cabo el trabajo: el C y el SiC.

En un primer apartado se pretende encontrar la composición del aporte con cargas de C que tenga los mejores resultados. Este estudio se divide en distintas etapas. Primeramente se realiza un estudio de valoración y evaluación del proceso de adición y mezclado de las cargas con el aporte. Se comienza con un control, previo y posterior al braseado, de la homogeneidad de la mezcla compuesta por la aleación y las cargas. De la valoración de este estudio se obtiene la selección de los formatos susceptibles de formar un aporte modificado con unas propiedades de homogeneidad y efectividad de aplicación adecuados, con los que se continúa el estudio. En el estudio post-braseado se realiza un análisis de la mojabilidad de los aportes modificados sobre el C/SiC. En base a este estudio se consiguen delimitar los rangos óptimos de concentración de carga en el aporte y a ellos se limitan los posteriores análisis. Estos, se basan en la caracterización mecánica de las uniones con los aportes modificados seleccionados del estudio previo, así como de un análisis microestructural de las uniones fabricadas a través de este método.

Posteriormente se evalúa el grado en el que este proceso de adición de las cargas de bajo CTE ayuda a disminuir el CTE del aporte compuesto, a través de un estudio dilatométrico. Además se cuantifica la relación entre la inclusión de cargas en el aporte y la disminución de su CTE, lo cual permite valorar qué formato de los seleccionados es más eficaz para reducir el CTE.

Con los datos microestructurales, de resistencia mecánica y de dilatación obtenidos, se elige tanto el formato como la concentración óptima de las cargas de C en el aporte.

Por otro lado, con las adiciones de cargas de SiC, se realiza inicialmente una selección a través de las características de los formatos de carga y se lleva a cabo un estudio de mojabilidad de las mezclas en las que se incluyen diferentes concentraciones de SiC para encontrar los rangos óptimos para la consecución de la unión.

Con el objetivo de intentar incluir una mayor concentración de carga de C y SiC en el aporte (o de que las uniones sean viables, en el caso del SiC), en el siguiente paso se añaden cargas adicionales de Ti a los dos materiales con los que se ha trabajado previamente. El Ti añadido permite incrementar el porcentaje de carga cerámica sin que haya un detrimento importante en la mojabilidad del aporte modificado con el sustrato de C/SiC.

En la última etapa del estudio se realiza un diseño factorial de experimentos (uno para cada tipo de carga cerámica). Previamente, se delimitan los niveles de este diseño de experimentos realizando estudios de mojabilidad de los aportes modificados. Su resultado fija los rangos donde se encuentra acotado este diseño de experimentos para cada tipo de carga. Así se consigue una comparación entre las mezclas optimizadas de aportes que incluyen SiC y las que incluyen C.

Las variables de este DoE son tanto las composiciones de los materiales como los parámetros del ciclo del horno. Se realizan las uniones requeridas por el DoE siendo la variable de respuesta la resistencia mecánica a cortadura de las uniones. Se busca optimizar el rendimiento mecánico de la unión a través de este estudio.

La adición de cargas de diferente naturaleza al material de aporte Ticusil se divide en 2 partes: Por un lado se estudia la adición de partículas y fibras de Carbono (en diferentes formatos) y la adición de partículas de SiC, cada una de manera separada, y por otro lado se estudia la adición combinada de partículas de Titanio adicionadas a los refuerzos cerámicos. El material de aporte Ticusil empleado en todo el estudio tiene forma particulada, de un tamaño de 325 mesh.

3.3.3 Estudio y selección del formato de carga de C

Se analiza la adición del Carbono en cuatro formas diferentes: fibras de Carbono cortas, fibras de Carbono largas, partículas de Carbono y nanofibras de Carbono.

3.3.3.1 Proceso de mezclado

Uno de los aspectos más importantes a la hora de la adición de los refuerzos es la consecución de una dispersión homogénea. Por ello es primordial la puesta a punto del proceso de mezclado

del material de aportación y la carga. A este tipo de mezclas se les llama neutras, ya que no tienden a mezclarse espontáneamente.

Existen distintos tipos de procesos de mezclado: convectivos, en los que se utiliza un elemento móvil para la mezcla (hélice, tornillo sin fin etc.), por difusión, debido al movimiento aleatorio de las partículas, y por último de cizalla, que se da cuando existen planos de deslizamiento en la masa del polvo.

Para elegir el procedimiento correcto hay que tener en cuenta distintos aspectos que pueden tener repercusión en el resultado de la mezcla: dimensión de los elementos presentes (tamaño de partículas, cantidad de mezcla y volumen del recipiente de mezclado), proporciones y densidades de los materiales a mezclar, tiempo de mezclado, tipos de mezcladores y uso de elementos adicionales que ayudan al mezclado (bolas de alúmina, dispersantes, etc.).

En el presente trabajo, para seleccionar el método idóneo se realizaron distintas pruebas variando los principales parámetros del proceso (tipo de refuerzo, tiempo de mezclado) de una manera iterativa hasta conseguir el grado de dispersión requerida en la mezcla.

Sin embargo, ciertos aspectos dentro del procedimiento (tipos de mezcladores, tamaño de partículas, cantidad de mezcla y uso de elementos adicionales) fueron elegidos mediante el estudio previo de las características del proceso.

Los mezcladores de sólidos se suelen clasificar en dos grandes familias: los estáticos y los móviles. Hay numerosa información acerca de los distintos tipos de mezcladores en la bibliografía clásica de ingeniería (150). La selección del tipo de mezclador a usar se realizó teniendo en cuenta las características de las partículas presentes en la mezcla, y los equipos disponibles en el laboratorio. Los mezcladores estáticos son los que producen la mezcla a través de las fuerzas de convección y difusión, y su nombre deriva del hecho de que el recipiente donde se produce la mezcla permanece inmóvil. Los mezcladores estáticos sin agitación interna no eran una opción por los grandes volúmenes requeridos (la cantidad de aporte y cargas de C que interesaba estudiar en el mezclado era pequeña). Por otra parte, los mezcladores estáticos con agitación interna se desecharon por no ser adecuados para materiales no cohesivos, capaces de moverse libremente a través de la mezcla.

Se eligió la vía de los mezcladores móviles. Dentro de este tipo de mezcladores en el laboratorio existen diferentes opciones: el molino de bolas y la túrbula. La opción del molino conlleva el riesgo de dañar las partículas de la mezcla por su gran energía cinética, lo cual podría perjudicar la conservación geométrica de las partículas. Además de este problema, existe una razón de eficiencia, dado que la duración del proceso de mezclado en el molino puede llegar hasta las 24h.

La elección del recipiente y de otros aspectos de la mezcla estaba ligada a las condiciones y opciones existentes. Por un lado, la opción del uso de un dispersante para ayudar en la mezcla se desechó por la tendencia del Titanio, presente tanto en el propio Ticusil como en las cargas metálicas, a oxidarse con el agua y con los dispersantes habituales. Por ello se procedió a un mezclado en seco. Del mismo modo, la ausencia de cargas eléctricas que agrupasen a los elementos de la mezcla no hacía necesario el uso ni de tensioactivos ni de aumentadores de

humedad. Además, para mejorar la eficiencia de la mezcla se incluyeron en la misma pequeñas bolas de alúmina (diámetro de 3 mm).

La selección del tamaño del recipiente, de reducidas dimensiones, se ajustó para la cantidad de material requerida para la realización de cada prueba para optimizar el uso del material Ticusil, de elevado precio. La cantidad de mezcla a preparar en cada caso fue de 1 gramo. Esta cantidad es la necesaria para fabricar la unión de 4 probetas, el número necesario para estudiar cada una de las distintas mezclas. Esto supone una cantidad mínima de 1 gr de mezcla. Se tuvo en cuenta que, para que existiese espacio para la mezcla, el volumen del recipiente debía estar dividido en 3 partes similares: los materiales a mezclar, las bolas de alúmina y un espacio vacío. Por ello, se utilizaron envases de polietileno de 2,5 cm³ de volumen útil (h=3cm, r=0,5cm), que cumplían dichas características.

Otro factor que incide en la selección del procedimiento de la mezcla fue la proporción de cada uno de los elementos. Cuanto más igualado sea este porcentaje más homogénea será la mezcla (151). En el presente trabajo la cantidad de C siempre va a ser inferior a la del Ticusil. Por ello se procedió de la siguiente manera: si llamamos x al peso en gramos del C que debe incluirse en la mezcla, se procederá en primer lugar a realizar una breve mezcla previa (de 2 minutos) de la totalidad del C con otros x gramos formados por el Ticusil. A continuación se mezcla el polvo así obtenido con otro peso similar de Ticusil para obtener una mezcla óptima. El proceso continúa hasta alcanzar la proporción de C necesaria, y entonces se somete a la etapa de mezclado principal (que se definirá posteriormente). Así pues, dado que los materiales que forman la mezcla no tenían características cohesivas, se tomó la vía de los mezcladores móviles, donde el volumen en donde se produce la mezcla tiene un movimiento que la favorece.

Por todo esto, en este proceso se empleó un mezclador giratorio de túbula, modelo T2C de WAB (Figura 33). El aparato se mueve en las tres direcciones del espacio, con el fin de producir una mezcla homogénea.

Determinación del tiempo y procedimiento de la mezcla

Una vez fijadas estas características del proceso de mezclado, la puesta a punto del proceso de mezclado se realizó mediante la inspección visual del producto obtenido, a través del microscopio óptico.

Para ello se fabricaron distintas muestras de cada tipo de aporte modificado. El método empleado para el análisis de las muestras fue mediante la utilización de una cinta adhesiva. Se empleó una cinta de unas dimensiones de 20x40mm, sobre la que se vertía la mezcla preparada según el tipo de muestra. Una vez vertido el polvo, únicamente se tomaba en consideración la primera capa de mezcla adherida a la cinta. Para ello la cinta con la mezcla era volteada verticalmente descartando el material no adherido a la misma. Esta capa sobre la superficie adhesiva de la cinta forma una muestra representativa de la dispersión de las cargas de la mezcla. Por otra parte, el no acumular excesivas capas de la mezcla permite diferenciar de una manera más clara las zonas en las que están presentes las cargas a través del microscopio digital. Para cada cantidad de mezcla se realizó una muestra de una amplitud suficiente (20x40mm) como para poder hacer distintos análisis de la misma (Figura 45).

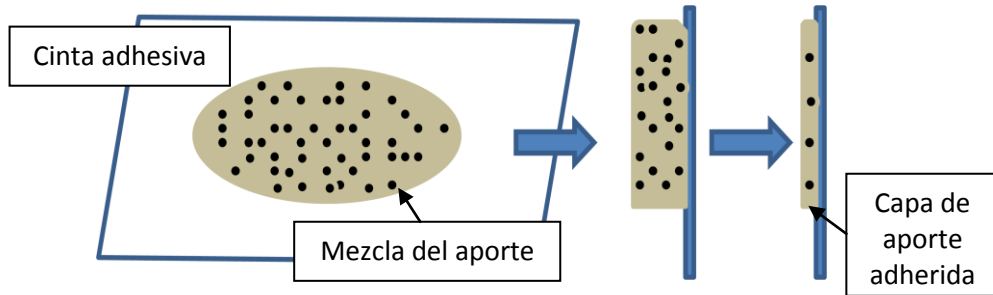


Figura 45: Esquema de la fabricación de las muestras para el análisis de la dispersión de las mezclas. Vista frontal del aporte vertido sobre la cinta adhesiva, y el cambio en vista lateral de la caída del aporte hasta la muestra final.

Este análisis permite valorar la mezcla cualitativamente, para lograr una dispersión en la que el objetivo principal sea evitar la creación de clústeres provenientes de los refuerzos, así como zonas marcadamente no homogéneas. Este será el primer paso de control del estado de la mezcla. Los parámetros tomados en cuenta son: el tiempo de mezclado, el tipo de refuerzo y la concentración del refuerzo. Estos fueron evaluados hasta conseguir una valoración positiva de la mezcla en el primer paso de control. Las muestras que superan este primer control se someten a un ciclo de braseado, tras lo cual se evalúan secciones metalográficas y se realiza un segundo análisis cualitativo de la misma. Este segundo análisis es el estudio de mojabilidad.

Se estudió el proceso de mezclado para diferentes concentraciones de carga. No obstante, dado que la mayor dificultad se encuentra en las mezclas con mayor porcentaje de carga, se desarrolló el proceso para las composiciones hasta un 40%vol. de carga de C (el mayor porcentaje de carga que se ha estudiado en este trabajo), por su mayor dificultad de mezclado debido a la presencia de clústeres. Una vez optimizado el proceso para concentraciones elevadas de carga, se comprobó satisfactoriamente que el proceso era igualmente adecuado para concentraciones menores de cargas.

Para la inspección visual de cada una de las mezclas se toman 2 muestras para verificar la reproducibilidad de los resultados de una misma mezcla.

La variable a estudiar es la duración del proceso de mezclado. El tiempo necesario para la mezcla homogénea se definió a través de un método iterativo en el que se iniciaba el estudio con un tiempo de mezcla corto que aumentaba hasta lograr la homogeneidad requerida. El tiempo de mezclado final seleccionado debe de estar contenido en el rango aceptable de la curva que marca la dispersión de la mezcla. Se puede observar en la Figura 46 que después de entrar en la zona óptima "Y" no se mejora la calidad de la mezcla por más que se continúe con el mezclado. Es importante asegurar el encontrarse en esa zona al definir el tiempo de mezclado.

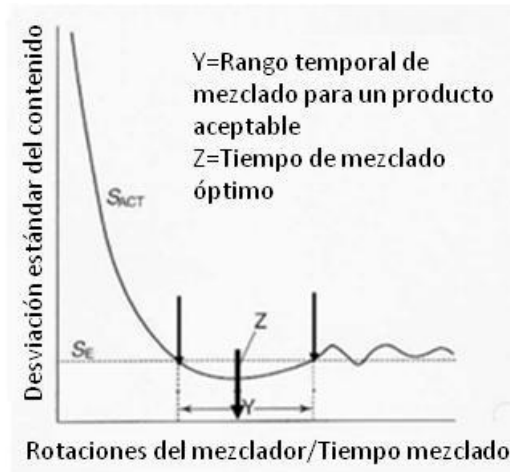


Figura 46: Curva que relaciona el tiempo/número de rotaciones invertido y el nivel de homogeneidad de mezclado. S_E y S_{ACT} , se corresponden a la desviación aceptable y a la desviación estándar de la homogeneidad, respectivamente (152).

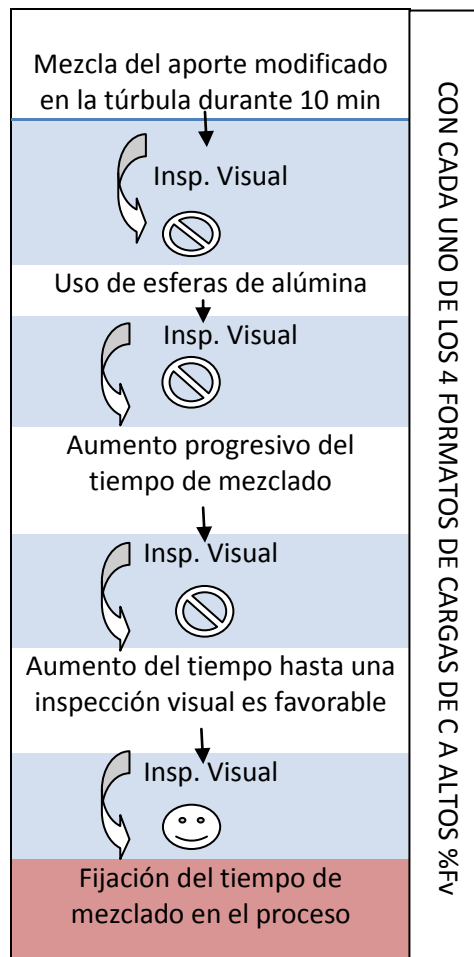


Figura 47: Esquema de las iteraciones de los procesos de mezcla del Ticusil con las cargas de C hasta conseguir el proceso óptimo.

Una vez fijado el tiempo para cada iteración, se seguía el procedimiento previamente diseñado para la mezcla de la aleación y las cargas. Se realizaron diferentes pruebas sobre parámetros de

mezclado (tiempo de mezclado, tipo de refuerzo y concentración del refuerzo en el aporte) hasta conseguir una dispersión homogénea de las mezclas de acuerdo con el procedimiento mostrado en la Figura 47. Se aumentó progresivamente el tiempo de mezclado hasta la obtención de una mezcla homogénea y un margen temporal de seguridad.

Validación del proceso de mezcla

Una vez concluidos todos los procesos iterativos se fijó un tiempo de mezclado de 2 horas para los formatos de polvo de C y fibras cortas de C. Este tiempo contaba con el margen adicional anteriormente citado ya que los análisis de las mezclas a tiempos ligeramente menores (1h 45 min p.ej.) también fueron óptimos.

Para evaluar la eficiencia de cada procedimiento de mezclado, se han analizado las secciones convirtiéndolas en imágenes en blanco y negro. De esta forma, las cargas se hacen más visibles y se pueden poner en contraste con las partículas provenientes del aporte.

Para validar la mezcla como adecuada se ha realizado el siguiente estudio. Cada una de las secciones de las imágenes de las mezclas ha sido dividida en 9 partes, y se ha analizado cada una de ellas (ver Figura 51, Figura 52, Figura 54 y Figura 55). En estas secciones hay dos factores que las convierten en no adecuadas: por un lado la presencia de clústeres en forma de cúmulo de zonas oscuras, y por otro la no presencia de cargas, que da como resultado una parte con una mayoritaria área en blanco.

Estas dos situaciones provocan efectos que pueden derivar en una disminución de la resistencia de la unión: por un lado los clústeres pueden ser origen de poros y de grietas (marcado en las imágenes de la Figura 51 con círculos en rojo), y por el otro las zonas libres de cargas conllevan zonas en el aporte de distinto CTE que también pueden acarrear defectos (marcado en las imágenes de la Figura 52 con círculos en verde).

La presencia de clústeres se verifica al encontrar una zona negra continua de un diámetro de al menos 50 μm en longitudinal y de 50 μm en transversal. Las agrupaciones de menores dimensiones se desprecian. Por otro lado la manera de asegurar que ninguna zona de la mezcla contenga variaciones relevantes en la distribución de la cantidad de carga, se da cuando existe una diferencia menor de un 20% entre las partes con concentración mín. y máx. Para conseguir este dato se realiza un análisis de las diferentes partes de la imagen midiendo sus porcentajes de área negra (correspondiente a las cargas insertadas en la mezcla). Se acepta como válido el método de mezclado que conlleve que sus secciones tengan como máximo una de las casillas con alguno de estos defectos. Si se supera esta cifra no se aceptará el método de mezclado analizado.

Se permite como máximo que exista una casilla con una mezcla con defectos (lo que se traduce en >85% del área total libre de ellos) debido a que es muy complicado conseguir una mezcla completamente homogénea. Adicionalmente, si cualquiera de estas secciones evidencia defectos pronunciados, como clústeres de un tamaño excesivo, se rechaza el procedimiento de la mezcla. Se analizan por este método solo 3 tipos de cargas para el aporte Ticusil ya que las fibras largas de C no alcanzaron una calidad admisible como se puede ver en la Figura 48.

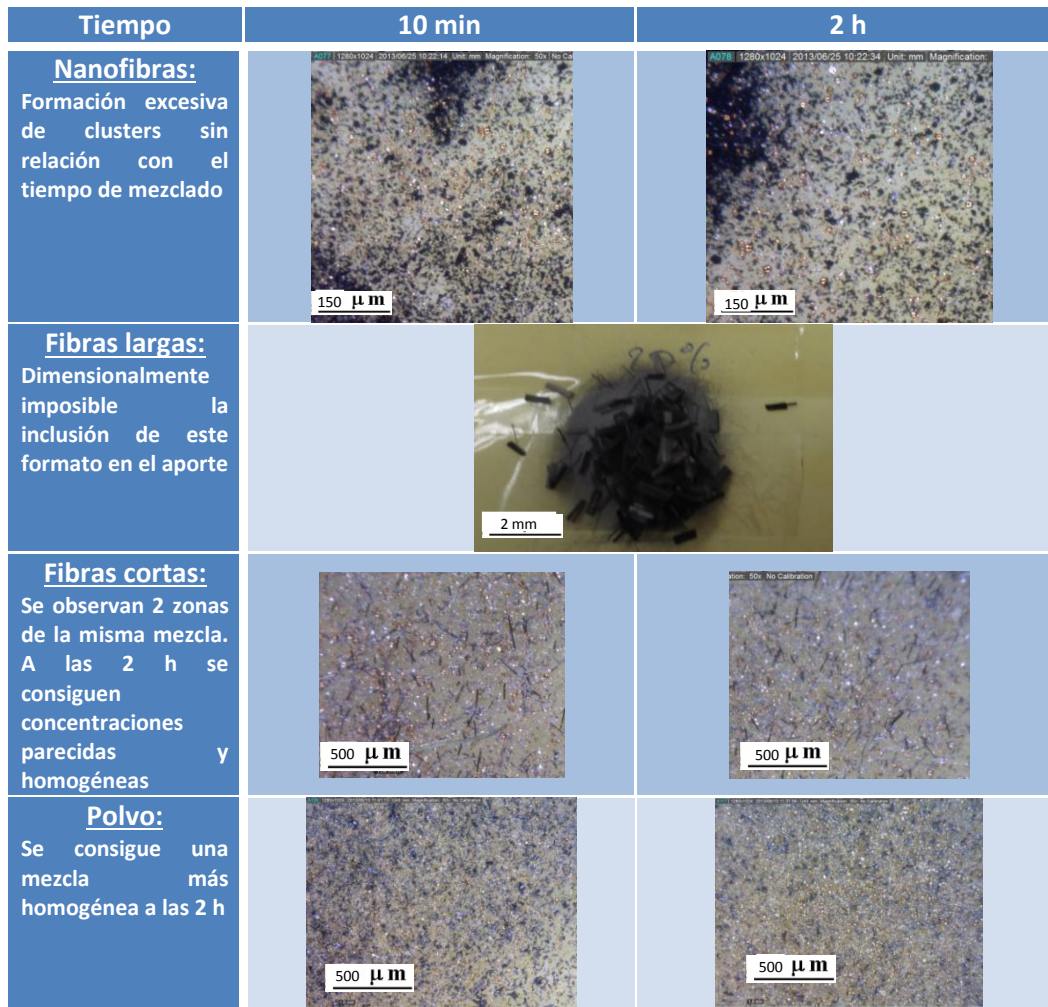


Figura 48: Imágenes del grado de mezcla con cada una de las cargas de C (40%vol.) en la primera iteración (10 min) y en la última (2h).

Nanofibras de C

En el caso de las nanofibras de Carbono, no existe un gran cambio entre el mezclado de tiempo corto y el mezclado de tiempo largo. En los términos del estudio, solo un 45% del área estudiada está libre de defectos tras los 10 minutos de mezclado. Aun más, en este caso los clústeres presentes en el 55% del área restante tienen unas dimensiones que pueden llegar a ocupar completamente alguna de las partes en las que se ha dividido cada sección.

Tras el ciclo de mezclado largo de 2h, se puede verificar que aunque existen zonas en las que la mezcla se mantiene homogénea, siguen 4 partes con clústeres de diferente tamaño, incluyendo algún clúster de un tamaño mayor que los de la mezcla obtenida en tiempos de mezclado cortos. Por ello se desechó el tiempo de mezclado como parámetro que podría mejorar la mezcla y se excluye este tipo de cargas de las siguientes etapas de la tesis.

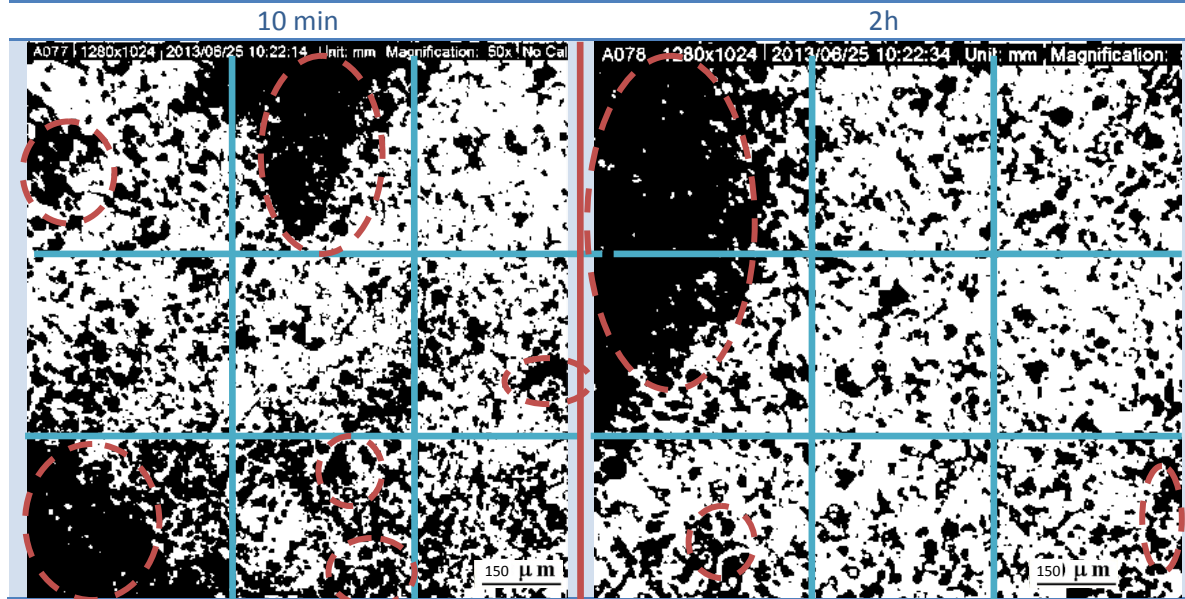


Figura 49: Imágenes de las mezclas realizadas del aporte Ticusil con nanofibras de Carbono con ciclos de 10 min (izq.) y 2 h (dcha.).

Fibras cortas de C

En el caso de las fibras cortas de Carbono, se aprecia un gran cambio entre el mezclado de tiempo corto y el mezclado de largo tiempo. En el primer caso hasta el 80% del área estudiada contiene algún tipo de defecto tras los 10 minutos de mezclado. Los clústeres están presentes en el 70% del área y las zonas libres de carga en el 10% del área.

Tras el ciclo de mezclado largo de 2h, se puede verificar que existen una mayoría de zonas en las que la mezcla es homogénea, exceptuando alguna parte con pequeños clústeres. Este hecho se demuestra a través de los resultados del análisis de imagen de las diferentes partes de la mezcla.

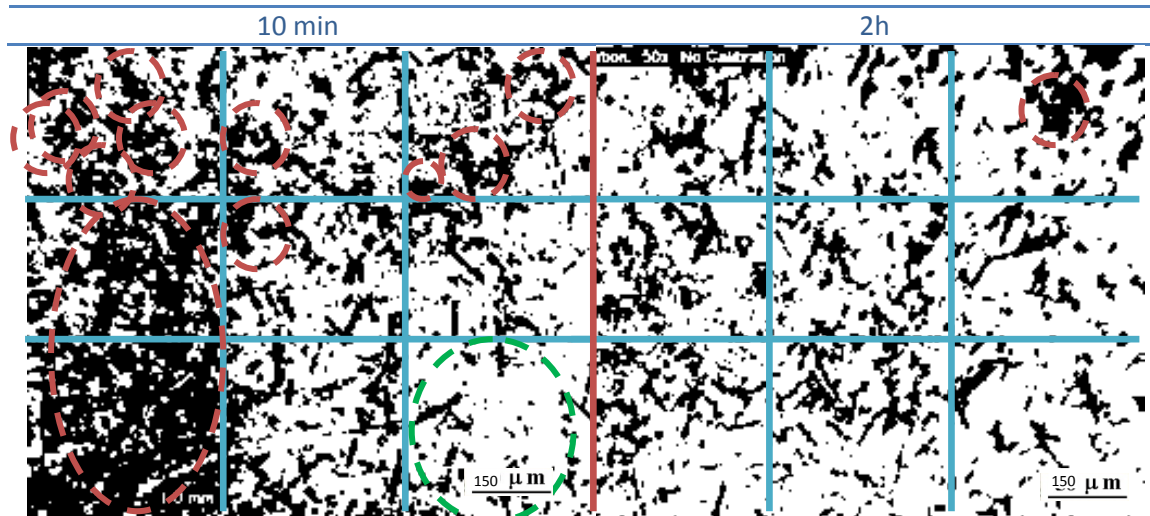


Figura 50: Imágenes de las mezclas realizadas del aporte Ticusil con fibras cortas de Carbono con ciclos de 10 min (izq.) y 2 h (dcha.).

El resumen del análisis cuantitativo de las partes de la Figura 51 (ver Tabla 15) demuestra una variación entre la cantidad de área de color negro (relacionada con la cantidad de carga) de un 65% entre los mínimos y máximos (0.26 en la casilla 8 y 0,902 en la 3). Este dato incumple las condiciones prefijadas para la validación del proceso de mezclado en cuanto a la homogeneidad de la muestra. Es por ello que se rechaza el tiempo de 10 minutos para el mezclado.

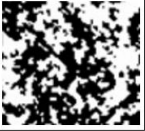
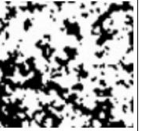




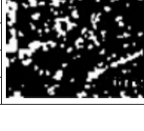

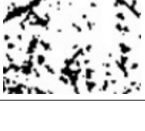
1	Color Code	Percentage		2	Color Code	Percentage		3	Color Code	Percentage	
	000000	0.636005969339			000000	0.487389135255			000000	0.497608274079	
	ffffff	0.233753900421			ffffff	0.318874722838			ffffff	0.321396250808	
	f0f0f0	0.13024013024		f0f0f0	0.193736141907		f0f0f0	0.180995475113			
4	Color Code	Percentage		5	Color Code	Percentage		6	Color Code	Percentage	
	000000	0.798388278388			000000	0.475115074799			ffffff	0.517536231884	
	ffffff	0.107985347985			ffffff	0.332134637514			000000	0.268695652174	
	f0f0f0	0.0936263736264		f0f0f0	0.192750287687		f0f0f0	0.213768115942			
7	Color Code	Percentage		8	Color Code	Percentage		9	Color Code	Percentage	
	000000	0.902085369827			000000	0.524508050089			ffffff	0.502256944444	
	ffffff	0.0506679700228			ffffff	0.292307692308			000000	0.2875	
	f0f0f0	0.0472466601499		f0f0f0	0.183184257603		f0f0f0	0.210243055556			

Figura 51: Análisis de porcentaje de área de las cargas en las 9 partes en las que se divide la imagen correspondiente a la mezcla de fibras cortas de C con el Ticusil después de 10 minutos de proceso. Este análisis da como resultado la relación entre los colores presentes en la imagen.

Tabla 15: Valores del análisis de porcentaje de área de las cargas en las 9 partes en las que se divide la Figura 51 correspondiente a la mezcla de fibras cortas de C con el Ticusil después de 10 minutos de proceso. En rojo los valores extremos que invalidan el proceso.

Nº	Cant. Negro	Nº	Cant. Negro	Nº	Cant. Negro
1	0.63	4	0.48	7	0.49
2	0.798	5	0.475	8	0.26
3	0.902	6	0.52	9	0.2875

El resumen del análisis de las partes de la Figura 52 (ver Tabla 16) demuestra una pequeña variación entre la cantidad de área de color negro de un 18% entre los mínimos y máximos (0.22 en la casilla 9 y 0.4 en la 4), por lo que cumple las condiciones prefijadas para la validación del proceso de mezclado, entrando en el rango 20% establecido. De este modo el proceso de mezclado queda validado en términos de homogeneidad.

Este procedimiento nos permite obtener más de un 85% del área libre de defectos en el caso del ciclo de 2h. Con este método de mezclado se continuó todo el estudio posterior para las fibras cortas.


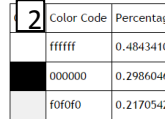
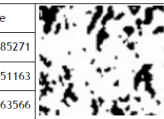

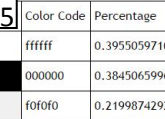
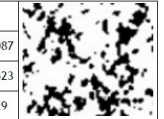
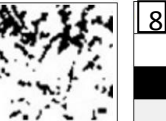
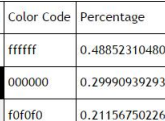

1	Color Code	Percentage	
	ffffff	0.47363872083	
	000000	0.347104580812	
	f0f0f0	0.179256698358	
2	Color Code	Percentage	
	ffffff	0.484341085271	
	000000	0.298604651163	
	f0f0f0	0.217054263566	
3	Color Code	Percentage	
	ffffff	0.449523809524	
	000000	0.354432234432	
	f0f0f0	0.196043956044	
4	Color Code	Percentage	
	ffffff	0.543120155039	
	000000	0.40180878553	
	e0e0e0	0.0550710594315	
5	Color Code	Percentage	
	ffffff	0.395505971087	
	000000	0.384506599623	
	f0f0f0	0.21998742929	
6	Color Code	Percentage	
	ffffff	0.572822822823	
	000000	0.247297297297	
	f0f0f0	0.17987987988	
7	Color Code	Percentage	
	ffffff	0.459914320685	
	000000	0.300030599755	
	f0f0f0	0.240055079559	
8	Color Code	Percentage	
	ffffff	0.488523104802	
	000000	0.299909392933	
	f0f0f0	0.211567502265	
9	Color Code	Percentage	
	fcfcfc	0.389462496204	
	ffffff	0.384603704828	
	000000	0.225933798968	

Figura 52: Análisis de porcentaje de área de las cargas en las 9 partes en las que se divide la imagen correspondiente a la mezcla de fibras cortas de C con el Ticusil después de 2 horas de proceso. Este análisis da como resultado la relación entre 3 colores presentes en la imagen.

Tabla 16: Valores del análisis de porcentaje de área de las cargas en las 9 partes en las que se divide la Figura 52 correspondiente a la mezcla de fibras cortas de C con el Ticusil después de 2 horas de proceso. En verde los valores extremos que validan el proceso.

Nº	Cant. Negro	Nº	Cant. Negro	Nº	Cant. Negro
1	0.34	2	0.29	3	0.35
4	0.40	5	0.38	6	0.24
7	0.30	8	0.29	9	0.22

Polvo de C

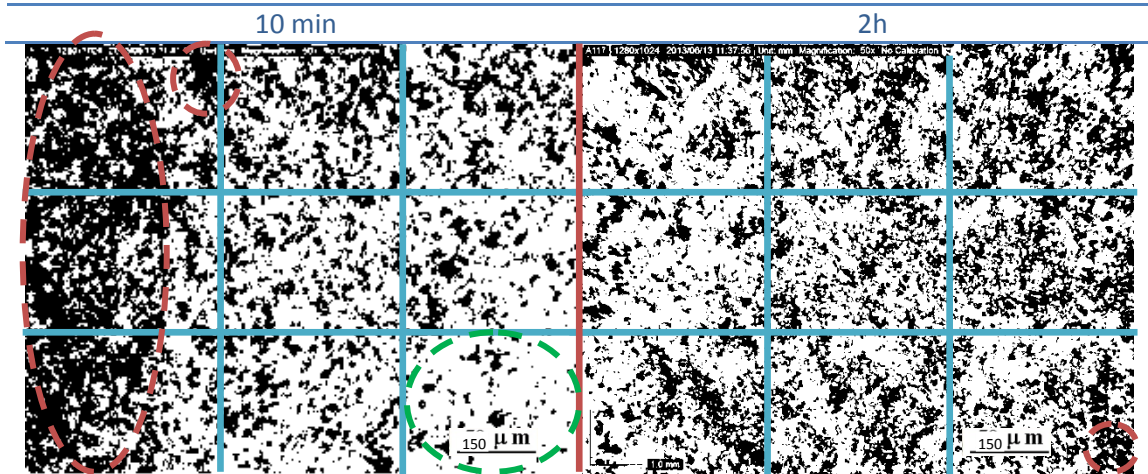


Figura 53: Imágenes de las mezclas realizadas del aporte Ticusil con polvo de Carbono con ciclos de 10 min (izq.) y 2 h (dcha.).

Tras el ciclo de mezclado largo de 2h, se puede verificar que existen una mayoría de zonas en las que la mezcla se mantiene homogénea, sin clústeres ni zonas vacías, exceptuando alguna de las partes con un pequeño clúster.

El resumen del análisis cuantitativo de las partes de la Figura 54 (para 10 min, ver Tabla 17) demuestra una variación entre la cantidad de área de color negro de un 64% entre los mínimos y máximos (0,16 en la casilla 9 y 0,8 en la 4), por lo que no cumple las condiciones prefijadas para la validación del proceso de mezclado, entrando en el rango 20% propuesto. Por ello en cuestiones de homogeneidad el proceso de mezclado no es adecuado con los 10 minutos de tiempo de mezclado.

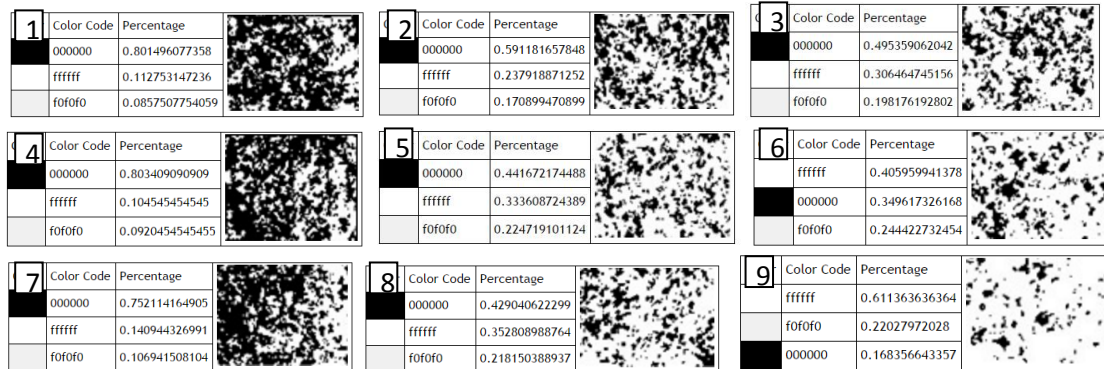


Figura 54: Análisis de porcentaje de área de las cargas en las 9 partes en las que se divide la imagen correspondiente a la mezcla de polvo de C con el Ticusil después de 10 minutos de proceso. Este análisis da como resultado la relación entre los colores presentes en la imagen.

Tabla 17: Valores del análisis de porcentaje de área de las cargas en las 9 partes en las que se divide la Figura 54 correspondiente a la mezcla de polvo de C con el Ticusil después de 10 minutos de proceso. En rojo los valores extremos que invalidan el proceso.

Nº	Cant. Negro	Nº	Cant. Negro	Nº	Cant. Negro
1	0.8	2	0.59	3	0.49
4	0.8	5	0.44	6	0.34
7	0.75	8	0.42	9	0.16

El resumen del análisis cuantitativo de las partes de la Figura 55 (para 2h, ver Tabla 18) demuestra una variación entre la cantidad de área de color negro de un 20% entre los mínimos y máximos (0,45 en la casilla 1 y 0,65 en la 6), por lo que cumple las condiciones prefijadas para la validación del proceso de mezclado, entrando en el rango 20% propuesto. Por ello en cuestiones de homogeneidad el proceso de mezclado es adecuado para el polvo de C.

Por tanto, existe solo una casilla del área de la imagen sin la mezcla homogénea. Incluso se puede notar que los defectos aparecidos son clústeres de un tamaño muy pequeño en comparación con el punto de partida. Por todo ello se da por válido este procedimiento de mezclado, para el caso del ciclo de 2h.

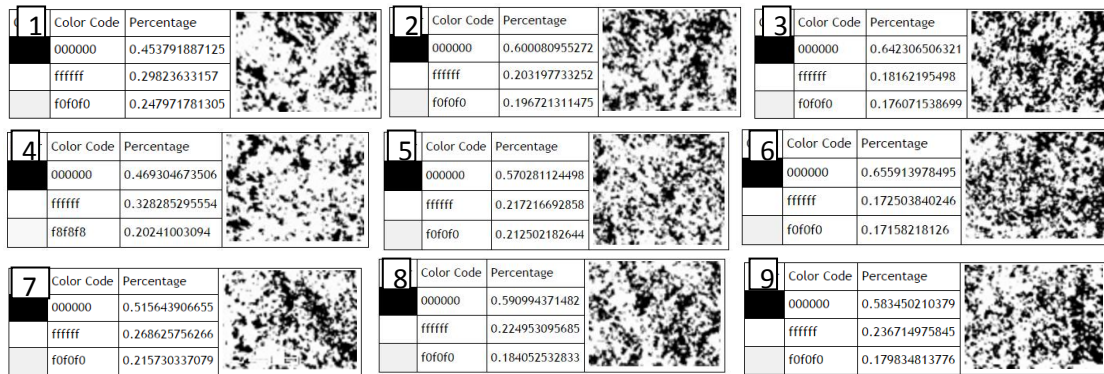


Figura 55: Análisis de porcentaje de área de las cargas en las 9 partes en las que se divide la imagen correspondiente a la mezcla de polvo de C con el Ticusil después de 2 horas de proceso. Este análisis da como resultado la relación entre los colores presentes en la imagen.

Tabla 18: Valores del análisis de porcentaje de área de las cargas en las 9 partes en las que se divide la Figura 55 correspondiente a la mezcla de polvo de C con el Ticusil después de 2 horas de proceso. En verde los valores extremos que validan el proceso.

Nº	Cant. Negro	Nº	Cant. Negro	Nº	Cant. Negro
1	0.45	2	0.60	3	0.64
4	0.47	5	0.57	6	0.65
7	0.51	8	0.59	9	0.58

Con este método para el mezclado de las partículas se continuó el estudio posterior, el mismo que para el caso de las fibras cortas de C como carga. A su vez, para las fibras largas de C y nanofibras de C no se pudo llegar a validar ningún procedimiento de mezcla aceptable.

Debido a que las fuerzas de cohesión son mayores cuanto menores son las partículas a mezclar, en el caso de las nanofibras de Carbono esta mezcla no fue posible. Las nanofibras se descartaron por la elevada formación de clústeres, incluso a bajas concentraciones, que dificulta el mojado del sustrato de forma puntual y por tanto produce la aparición de defectos y tensiones locales.

Las fibras largas se descartaron por la dificultad de incorporación de esta carga en el aporte.

Aun consiguiéndose unas mezclas homogéneas con este procedimiento diseñado y validado, la dispersión post-braseado es la que marca el comportamiento del aporte y su capacidad para mejorar el rendimiento mecánico de la unión braseada. Este apartado será posteriormente analizado.

3.3.3.2 Estudio de la mojabilidad

En esta fase del estudio se trabaja con el aporte Ticusil con refuerzos, y se estudia la mojabilidad de cada tipo de mezcla sobre un sustrato de C/SiC.

Del estudio de mezclado descrito en el apartado anterior, se descartaron 2 de los 4 tipos de refuerzo estudiados. Los siguientes estudios se realizaron empleando únicamente las fibras cortas de C y las partículas de C como carga en el aporte Ticusil. En este estudio se analizaron las reacciones producidas entre el aporte modificado y el sustrato tras el ciclo de braseado, así como la dispersión de las cargas en el aporte.

El objetivo de este estudio es conocer el máximo nivel de carga -determinado por el límite de percolación- capaz de permitir el mojado entre el aporte y el sustrato. Este estudio se realizó aplicando una pequeña capa de la mezcla modificada con las diferentes partículas (aporte+carga, mezcla producida conforme al procedimiento establecido) sobre la superficie de las piezas del composite C/SiC. Una vez depositada la mezcla, se realizó un ciclo de braseado de una temperatura de 920°C durante 10 min (como se explica en la Figura 61) con un enfriamiento lento. El análisis de las reacciones presentes se realizó mediante la observación y análisis metalográfico de las secciones transversales de las probetas.

El análisis de la mojabilidad se realizó en muestras producidas con las fracciones volumétricas seleccionadas de fibras cortas de C y polvo de C (15%vol. 30%vol. y 40%vol.), en consonancia con los valores con los que se había trabajado en la literatura encontrada para el estado del arte.

3.3.3.3 Estudio de la caracterización mecánica de las uniones

Se estudió el efecto de la fracción volumétrica de carga en la resistencia mecánica de la unión CMC-metal. La unión por braseado de las probetas CMC-metal se llevó a cabo con los porcentajes de carga en volumen del 5%, 10%, 15%, 20%, 25% y 30% tanto para las fibras cortas de C como para el polvo de C. Así mismo, como patrón de referencia de la unión, se realizaron probetas con el aporte sin la incorporación de cargas.

Preparación de las probetas

Para la preparación de las probetas se fabricaron piezas con las siguientes dimensiones:

-C/SiC: 10x20x2.2mm.

-Ti6Al4V:10x40x4mm.

Estas dimensiones fueron definidas conforme al utillaje disponible para los ensayos a cortadura.

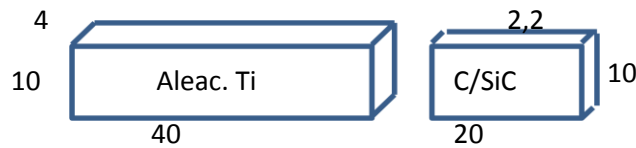


Figura 56: Esquema de las piezas a unir para la fabricación de probetas a cortadura (mm).

Para la mecanización de las piezas del composite cerámico se emplearon discos de diamante, debido a la gran dureza del material, mientras que para las piezas de la aleación de Titanio el corte se realizó con discos convencionales de Widia.

La preparación de los aportes modificados se llevo a cabo conforme a los procesos de mezclado optimizados y definidos anteriormente.

Preparación superficial de las muestras

La preparación superficial de las piezas previa al proceso de braseado se realizó conforme al proceso habitual empleado en la industria, descrito en el capítulo 1. Para el C/SiC se evita el pulido puesto que existe el peligro de que se dañen las fibras de C. Además, no se ha demostrado en los estudios consultados una mejora de las prestaciones mecánicas por el pulido (63) (64). La preparación para ambas piezas consistió en la limpieza en un baño de ultrasonidos con acetona durante 15 minutos. Una vez realizado esto, las piezas son introducidas en una estufa a 70°C durante 2 horas. Este paso permite asegurar la eliminación de cualquier traza de humedad que pueda conservar la pieza cerámica.

Preparación de la probeta de unión - Diseño del utillaje

La pieza de C/SiC se sitúa bajo la pieza metálica, colocándose a su vez el material de aporte entre ellos.

La aplicación del aporte modificado debe realizarse asegurando un espesor de capa homogéneo en toda la superficie de contacto. Para ello se utiliza una malla acanalada de espesor de 0,2mm (Figura 57). Se deposita la mezcla del aporte sobre la malla colocada en la superficie de unión de la pieza de Ti6Al4V. Se aparta el aporte sobrante uniformando su espesor en el área de unión y se extrae la malla. Por último, una vez situado el aporte sobre la pieza de Ti, se realiza manualmente y con especial cuidado una presión uniforme sobre todo el área para compactar y distribuir el aporte en polvo rellenando los canales vacíos creados por la malla. El posicionamiento de las piezas de Ti6Al4V y C/SiC se realiza a solape (ver Figura 59). Se voltea después el subconjunto formado, posicionando la pieza de C/SiC en la parte superior. Se traslada el montaje a un utillaje diseñado expresamente para realizar la unión, con el fin de ejercer una presión constante y controlada durante todo el proceso, y así asegurar el contacto suficiente durante todo el braseado.

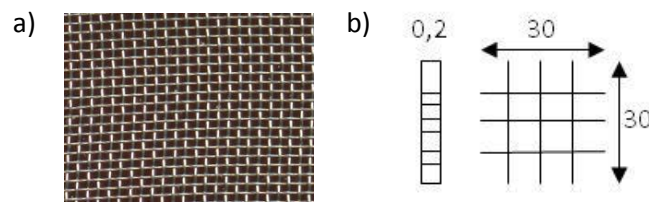


Figura 57: a) Malla de acero empleada para la homogenización del espesor de la unión y b) Dimensiones de malla (mm).

El utillaje utilizado para ejecutar la presión necesaria para el proceso ha sido diseñado específicamente para este propósito con el fin de asegurar la calidad y reproducibilidad del proceso. Consiste en un conjunto de dos placas fabricadas de Inconel 600 (superaleación base Níquel, diseñadas para mantener las mismas propiedades mecánicas a elevadas temperaturas (153)). La placa inferior es de mayor anchura y con dos agujeros roscados. La placa superior es más estrecha, y con dos agujeros sin roscar. Estas dos piezas son de un espesor de 2 y 3 mm, suficiente para que la presión ejercida a tan altas temperaturas del proceso no provoque deformaciones que posteriormente deriven en una falta de contacto plano y uniforme con las piezas por parte del utillaje.

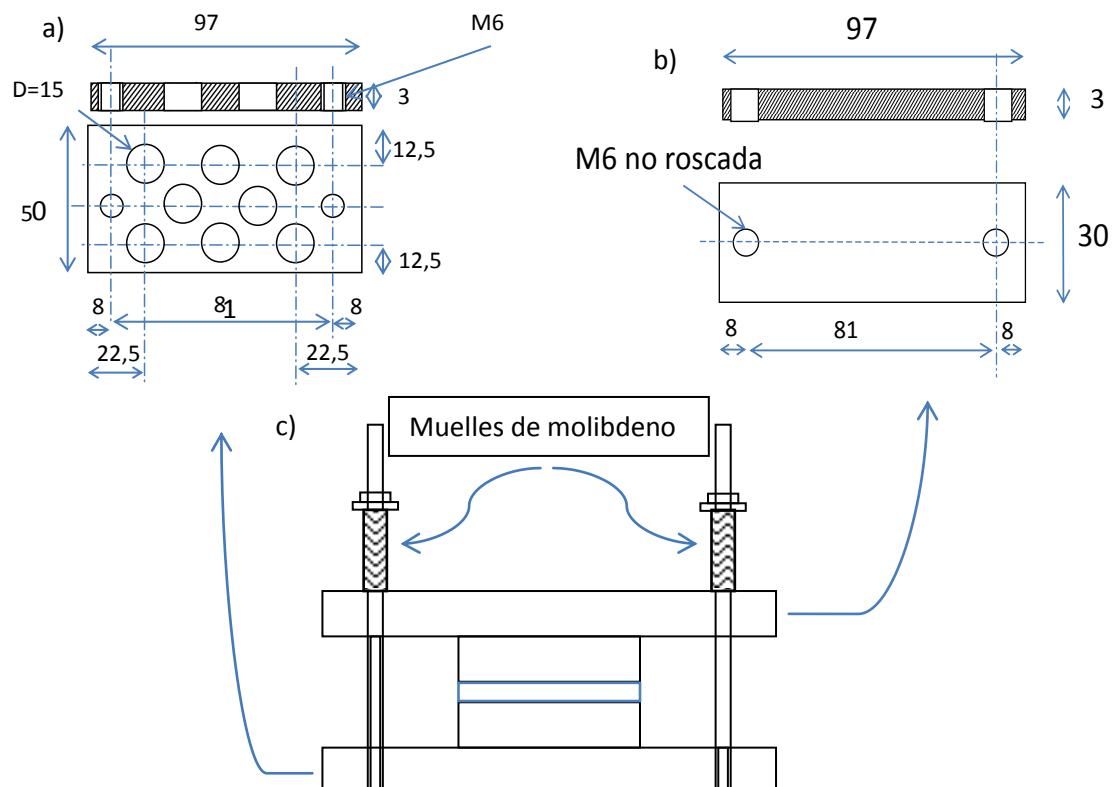


Figura 58: Esquema del utillaje utilizado para las uniones braseadas. a) Base inferior, b) tapa de presión superior y c) vista frontal de todo el utillaje.

El sistema emplea dos varillas roscadas para, por un lado fijar la posición de las placas, y por otro introducir un sistema de muelles y tuercas que se aprieta sobre ellas y así ejercer la presión necesaria. Los muelles seleccionados son de Molibdeno puro para asegurar una presión continua incluso a altas temperaturas. Con objeto de conocer y controlar la presión ejercida sobre la probeta se realizaron pruebas previas sobre los muelles para calcular sus características elásticas.

La cuantificación de la constante elástica de los muelles, K , se determinó a través de una varilla roscada en la que se insertó el muelle, con una célula de carga en su extremo inferior. Al muelle se le ejerce una fuerza de compresión contra la célula de carga. Esta fuerza se consigue roscando una tuerca en la varilla contra el muelle, comprimiéndose el paso de la varilla roscada por cada vuelta completada. Anotando los valores de fuerza que la célula de carga muestra tras cada vuelta de la tuerca se obtiene la constante K . Este proceso se repitió 10 veces, verificando así su reproducibilidad y asegurando además que el dispositivo es capaz de ejercer una presión superior a la máxima requerida durante el proceso. La constante elástica determinada en este sistema fue $K= 4\text{N/mm}$. Aunque la cte. K no ha podido ser medida a las temperaturas de braseado, se considera que su variación será pequeña dado que el módulo de Young de la aleación de Molibdeno empleada pasa de 320 GPa a temperatura ambiente a 280 GPa a 900°C.

La presión ejercida a través del utillaje a temperatura ambiente fue de 0,2MPa. Esta presión es suficiente para asegurar el contacto necesario entre los componentes y no ejercer una presión excesiva que pudiese dañar los materiales en el proceso. Una vez conocida K , fue posible conocer el valor de la presión ejercida durante el proceso con la ecuación 7.

$$e=F/EA$$

Ecuación 7)

Siendo:

A , el área transversal del muelle estirado

e , el alargamiento unitario

E , el módulo de Young del muelle

F , la fuerza ejercida

Tabla 19: Valor medio de los ensayos para calcular la constante K de los muelles de Molibdeno utilizados en el utillaje.

Nº Vueltas	Fuerza ejercida (N)	Fuerza Correspondiente a la última vuelta (N)
1	1,9	1,9
2	4,1	2,2
3	6,6	2,5
4	9,0	2,4
5	11,2	2,2
6	13,6	2,3
7	16,2	2,6
8	18,6	2,3
9	19,9	1,4
10	21,5	1,6
	Promedio	2,2
	Vuelta(m)	$0,5 \times 10^{-3}$
	K(Kg/m)	$4,2 \times 10^3$

Por ello, se ha considerado que se ha mantenido una presión adecuada durante todo el proceso. Esto se traduce en que en un ciclo en el que se emplea este utillaje para producir una probeta de unión se necesitan 5 mm de compresión (10 vueltas) en cada muelle.

Después de determinar las presiones a ejercer se sitúa en el utillaje el subconjunto con las piezas, ubicando la pieza del utillaje de mayor tamaño en la parte inferior. El posterior ajuste de la presión ejercida sobre la probeta se debe de llevar a cabo alternando la compresión de ambos muelles, para que esta presión sea homogénea y no existan desvíos en su dirección.

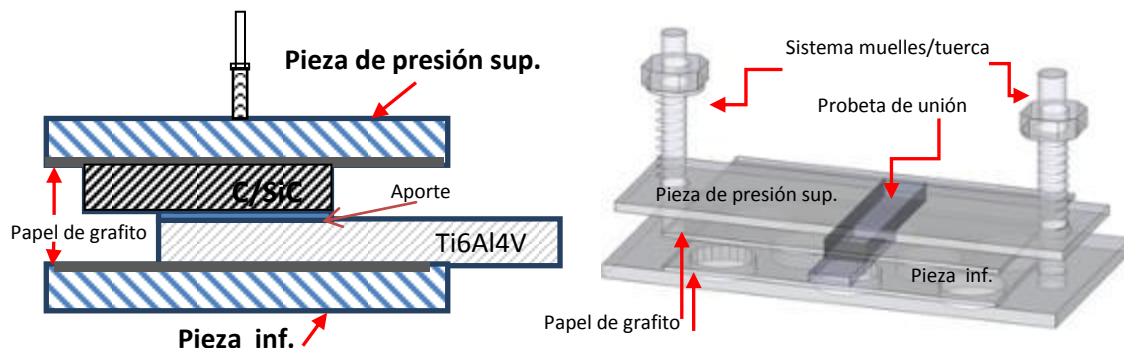


Figura 59: Esquema del posicionamiento de los distintos elementos que toman parte en el proceso de braseado.

Debido a la dificultad de la aplicación del aporte en polvo, es muy probable que algunas partículas del mismo queden fuera del área de unión. Para contrarrestar este efecto y evitar que el Ticusil llegue a zonas indeseadas, como al utillaje o a zonas de las piezas ajenas al área de contacto, se emplean 2 tipos de barreras. La primera barrera es la inclusión de papel de grafito de 1 mm de espesor entre las piezas y el utillaje. De esta forma, el aporte sobrante se queda sobre el grafito y no puede reaccionar con el Inconel del utillaje, evitando uniones indeseadas. En segundo lugar se aplica una fina capa de un líquido-barrera, denominado Stop-yt® (información incluida en el capítulo 2), para el material de aportación Ticusil.

La aplicación de este líquido se realiza a través de un cuidadoso “pintado” de las áreas que interesa aislar para evitar que se produzca la unión, teniendo cuidado en que ningún punto del área de unión se vea impregnada por el líquido. Concretamente, se aplica en la parte inferior de la pieza del Ti6Al4V, y en los papeles de grafito de ambos extremos, para evitar incómodas reacciones con ellos que posteriormente obligarían lijado.

Ciclo y proceso de braseado

Una vez dispuestas las muestras, éstas se introducen en el horno para la realización del ciclo de braseado. El horno empleado es un horno de vacío IPSEN VFCK -124 (HV) 6, descrito en el capítulo 2. El ciclo y condiciones de procesos se detallan a continuación.

El control de la temperatura del horno se realiza mediante un termopar Tipo S que sobresale en la parte superior de uno de los lados del horno. Sin embargo, también se cuenta con dos termopares Tipo N auxiliares que sirven para conocer la Tª de las piezas a brasear. Como se puede observar en la Figura 60b, estos termopares se posicionan en las piezas lo más cerca posible a la zona en la que se encuentra el aporte, con objeto de tener monitorizado de manera

fiable el momento en el que se alcanzan las temperaturas de braseado en dicha zona y el tiempo de exposición de las mismas.

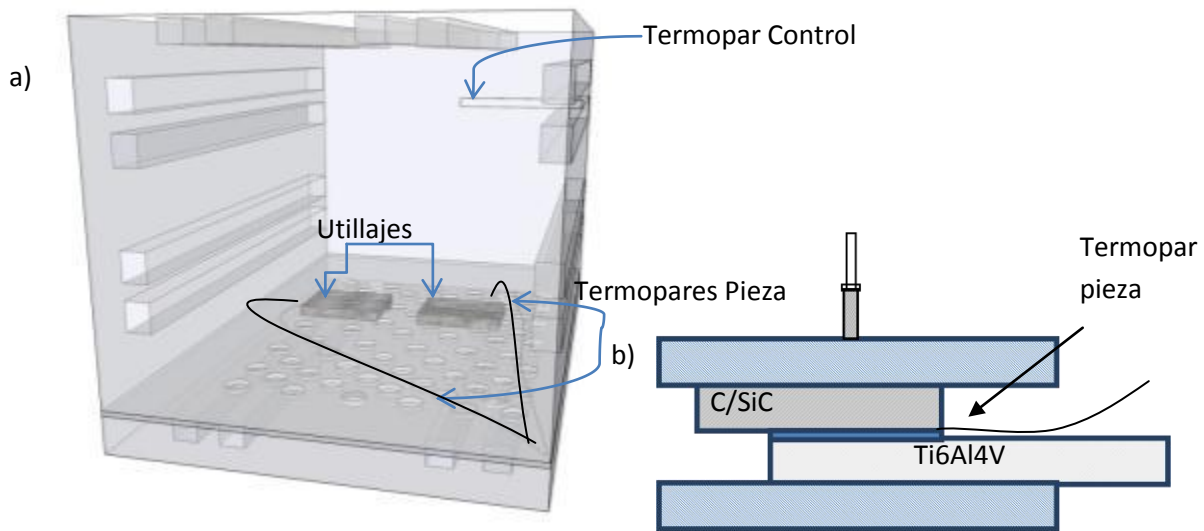


Figura 60: a) Esquema mostrando la localización de los utillajes en la cámara del horno de braseado, b) Posición de los termopares en el utillaje.

Las características de un ciclo de braseado de materiales disimilares consisten en un calentamiento lento (especialmente cuando se está cerca de la temperatura de braseado), con paradas intermedias para conseguir la homogenización de la temperatura en los componentes. Estas paradas se realizan antes de que el aporte alcance su temperatura solidus, que en el caso del Ticusil se alcanza a los 780°C, el punto eutéctico del sistema Ag-Cu. La temperatura de braseado, como se ha explicado en apartados anteriores, se fija por encima de la T^{a} en la que el aporte llega a la fusión completa, de 900°C en el caso del Ticusil. Los diferentes ciclos que se realizan dentro de este capítulo tienen las mismas etapas que se pueden observar en la Figura 61, pero se han empleado variaciones en los parámetros "x" (indica los °C por encima de la temperatura de fusión) e "y" (indica el tiempo de mantenimiento a la máxima temperatura, en minutos), tal como se observa en la Figura 61.

Conviene señalar que en todos los casos los valores de temperatura tomados en cuenta en el análisis de los resultados son los de los termopares de control auxiliares, en contacto con las piezas, puesto que los ciclos se han realizado teniendo en cuenta dichos valores. El programa térmico del horno se ejecuta, por tanto, programado para conseguir que las piezas realicen el ciclo deseado de braseado. En cuanto al segmento del enfriamiento, éste se realiza lentamente. Desde el momento en el que se llega a la temperatura definida como objetivo, la unión está consolidada, y se necesita que las diferencias de contracción térmica entre los distintos materiales, que se producirán durante el proceso de enfriamiento, aparezcan lo más gradualmente posible. Así, por fluencia pueden acomodarse, y con ello reducir las tensiones residuales que se produzcan (154). En este mismo sentido, se realizan 2 paradas intermedias para ayudar a que este efecto suceda. Debido a la propia inercia del horno, el descenso de temperatura en las últimas etapas del enfriamiento es muy lento.

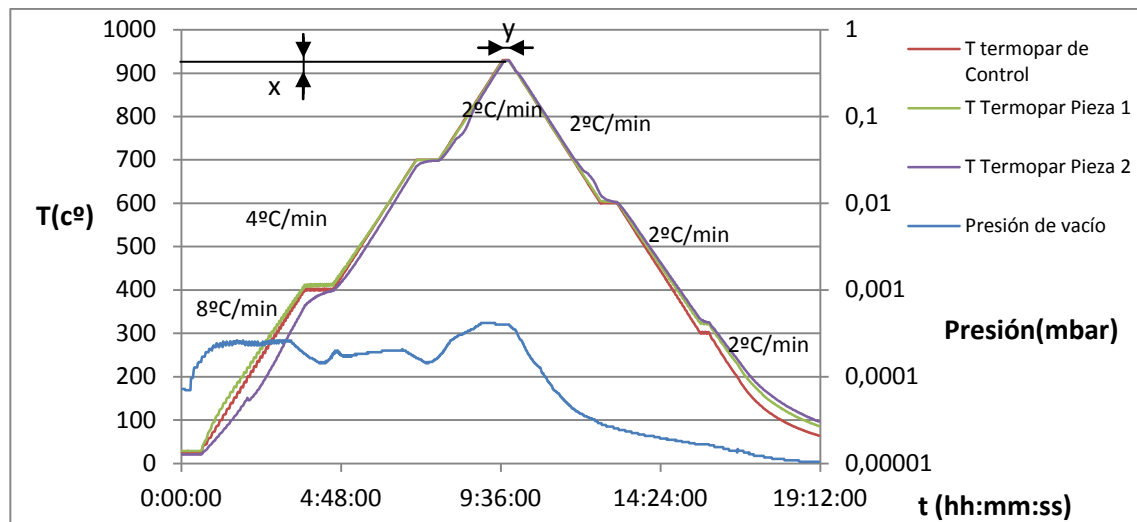


Figura 61: Ciclo de braseado para unión C/SiC-Ti6Al4V con Ticusil como aporte en horno de vacío.

Como indicativo de la importancia de un enfriamiento lento, es remarcable el momento de la extracción de las probetas del horno. Es necesario esperar hasta que la temperatura de las probetas llegue a temperatura ambiente. En casos en los que se ha procedido a sacar las probetas con una diferencia entre la probeta y la temperatura ambiente entorno a 45°C se han producido tensiones que pueden detectarse por el sonido de las rápidas fracturas internas en la zona del CMC.

El nivel de vacío del horno es otro de los parámetros que deben ser controlados. La Figura 61 nos muestra el nivel de vacío a lo largo del ciclo. Se puede observar cómo el vacío se pierde inicialmente durante los procesos de calentamiento aunque en ningún caso el nivel de vacío es inferior a $4 \cdot 10^{-4}$ mbar, el nivel requerido durante todo el ciclo para realizar una unión braseada de una forma óptima. A pesar de estos niveles de vacío la oxidación tiene efectos diferentes en las zonas expuestas y no expuestas de las piezas, aunque solo sea de manera superficial (Figura 62). En la práctica este alto grado de vacío es suficiente para que la oxidación no provoque ningún efecto adverso en la soldadura.



Figura 62: Efecto de la oxidación superficial en una pieza en las zonas expuestas tras un ciclo de braseado estándar.

Probetas y ensayos realizados

Se prepararon 4 probetas (ver Figura 63) de cada una de las condiciones a estudiar: 3 para realizar la caracterización mecánica a través de ensayos a cortadura y la restante para la caracterización microestructural. Cada una de las condiciones analizadas se encuentra resumida en la Tabla 20.

Tabla 20: Uniones con aporte modificado con cargas de Carbono.

Nombre	Tipo	%vol. Carga
Ticusil	-	0
FC-5	Fibras cortas	5
FC-10	Fibras cortas	10
FC-15	Fibras cortas	15
FC-20	Fibras cortas	20
FC-25	Fibras cortas	25
FC-30	Fibras cortas	30
P-5	Polvo	5
P-10	Polvo	10
P-15	Polvo	15
P-20	Polvo	20
P-25	Polvo	25
P-30	Polvo	30



Figura 63: Imagen de dos probetas de uniones fabricadas para su ensayo a cortadura.

Estas uniones por braseado se someten a un ciclo térmico con las características de calentamiento definidas (ver Figura 61, con los parámetros $x=15$ min e $y=20^{\circ}\text{C}$)

Ensayos de cortadura

Las uniones fabricadas se caracterizan a través de ensayos a cortadura. Aunque existe una norma para la realización de ensayos a cortadura para uniones braseadas (155), la dificultad de acopio de placas de C/SiC justificó el diseño de los ensayos tal y como se definió anteriormente (ver capítulo 1). Este ensayo cumplió con los estándares que emplea EADS, fabricante del material Sicarbon® (marca del C/SiC) utilizado en este estudio.

Los ensayos a cortadura se realizan en la máquina de ensayos universal descrita en el capítulo 2. Para la realización de estos ensayos se fabricó un utillaje que permitía alinear el eje de carga de la máquina con la superficie de unión de la probeta, evitando esfuerzos derivados de momentos flectores que distorsionarían el resultado de cortadura pura que se busca.

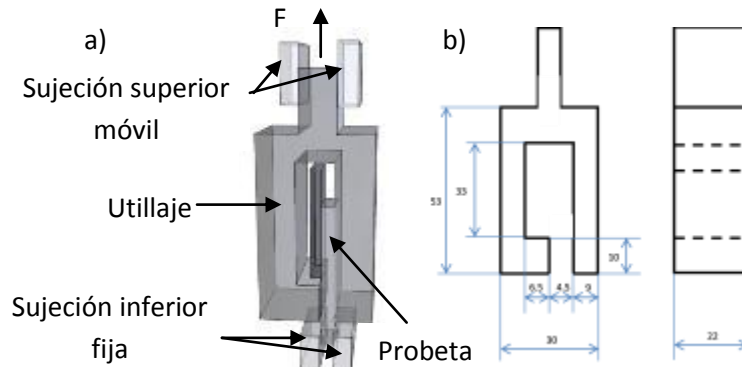


Figura 64: a) Esquema del ensayo a cortadura de las probetas de unión b) vistas frontal y lateral del utillaje.

Los ensayos fueron realizados a una velocidad de desplazamiento de cruceta de 0,5mm/min.

3.3.3.4 Estudio de dilatometría del aporte modificado

Para cuantificar la capacidad de reducción del CTE del aporte con la inclusión de cargas, se realizaron medidas dilatométricas con probetas fabricadas con el aporte modificado.

Preparación de las probetas

Estas probetas consisten en cilindros de 3 mm de diámetro y 10 mm de longitud. Para su fabricación se utilizan tubos de alúmina de 4 mm de diámetro interior en los que se introducen y compactan las mezclas realizadas con las diferentes composiciones Ticusil+carga. Previamente, la totalidad del tubo de alúmina se cubre interiormente con el líquido Stop-yt, para evitar que el aporte y el tubo de alúmina reaccionen y se provoquen puntos de unión indeseados que dificultan la posterior obtención de la probeta en el desmoldeo. A continuación se rellena el tubo con el aporte a estudiar, con la ayuda del utillaje para ejercer presión durante todo el proceso y así evitar la aparición de huecos en las probetas. Se utiliza el mismo utillaje anteriormente empleado, con el cilindro cerámico posicionado de manera vertical. Para poder ejercer la presión requerida se fabricaron tapones-empujadores de grafito recortando círculos de láminas de grafito y superponiéndolos hasta alcanzar el suficiente espesor para permitir la compactación del polvo introducido en el tubo, tal como se puede ver en la Figura 65.

De esta forma, los tubos de alúmina rellenos de las mezclas, se someten a un ciclo térmico con las características de calentamiento definidas (ver Figura 61, con los parámetros $x=5$ min e $y=5^{\circ}\text{C}$) hasta la T^{a} de fusión. Sin embargo la fase de enfriamiento se realiza libremente, para que

en caso de que se hubiese producido algún punto de unión con el molde, éste se pudiera romper por las tensiones ocasionadas por un enfriamiento más rápido.

Una vez realizado el ciclo térmico, se extraen las probetas de aporte modificado, sólidas y compactas, y se procede al mecanizado para obtener las medidas exactas requeridas para el ensayo dilatométrico. Adicionalmente, se eliminan las superficies que han podido reaccionar con el molde de alúmina y que han creado nuevas fases por difusión. Todo este mecanizado se lleva a cabo mediante un esmeril de diamante que habilita la desaparición de cualquier zona unida a la alúmina. En la Figura 65 se observan las diferentes etapas de las probetas de dilatometría desde que se sacan del molde hasta su mecanizado.

Una vez preparadas las probetas, se continúa con el proceso de medición del CTE.

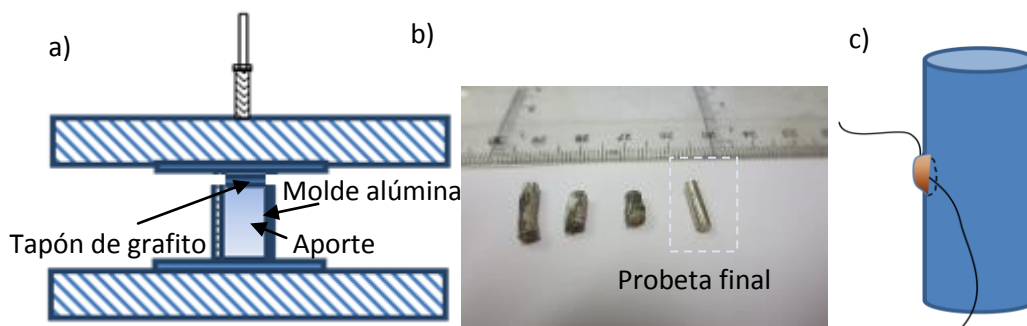


Figura 65: a) Esquema del proceso de la fabricación de la probeta dilatométrica, vista lateral de la sección del utillaje donde se coloca la probeta. b) Diferentes estadios de la probeta, a la izquierda la muestra al sacarla del molde y a la derecha con dimensiones finales. c) Esquema de la probeta dilatométrica con los hilos del termopar braseados.

Medidas dilatométricas

Para estas pruebas de determinación de la expansión térmica se emplea el dilatómetro descrito en el capítulo 2. Para conocer la T^a de la probeta durante la realización del ensayo es necesario soldar los polos positivo y negativo del termopar del dilatómetro a la probeta. Para encontrar la solución idónea para esta unión se exploraron las diversas posibilidades presentadas en la Tabla 21.

La alternativa seleccionada fue la unión de estos terminales a través de un braseado a menor temperatura que la del eutéctico Ag-Cu (790°C). El material de aportación empleado para la soldadura de los terminales fue la aleación Ag-Cu-Sn-Ti de punto de fusión 715°C. Esta aleación cumple los requisitos necesarios para esta operación al estar por debajo del límite solidus del Ticusil (780°C). El aporte se empleó en formato pasta.

De esta manera las probetas se sometieron a un segundo proceso de braseado a menor temperatura, 720°C, durante 5 minutos, para asegurar la reacción y consecuente sujeción de ambos terminales del termopar.

Tabla 21: Opciones que se tuvieron en cuenta para desarrollar la fijación de los termopares a las probetas de Ag-Cu-Ti modificadas.

Método de fijación de termopares	Aspectos a considerar en la elección	Viabilidad
Soldeo por descarga de condensadores	<ul style="list-style-type: none"> • Si bien es el método estándar empleado en ensayos de dilatometría donde se estudia el temple de los aceros, el material del que está hecho la probeta que se estudia (Ag-Cu mayoritariamente) lo imposibilita. • Ningún valor de corriente que defina este proceso logró la soldadura deseada de los termopares al producirse el quemado y no fusión de los termopares y probeta. 	No
Adhesivos cerámicos	<ul style="list-style-type: none"> • Se utilizaron adhesivos cerámicos por sus propiedades a altas temperaturas. En concreto se utilizaron los adhesivos de grafito y de SiC, idóneos para mantener su capacidad de adhesión hasta los 2000°C, permitiendo las temperaturas presentes en el ensayo dilatométrico. Para facilitar esta adhesión se realizaron pequeñas hendiduras en las que aplicar el adhesivo y posicionar los termopares para después curarlos. • La adhesión obtenida no fue suficiente para asegurar el contacto entre termopares y probeta, ya que durante los ensayos dilatométricos se soltaron los elementos. 	No
Braseados locales vía haz láser	<ul style="list-style-type: none"> • Soldadura local a través de un microláser, empleado para realizar puntos de braseado, en el que se aplica un haz a los termopares sobre la probeta con el fin de realizar una soldadura en un punto de los mismos. • No consigue una unión de los dos elementos ya que la probeta de Ag-Cu-Ti sufría de quemaduras locales del material con la inclusión de defectos en la zona, sin lograr la buscada soldadura. 	No
Braseado de menor temperatura	<ul style="list-style-type: none"> • Usando una aleación de braseado de menor temperatura de fusión que la que forma la probeta, pero superior a las temperaturas que serán aplicadas durante el ensayo dilatométrico, se consiguió la unión y la fijación de los termopares a la probeta. 	Sí

Únicamente se realizaron ensayos dilatométricos sobre las modificaciones del aporte que mejores resultados mecánicos obtuvieron. La relación de estos aportes estudiados se encuentra recogida en la Tabla 22.

Se cuantificó la relación entre la fracción volumétrica de carga y la disminución del CTE de la mezcla respecto del aporte puro. Esto se realizó en ambos sistemas, polvo de C y fibras cortas de C, para poder realizar un análisis comparativo de los dos formatos.

Tabla 22: Probetas fabricadas con el material base Ticusil para las pruebas dilatométricas.

Ref.	Tipo de Aporte	Fv (%)
Ticusil	-	-
10-F	Fibras cortas	10
15-F	Fibras cortas	15
20-F	Fibras cortas	20
10-P	Polvo	10
15-P	Polvo	15
20-P	Polvo	20

Los ciclos térmicos diseñados para la realización del ensayo dilatométrico alcanzan únicamente los 590°C debido a que es el límite que marca el braseado de los termopares (fabricados con Incusil, T[®] Sólidus 600°C). La velocidad de calentamiento del ensayo es de 5°C/min y la frecuencia de adquisición de datos durante el ensayo es de 10Hz.

3.3.4 Estudio de las cargas de SiC como adición del aporte

En el caso del SiC las cargas adicionadas fueron en formato de partícula, ya que no existe tanta diversidad de formatos para este tipo de cargas. Se descartó el empleo de whiskers debido tanto a su elevado coste como a su potencial carcinogénico. El empleo de fibras largas es descartado por su baja adecuación a este trabajo, además del elevado coste que presentan. Se emplearon partículas SiC- α , más inertes que las de tipo β , para que conserven sus propiedades a lo largo de los ciclados térmicos.

Las mezclas con las que se realizarán los siguientes ensayos, siguen el método de mezclado diseñado previamente para el caso de las cargas de C (en túbula durante 2 horas). Este proceso, al compartir el formato con el C de carga, sigue siendo válido. Se verifica tras los análisis microestructurales de las probetas de mojado y de las uniones con cargas de SiC en el aporte, en las que no se aprecian los efectos de un mal mezclado.

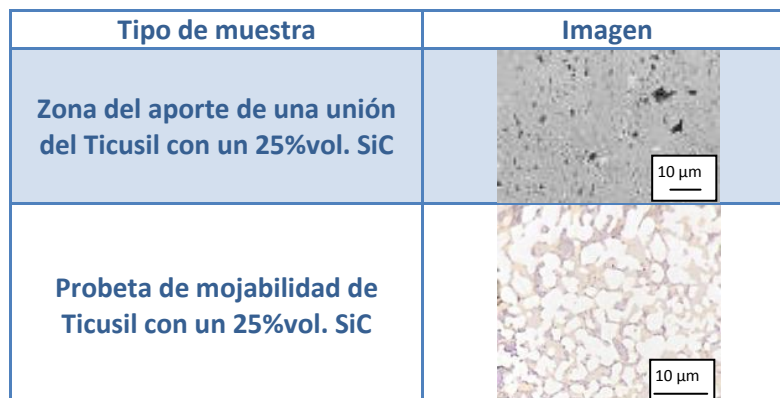


Figura 66: Imágenes de las microestructuras de la mezcla de Ticusil con SiC tras ciclos de braseado de distintas muestras.

La Figura 66 muestra que en las probetas finales se alcanzan mezclas óptimas del aporte con las partículas de SiC con el mismo proceso que para el C, para un 25%vol. (por lo que es válido a su vez para menores volúmenes). Este hecho proviene de compartir un similar origen cerámico, geométrico y dimensional en ambas cargas.

3.3.4.1 Estudio de mojabilidad de las mezclas de Ticusil con partículas de SiC sobre un sustrato de C/SiC

Como en el caso de las cargas de C, se estudió la mojabilidad entre el sustrato y el aporte modificado con cargas, empleando diferentes concentraciones de carga (15%vol., 20% vol. y 30% vol.) llegando a sobrepasar las referenciadas en el estado del arte (máximo un 25%vol.).

Tabla 23: Probetas fabricadas con el material base Ticusil para las pruebas de mojado.

Ref.	Tipo de Aporte	Vol. (%)
15-SiC	Polvo SiC	15
20-SiC	Polvo SiC	20
30-SiC	Polvo SiC	30

Una vez realizado el proceso de braseado las muestras han sido estudiadas contemplando dos aspectos fundamentalmente. Por un lado un análisis superficial, empleando un microscopio óptico, y por otro lado un análisis más detallado, mediante las micrografías extraídas de las secciones de diferentes muestras.

El ciclo térmico del proceso y la preparación de la probeta transcurre en los mismos términos en los que ha sido explicado en el apartado 3.3.3.3.

A través de este estudio se analizan las mejores condiciones para obtener unas uniones con una composición microestructural con los menores defectos posibles.

3.3.5 Estudio comparativo entre distintos tipos de cargas combinadas para su optimización

3.3.5.1 Estudio de mojabilidad de aporte con cargas combinadas

Tras los procesos previos se seleccionaron como cargas cerámicas las fibras cortas de C y las partículas de SiC. Con el objetivo de poder introducir en el aporte un mayor % de cargas de bajo CTE (de C y SiC) que en anteriores etapas, se emplean como cargas metálicas adicionales las partículas de Ti ($d=45\mu\text{m}$, $\text{CTE}=8,6 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$). El poder reactivo del Titanio compensa el aumento de carga cerámica y sus efectos sobre la mojabilidad y permite introducir un mayor % de carga.

Para ello se realizó un diseño de experimentos para cada uno de los distintos tipos de carga, uno para las partículas de SiC+Ti_p y otro para las fibras cortas de C+Ti_p, con el fin de encontrar la combinación de parámetros óptima que diese lugar a una mayor resistencia de la unión. Estas variables agrupan tanto a la composición de la mezcla como a las características del ciclo de braseado.

Para la selección de los rangos de cada variable se realiza una prueba de mojabilidad previa de los distintos aportes modificados sobre el sustrato de C/SiC. Las variables en esta prueba son las composiciones de estos aportes tanto en la concentración de su carga cerámica (C o SiC, según el caso) como de su carga metálica (Ti). Los aportes cuyas composiciones hagan posible un mojado adecuado marcarán los rangos acotados para el DOE. Hay que tener en cuenta que al buscar una mayor fracción de volumen de las cargas en el aporte que las ya obtenidas, estas pruebas de mojabilidad partirán de los casos óptimos conseguidos en la anterior etapa (15%vol. de fibras cortas de C en el aporte). Por otro lado los valores de Ti seleccionados para estas pruebas de mojabilidad se basan en valores cercanos a los encontrados en la bibliografía (139) (156), que después la propia experimentación deberá validar.

Tras las pruebas de mojado del aporte modificado sobre sustrato C/SiC también se analizarán las uniones completas con estos aportes modificados a través de un estudio microestructural.

El resto de variables esenciales que afectan al proceso de unión, tales como la preparación superficial, aplicación del aporte, sistema de presión (el utillaje), y ciclo térmico, son análogas a los anteriores casos expuestos y serán fijas. Las composiciones de los aportes utilizados en las probetas de mojabilidad, y después de uniones completas, se presentan en la Tabla 24.

Tabla 24: Probetas realizadas con aporte base Ticusil con cargas incorporadas (tanto cerámicas como metálicas) para las pruebas de mojabilidad y uniones completas.

Tipo	Carga Cerámica % Vol.	Carga Ti % Vol.
Fibras cortas C	15	2,5
		5
		7,5
	25	2,5
		5
		7,5
Partículas de SiC	15	0
		2,5
		5
		7,5
	20	0
		2,5
		5
		7,5
	30	0
		2,5
		5
		7,5

3.3.5.2 Optimización de los parámetros del proceso de braseado con cargas combinadas añadidas al aporte

La experimentación se realizó de acuerdo a un diseño de experimentos en el que se emplearon como variables:

- Las fracciones volumétricas de los diferentes materiales de carga cerámicos (F_{ccer} =Fracción de carga cerámica, según el caso C o SiC). Estarán expresadas con %vol.
- Las fracciones volumétricas de la carga metálica (F_{cTi} =Fracción de carga de Titanio). Estarán expresadas con %vol.
- Temperatura de braseado. En °C.
- Tiempo de mantenimiento de braseado. En minutos.

Estas variables se dividen en dos: por un lado las concentraciones, que son variables análogas al estudio realizado en el apartado anterior (cuando únicamente se estudiaban aportes modificados con C). Por otro lado se incluyen como variables de estudio tanto el tiempo como la temperatura de braseado. La incorporación de variables del ciclo en el estudio se debe al posible cambio que puede presentar la composición del aporte. El punto de fusión puede verse modificado, y la búsqueda de la puesta a punto precisa de los parámetros de braseado para que la unión tenga su mejor respuesta mecánica. El estudio de mojabilidad condujo a definir los valores de algunos de los parámetros (cargas de SiC, C y Ti) entre los que se realiza el diseño de experimentos. Estos rangos vienen detallados en la Tabla 25.

En este diseño de experimentos el parámetro empleado como respuesta es la resistencia a cortadura de la unión (en MPa). El objetivo de estos DoE es maximizar la resistencia de las uniones realizadas. Posteriormente se elige la mejor solución de entre los dos tipos de carga para definir el caso óptimo de la composición del aporte modificado.

Tabla 25: Rango de las diferentes variables estudiadas de las probetas con aporte modificado para el diseño de experimentos. Existe un diseño para las fibras cortas de C y otro para las partículas de SiC.

Variables diseño SiC	Niveles		Variables diseño C	Niveles	
	Bajo	Alto		Bajo	Alto
SiC (%)	15	25	C (%)	15	25
Ti (%)	2,5	7,5	Ti (%)	2,5	7,5
T(K)	905	935	T(K)	905	935
t(min)	5	15	t(min)	5	15

Los rangos seleccionados para los dos valores de los niveles alto y bajo en cada uno de los parámetros han sido acotados después de realizar una aproximación previa al proceso que se define a continuación.

El tiempo y T° de braseado se definen con un valor inferior que asegure el braseado (5 min y 905°C respectivamente) y con un valor superior. Este valor superior se fija de tal modo que el rango de temperaturas y tiempo del estudio sea lo más reducido posible para realizar el diseño de experimentos más preciso (+10 min y +30°C, respectivamente). En cuanto a los niveles del

porcentaje volumétrico de las distintas cargas del aporte, han sido definidos mediante las pruebas previas de mojabilidad y de análisis microestructural. En estas pruebas previas se desecharon las composiciones en las cuales no se producía reacción entre el material de aportación y el sustrato de CMC.

Por último, las uniones fabricadas se ensayan a cortadura en un proceso análogo al descrito en el apartado anterior. También se realizan análisis microestructurales en las secciones transversales de las soldaduras, para evaluar la presencia o no de defectos analizando de una manera más amplia el efecto de la adición de cargas en la unión, y relacionándolo con los resultados de los ensayos a cortadura.

3.3.6 Estudio del efecto del posicionamiento de las piezas durante el proceso

Como un factor de estudio adicional se analiza la disposición de las piezas durante el proceso de braseado. Se busca determinar la influencia del posicionamiento y si una colocación inversa (a la definida en este capítulo) de los sustratos a unir puede llegar a modificar las características de la unión.

Esta modificación se realiza durante el proceso de fabricación de las probetas, donde se intercambia la posición inferior y superior de los materiales base en la unión, el C/SiC y el Ti6Al4V. Tiene como objetivo deducir de los resultados mecánicos y microestructurales si el cambio de posición de las piezas en el horno tiene influencia en la calidad de las uniones.

Esta influencia tendría como base a las fuerzas gravitatorias que ayudan al aporte en su estado líquido a alcanzar más fácilmente la pieza del CMC durante el braseado, si esta se encuentra en la posición inferior.

Por la capacidad de mojado, es lógico pensar que la intercara del C/SiC con el aporte modificado tenga más complicaciones para conseguir una reacción homogénea y sólida que la intercara entre el Ti6Al4V y el aporte. Sin embargo, debido a la naturaleza líquida del aporte a la temperatura de braseado, y al estado sólido que mantienen las cargas en esta situación, también la propia gravedad puede provocar que el líquido fluya hacia abajo quedando las cargas "flotando" sobre el líquido fundido. La posición de las piezas durante el proceso de braseado se ha mantenido constante a lo largo de todas las etapas de este estudio, con el Ti6Al4V en la posición inferior, que es la que presenta una reacción más sencilla (y sólida) y menos defectos en su intercara.

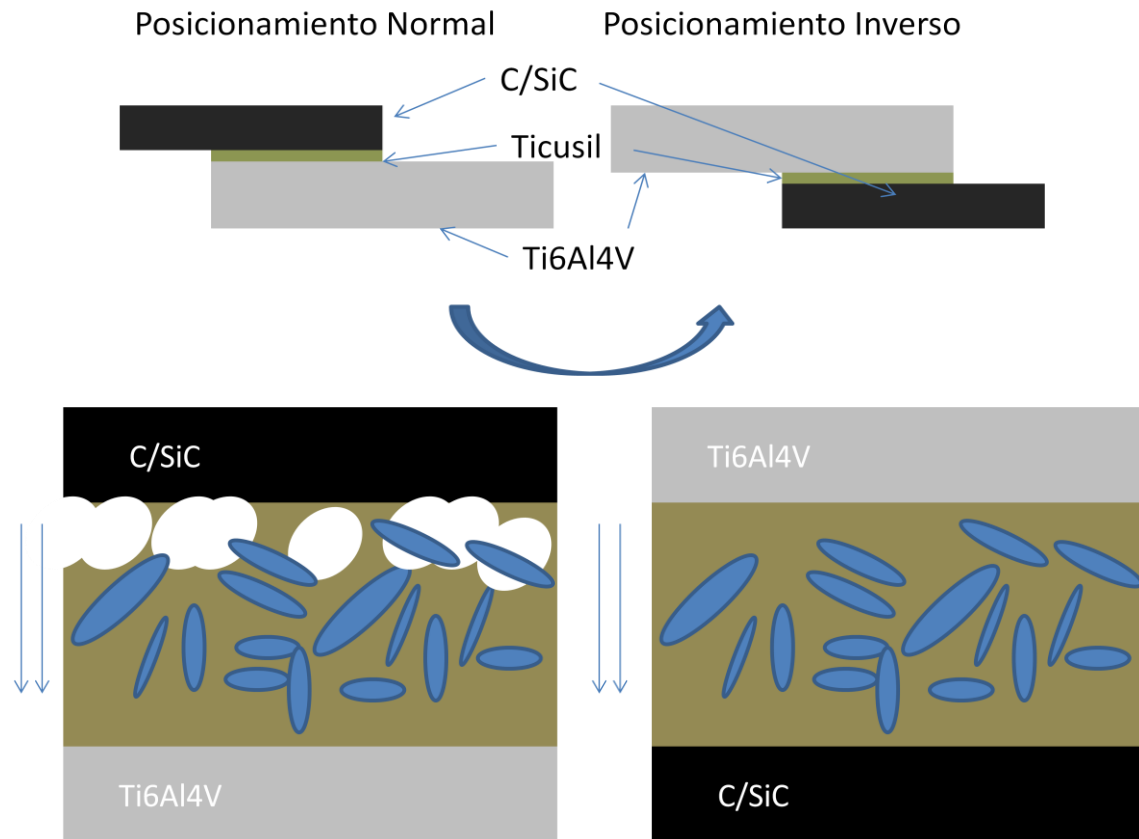


Figura 67: Esquema del proceso de unión de las probetas fabricadas con el posicionamiento inverso. En blanco se incluyen los huecos generados en la posición usada para la fabricación a altas concentraciones de carga en el aporte. Las cargas están representadas con las figuras azules.

Tabla 26: Pruebas adicionales de uniones con el posicionamiento inverso.

Orden experimental	Valor de las variables de estudio			
	Temperatura de braseado (°C)	Tiempo de mantenimiento (min)	Cargas cerámicas en aporte (SiC/ fibras de C, %)	Titanio (%)
C-12	905	5,0	25,0	2,5
SiC-13	905	15,0	25,0	2,5
C-14	935	15,0	25,0(fibras de C)	0
C-15	935	15,0	25,0(Partículas de C)	0

La selección de los parámetros de las uniones con las que se hace la prueba de la inversión de posiciones se realiza en base a los resultados obtenidos en anteriores etapas. Por un lado se seleccionan las probetas con mejores resultados en la optimización de la mezcla realizada mediante el DoE (C-12 y SiC-13). Por otro lado se reutilizan los parámetros usados en la selección del formato de C, en concreto los valores de carga que en el estudio previo producen una unión defectuosa debido a la falta de unión en la intercara del aporte modificado con el C/SiC (C-14 y C-15). Así se verifica si con el cambio de proceso existe un cambio en esta intercara con su posible cambio en los valores de resistencia de la unión.

3.4 Análisis de los resultados

Los resultados se presentan organizados de acuerdo al orden con los que se han ido detallando en el punto anterior.

3.4.1 Estudio y selección del formato de carga de C

3.4.1.1 Mojabilidad del aporte modificado con cargas de C en el C/SiC

En esta sección se presenta el análisis metalográfico de los diferentes aportes modificados a partir del material original (Ticusil) con cargas de C sobre sustratos de C/SiC. En la Figura 68 y Figura 69 se presentan las distintas secciones de probetas con los distintos porcentajes de C. Tal y como se puede observar en las micrografías la dispersión de las cargas es homogénea en todas ellas. Se aprecia una gran cantidad de defectos (principalmente huecos y falta de reacción con el material base) en la unión con un 40%vol. de carga de C: tanto en los casos en que el carbono se encuentra en forma de polvo como en forma de fibras cortas. Estos defectos se encuentran fundamentalmente en las intercaras de unión con el CMC.

Se puede observar en la Figura 68a, que con una adición de un 15%vol. de refuerzo de fibras de C se obtiene un agrietamiento en el CMC. Éste agrietamiento discurre de forma paralela a la intercara de unión. Este defecto es visible en la inspección visual de la probeta, tras la realización del ciclo de braseado. Así mismo, se observa que conforme aumenta el % de refuerzo de C en el aporte este agrietamiento desaparece. Hay que señalar también que cuando el porcentaje de refuerzo en el aporte es de un 40%vol. los puntos de unión entre el aporte y el CMC son prácticamente nulos.

Por otra parte, en el caso de la carga de C en forma de polvo, se observa un comportamiento similar, con una apreciación adicional, el agrupamiento del polvo de C en clústeres. Al aumentar la concentración del refuerzo se disminuye el área capaz de reaccionar con el aporte.

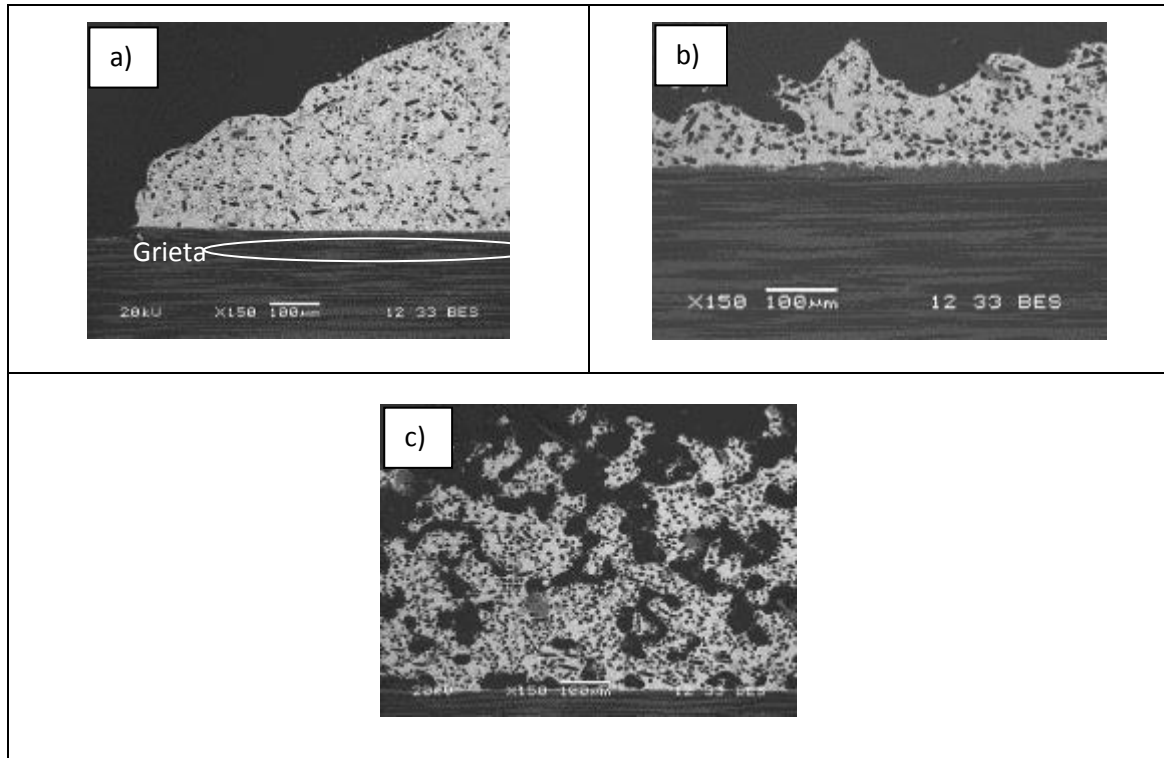


Figura 68: Probetas de mojabilidad del aporte modificado con a) 15%vol., b) 30%vol. y c) 40%vol. de fibras de Carbono cortas añadidas al Ticusil, tras superar el ciclo de braseado correspondiente a la unión Ti6Al4V-C/SiC. En la parte inferior está posicionado el C/SiC y en la superior los aportes modificados.

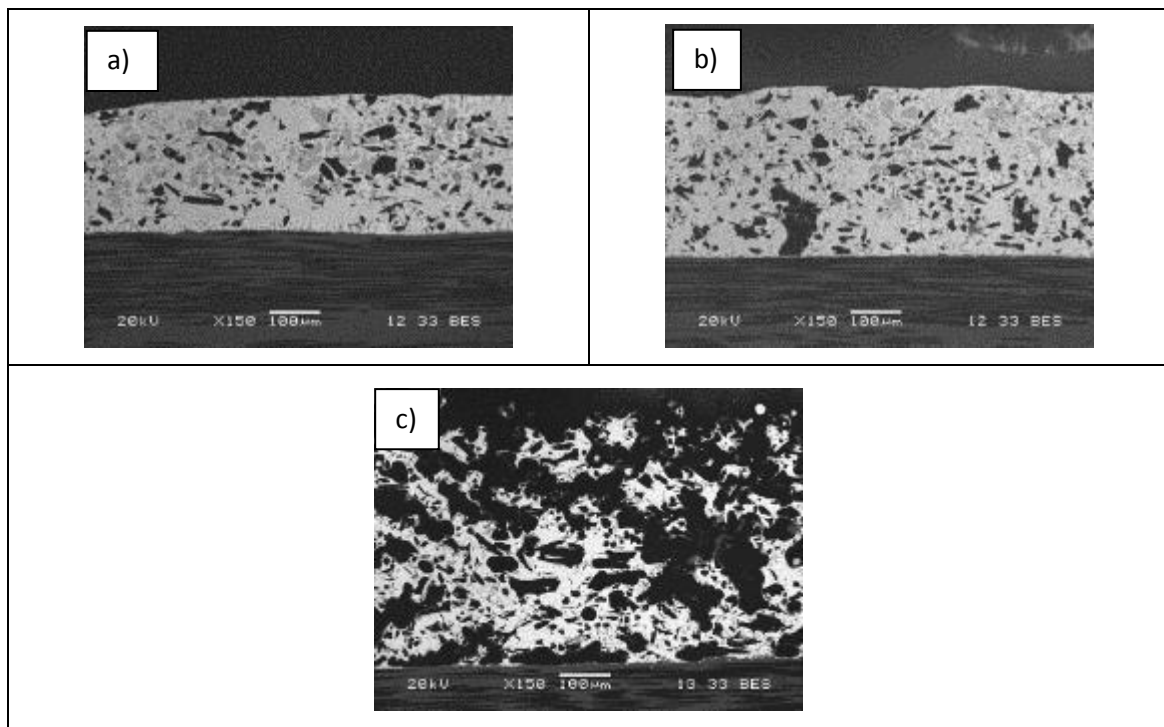


Figura 69: Probetas de mojabilidad del aporte modificado con a) 15%vol., b) 30%vol. y c) 40%vol. de polvo de Carbono cortas añadidas al Ticusil, tras superar el ciclo de braseado correspondiente a la unión Ti6Al4V-C/SiC. En la parte inferior está posicionado el C/SiC y en la superior los aportes modificados.

Dado que con el 40%vol. de carga de C, tanto en polvo como fibras cortas la adherencia es prácticamente nula, se fija como límite de carga el primer porcentaje que presenta unas condiciones aceptables de mojado, un 30%vol. para ambos casos.

Un aspecto a tener en cuenta es que en estas pruebas de mojabilidad realizadas, el material de aportación modificado se sitúa en la parte superior del C/SiC y se realiza el ciclo de braseado. Este ensayo propicia que cierta cantidad de C, para altas cantidades de carga tanto en fibras como en polvo, al fundirse el aporte, se desplace a la superficie del mismo aporte, tal y como se observa en la Figura 70a. Como consecuencia, la concentración del refuerzo existente en el interior del aporte en estas pruebas de mojabilidad es menor que el porcentaje real preparado.

Esta situación no se da en las probetas de unión en las que la pieza de Titanio está presente, ya que las cargas de C no tienen tan sencilla esta salida a la superficie, lo que hace que con menores porcentajes de C haya una mayor cantidad de carga en el aporte, y que aparezcan defectos en el aporte.

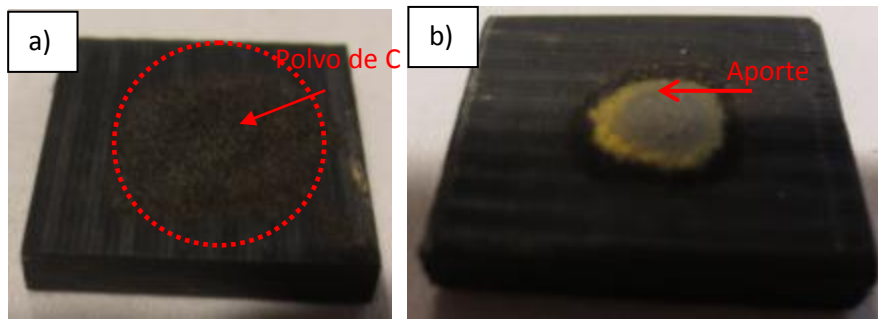


Figura 70: Probetas de mojabilidad de un aporte modificado sobre un sustrato de C/SiC después del ciclo de braseado. a) Probeta con el aporte modificado con un 30%vol. de partículas de C con las cargas en la superficie del aporte rodeadas por un círculo rojo. b) Superficie de la mezcla de 15%vol. de polvo de sin cargas en la superficie del aporte señalada.

En consecuencia, a través del estudio de mojabilidad se ha podido fijar el límite de percolación para cada tipo de carga, que en este caso ha sido la misma: límite de un 30%vol. para el polvo de C y fibras cortas de C.

Por tanto, se puede valorar que en cuanto a la mojabilidad del aporte no existe una diferencia significativa según el formato de la carga utilizado. Sin embargo, microestructuralmente sí que se observa la aparición de clústeres en el caso del polvo de C que podrían provocar defectos y problemas en la unión.

En las siguientes etapas, como el análisis mecánico y microestructural de las uniones de C/SiC-Ti6Al4V, el límite de inclusión de carga en el aporte con el que se realiza la unión estará definido por este estudio previo.

3.4.1.2 Caracterización microestructural de las uniones

Unión sin cargas en el aporte

En la presente sección se presentan los resultados de las probetas fabricadas de acuerdo al procedimiento explicado en el apartado 3.2, básicamente consistentes en las uniones braseadas de partida entre el C/SiC y el Ti6Al4V con Ticusil como aporte, obtenidos de la observación microestructural mediante microscopía óptica.

En la Figura 71 se observa una probeta de unión, una vez realizado el ciclo de braseado. Se aprecia la presencia de una grieta que discurre paralela a la unión. Estas son identificadas durante la inspección visual. En las secciones estudiadas se observa así mismo que el aporte de Ag-Cu-Ti moja a ambos materiales y las uniones producidas son estructuralmente sólidas.

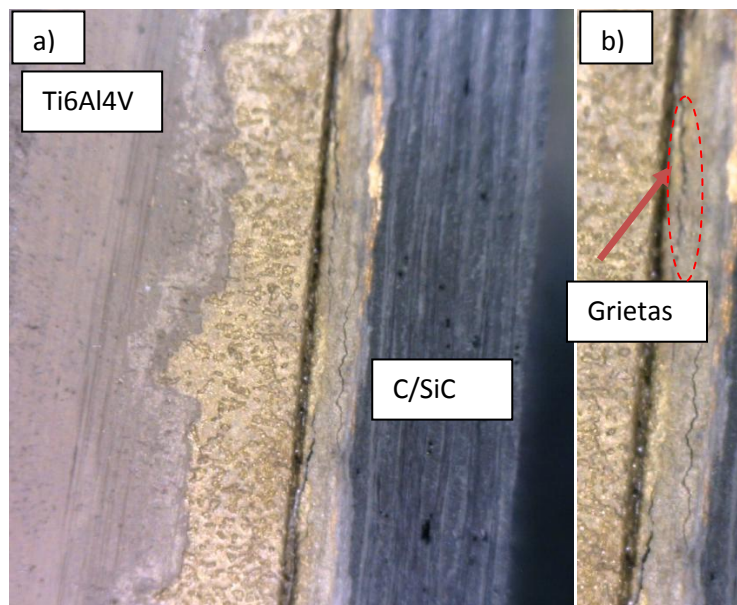


Figura 71: a) Imagen de unión braseada de C/SiC con Ti6Al4V. b) La zona agrietada ampliada.

La Figura 72 muestra micrografías tomadas en el microscopio electrónico de barrido de una probeta producida por la unión entre el Ti6Al4V y el C/SiC con Ticusil como aporte. En ella se pueden observar las distintas capas formadas durante el proceso de braseado, las cuales se han referenciado mediante letras para su identificación. La composición de dichas capas fue analizada in situ mediante EDS. En la Tabla 27 se recogen los resultados obtenidos de dicho análisis. Para identificar composicionalmente los compuestos se han empleado los diagramas de fase de los sistemas Ag-Cu, Cu-Ti y Ag-Ti (Figura 73), teniendo en consideración la temperatura a la que se ha realizado la unión: 920°C. Adicionalmente, se realizaron análisis mediante difracción de rayos X para asegurar su identificación.

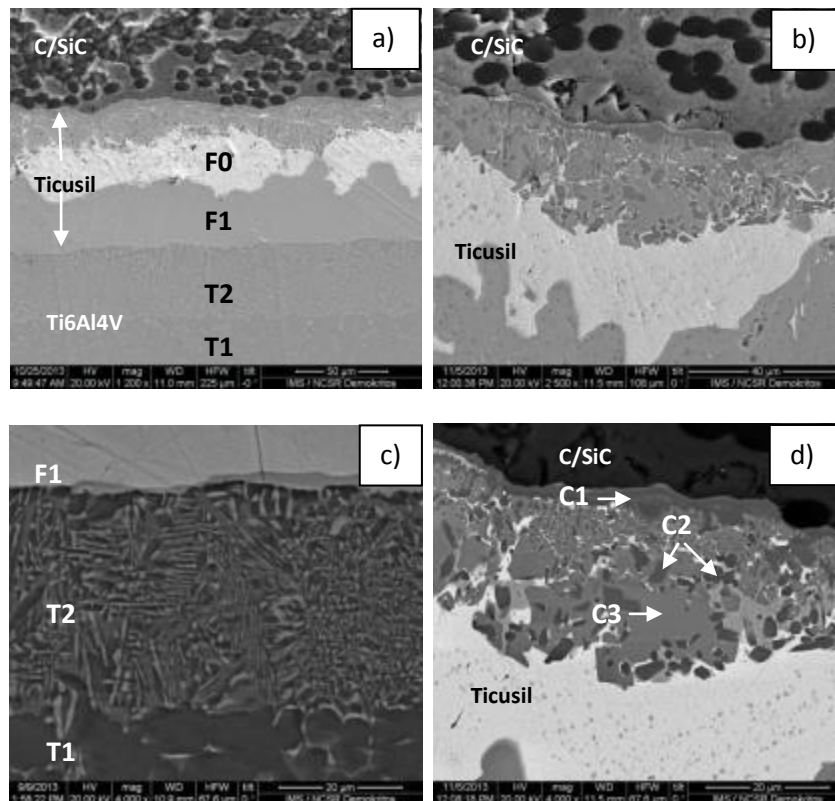


Figura 72: a) Sección transversal de la unión CMC/Ti6Al4V utilizando el aporte Ticusil. Micrografías tomadas en microscopía electrónica de barrido. b) Zona ampliada de la intercara entre aporte y C/SiC. c) Zona ampliada de la intercara entre el aporte y el Ti6Al4V. d) Detalle de la zona de la intercara entre aporte y C/SiC.

La microestructura de la unión muestra diferentes zonas estratificadas entre el Ti6Al4V y el composite C/SiC, debido a las diferentes reacciones entre los elementos presentes en la unión ocurridos durante el proceso de braseado.

En el análisis efectuado se puede encontrar la difusión del Titanio hacia la intercara del C/SiC, donde reacciona tanto con el SiC como con el C. De esta forma se observan las fases TiC, TiSi₂ y TiCuSi en la zona más próxima al CMC.

La zona intermedia junto a la aleación de Ti6Al4V consta de una capa de solución sólida de Ti y partículas precipitadas de Ti₃Cu y (T2 en la Figura 72), una segunda capa de TiCu (F1 en la Figura 72) y una zona de Ag con presencia de Cu en una cantidad muy inferior debido a su presencia en diferentes zonas más allá de la intermedia (F0 en la Figura 72). La formación de la fase de Ti₃Cu se confirma por mediciones de DRX de dicha zona. La Ag no se encuentra en combinación con ningún otro elemento.

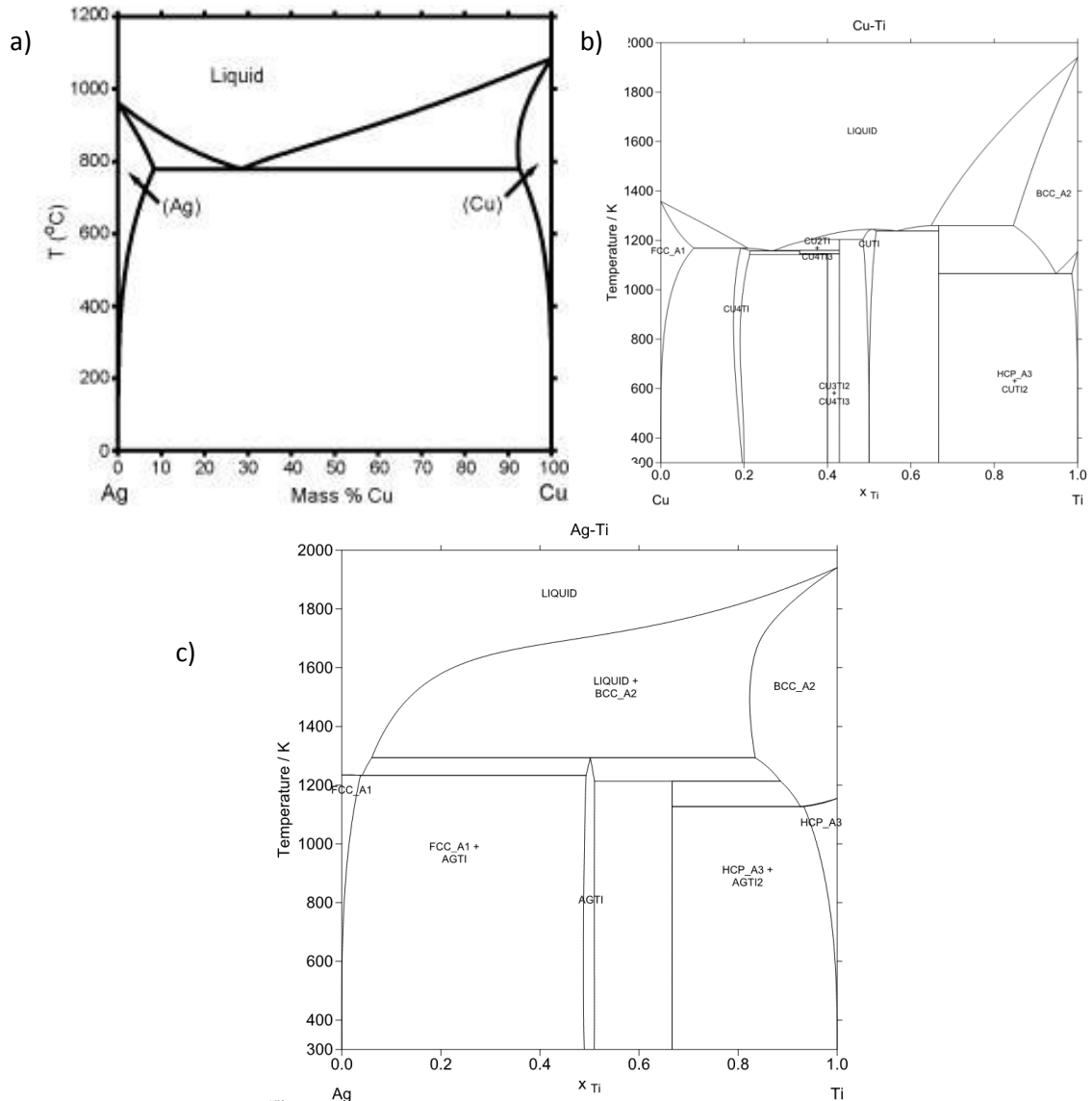


Figura 73: Diagrama de fases de los elementos constituyentes del material de aporte. a) Diagrama Ag-Cu (157). b) Diagrama Cu-Ti (158). c) Diagrama Ag-Ti (159).

En la intercara entre el aporte y el CMC hay una zona de aprox. 10 μm de espesor de la aleación TiCuV (C2 en la Figura 72), seguida por una zona más amplia, de un espesor promedio de 50 μm , formada por TiCuV y pequeñas dispersiones de Ag (C3 en la Figura 72), hacia la zona del aporte. En la Tabla 28 se representa el mapeo químico en la intercara entre el CMC con el aporte, donde se localizan los diferentes elementos que toman parte en el proceso.

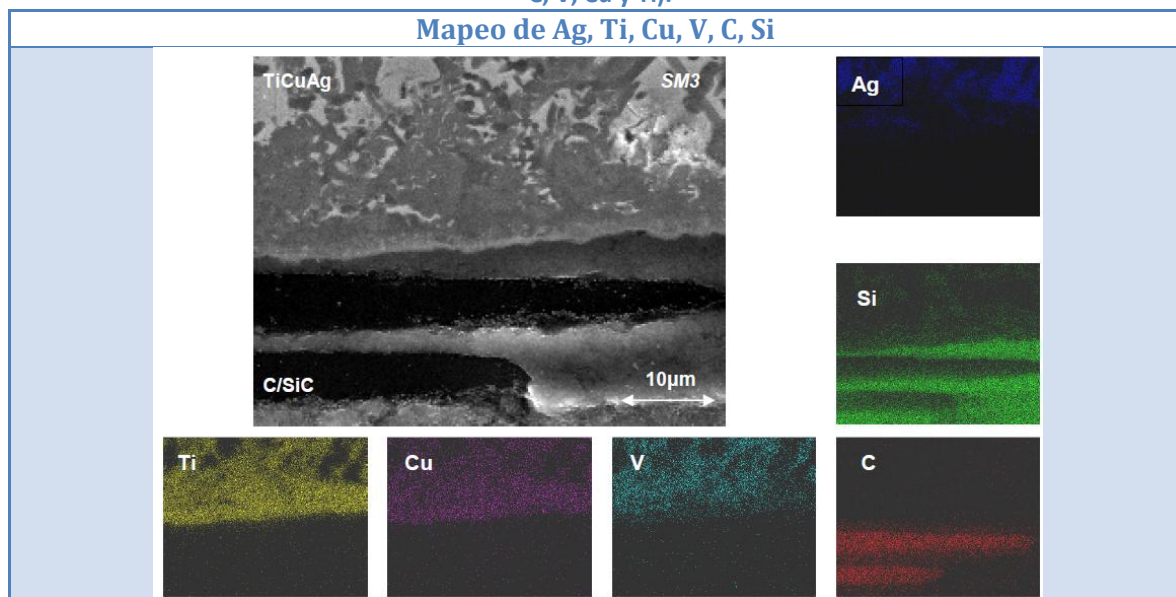
Por último en la zona cercana a la aleación de Titanio nos encontramos con la difusión del Cu del aporte, que se mantiene en su zona de origen. En esta zona próxima al material base metálico se observa la formación de fases como el TiCu, el Ti₃Cu y el TiAlV.

Tabla 27: Composición de cada una de las fases encontradas en la zona de unión.

Zona	C	Al	Si	Ti	V	Cu	Ag	Fases princ.
C1	42.73 (17.32)	0.94 (0.86)	18.43 (17.47)	34.09 (55.11)	0.30 (0.52)	2.71 (5.81)	0.80 (2.91)	TiC, TiSi ₂
C2	17.74 (4.86)	3.92 (2.42)	6.08 (3.90)	38.86 (42.49)	7.33 (8.52)	26.07 (37.81)	-	TiCu, TiC
C3	8.55 (2.28)	-	29.61 (18.50)	43.08 (45.91)	3.31 (3.75)	7.60 (10.75)	7.84 (18.81)	TiCuSi
F0	23.05 (3.35)	-	-	-	-	7.09 (5.45)	69.86 (91.20)	Ag
F1	9.86 (2.27)	1.29 (0.67)	0.32 (0.17)	42.84 (39.23)	-	43.13 (52.40)	2.55 (5.26)	TiCu
T2	8.97 (2.44)	10.77 (6.58)	-	69.21 (75.09)	2.36 (2.72)	8.04 (11.57)	0.65 (1.60)	Ti ₃ Cu + Ti-Al-V
T1	6.66 (1.84)	11.47 (7.13)	-	75.58 (86.69)	1.63 (1.91)	1.66 (2.43)	-	Ti ₃ Cu + Ti-Al-V
Ti Aleación	-	12.70 (7.57)	-	85.49 (90.40)	1.81 (2.03)	-	-	Ti-Al-V

Una forma visual de apreciar las diferentes difusiones de los elementos que conforman el material de aportación es mediante la realización de un mapeo de rayos X. En la Tabla 28 se observa la distribución de los diferentes elementos en la intercara entre el material de aportación y el CMC.

Tabla 28: Imágenes (SEM con mapeo de difracción de rayos X) de la intercara entre el C/SiC y el TicuSi. Las imágenes de distintos colores corresponden a la localización en la sección de cada elemento (Ag, Si, C, V, Cu y Ti).



La Figura 74 corresponde a la sección del CMC una vez braseado. En esta micrografía se puede observar la presencia de pequeñas grietas dentro de la parte del CMC, localizadas entre la 1ª y la 2ª capa del composite. Estas grietas tienen una longitud media de aprox. 400 μm y en todos los casos se desvían entre las grietas verticales, que son inherentes al material CMC. Estas grietas se forman por las características disimilares entre fibra y matriz del composite, principalmente durante el proceso de fabricación. El análisis de la sección transversal del material CMC ha demostrado que estas grietas aparecen entre las capas superiores del CMC (Figura 74b), debido a las tensiones aparecidas entre las distintas capas con los ciclos térmicos que son necesarios para la fabricación del material. Otro factor que puede contribuir a la aparición de estas grietas es el propio proceso de corte del material CMC. Por este motivo, el corte de las muestras realiza mediante discos de diamante minimizando sus efectos.

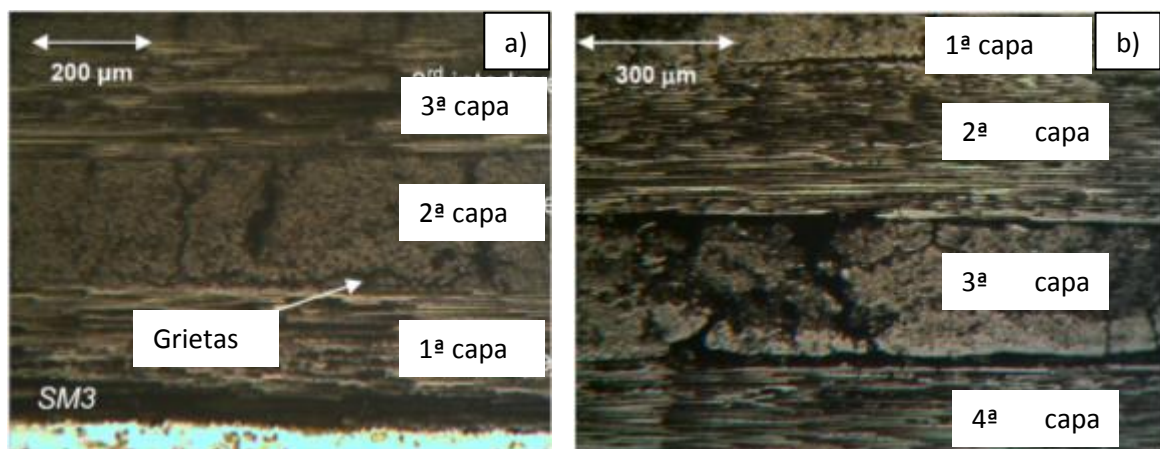


Figura 74: a) Imagen de las tres primeras capas del CMC adyacentes al área de unión. b) Imagen de las capas superiores del CMC antes del proceso de braseado (Microscopía óptica).

Unión con cargas de fibras cortas de C en el aporte modificado

Tomando como referencia el conocimiento del comportamiento de la unión empleando el material de aportación sin modificar, se procede al estudio de la unión con diferentes porcentajes de carga en el aporte. La Figura 75 presenta una sección de la unión del CMC y la aleación de Ti con aporte conteniendo 10%vol. de fibras cortas de C. En esta figura se observa que el mojado del metal de aportación, tanto en el material cerámico como en el metálico, es bueno y las intercaras presentan muy buen contacto físico (Figura 75).

En la sección analizada se aprecian los dos materiales base (el C/SiC y el Ti6Al4V) unidos por una capa intermedia del aporte en la que se pueden diferenciar distintas zonas, las cuales han sido identificadas en su mayoría en el caso del aporte sin refuerzo. Tal como se aprecia en la Figura 75, la zona central está compuesta principalmente por fases ricas en Ag, Cu y TiC (principalmente rodeando a las fibras de Carbono, no puede apreciarse en la micrografía). Se puede observar que el Cobre, proveniente del material de aportación, difunde hacia la zona de

la intercara cercana a la aleación de Ti formando el compuesto TiCu. El Titanio del aporte difunde hacia la zona del C/SiC formando tanto TiC como TiSiC.

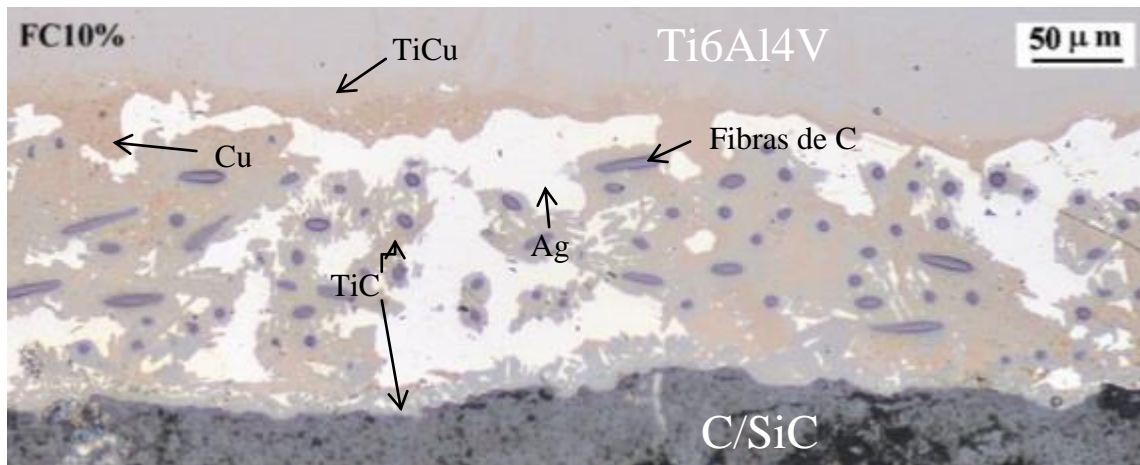


Figura 75: Sección de la unión del CMC y la aleación de Ti con aporte conteniendo 10%vol. de fibras cortas de C.

En la micrografía de la Figura 75 se aprecian las fibras de C distribuidas en el aporte. Estas fibras están orientadas de forma aleatoria por lo que en la micrografía aparecen las secciones de las fibras con distintas formas, en base a los distintos planos por los que ha cortado a la fibra según su orientación.

Las fibras de C están unidas al aporte a través de una intercara formada fundamentalmente por la reacción del Titanio del aporte con el C de la fibra. Por otra parte la unión entre el C/SiC y el material de aportación también se ha producido mediante la reacción del Ti del aporte con el C del C/SiC.

El Ti como elemento activo en los materiales de aportación presenta una gran afinidad de reacción con el C, proveniente tanto de la fibra como del composite. La micrografía estudiada permite comprender que si los porcentajes de refuerzo aumentan, el Ti del aporte comienza a no ser suficiente para poder reaccionar tanto con la carga como con el material base compuesto de origen cerámico.

La microestructura varía conforme aumentan las cantidades del refuerzo del aporte. Los resultados obtenidos evidencian que la unión de las probetas es adecuada con una cantidad de hasta un 15%vol. de C en el aporte (ver Figura 76b). En uniones con mayor concentración de fibras y/o polvo de Carbono, es complicado obtener uniones sin múltiples defectos, las cuales además muestran amplias zonas sin unir. Se ha podido observar que conforme aumenta el %vol. de Carbono las grietas se hacen menos visibles (ver Figura 76c). Esto hace pensar en la posibilidad de una disminución del CTE del aporte debido al aumento del %vol. de C.

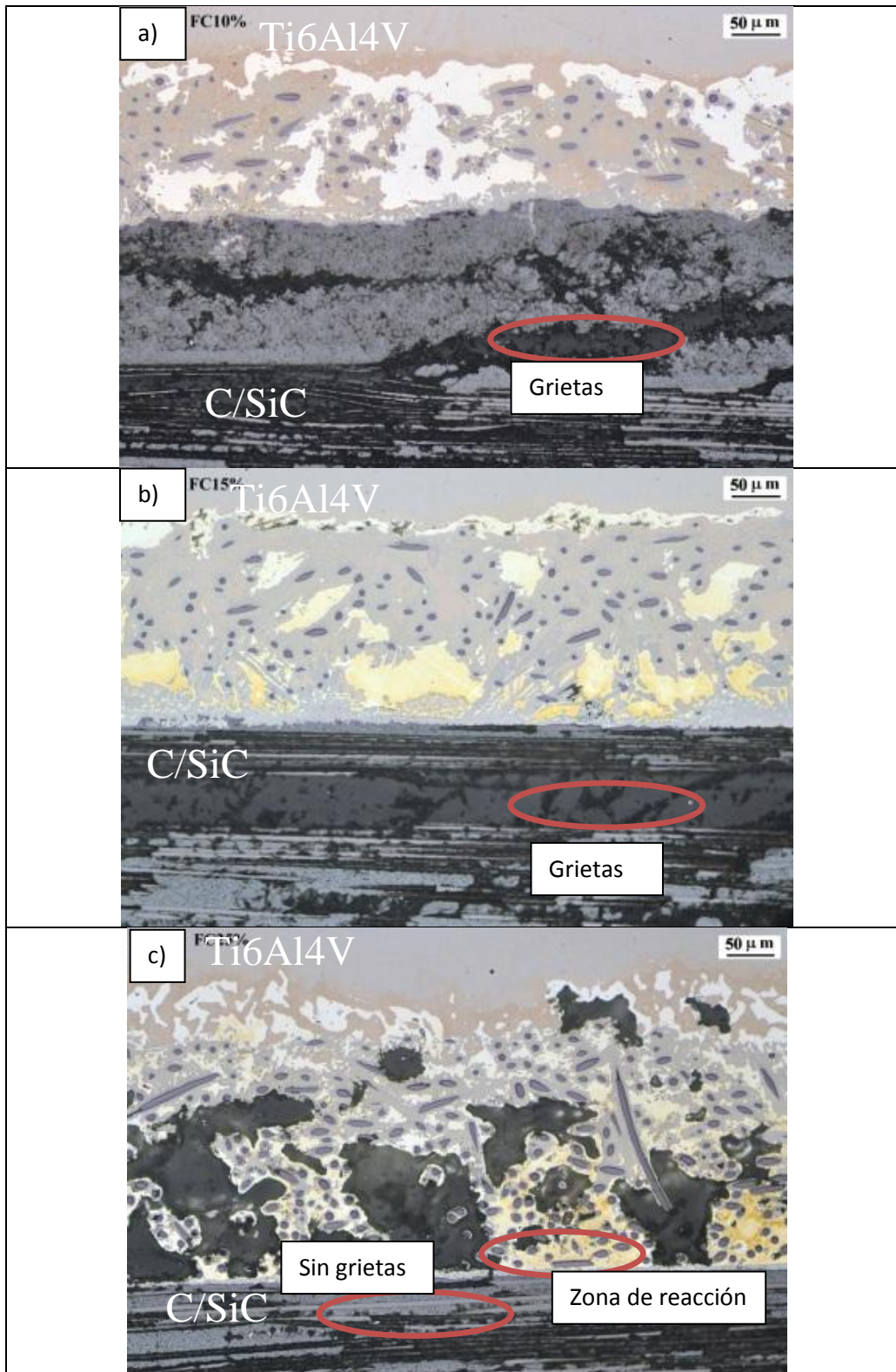


Figura 76: Micrografías de las secciones de las uniones braseadas de C/SiC con Ti6Al4V con el aporte modificado con un añadido al Ticusil de un a) 10%vol., b) 15%vol. y c) 25%vol. de fibras de Carbono cortas.

Unión con cargas de polvo de C en el aporte modificado

La evolución de las probetas producidas con el aporte reforzado con polvo de Carbono es muy parecida a la que muestran las probetas reforzadas con fibras cortas.

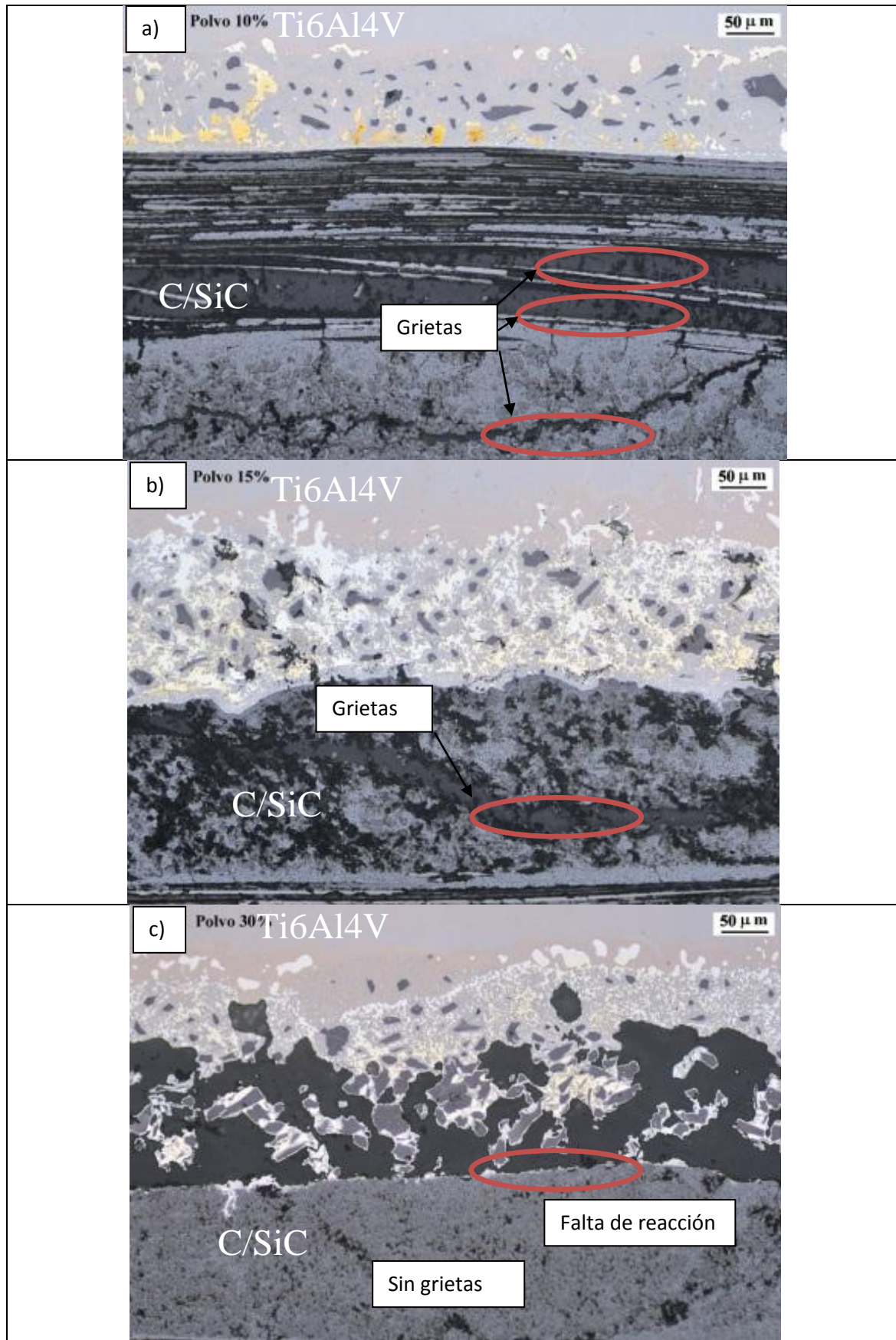


Figura 77: Micrografías de las secciones de las uniones braseadas de C/SiC con Ti6Al4V con el aporte modificado con un añadido al Ticusil de un a) 10%vol., b) 15%vol. y c) 30%vol. de polvo de Carbono.

Se ha observado una disminución de grietas conforme aumenta la cantidad de C, hecho que se evidencia en las micrografías con 10%vol. y 15%vol. de C (Figura 77, a y b). En estas micrografías se puede observar la presencia de grietas a lo largo del material base en el CMC (Figura 77a) correspondiente a un porcentaje de refuerzo del 10%vol.. Al aumentar el %vol. de refuerzo (Figura 77 c) las grietas comienzan a desaparecer.

La muestra correspondiente al 30%vol. de refuerzo (Figura 77 c) presenta un elevado número de defectos en la unión con el C/SiC. Estos defectos podrían estar justificados debido a que existe una menor cantidad de Ti para actuar como metal activo y reaccionar con el C/SiC. La presencia de clústeres de Carbono aumenta conforme mayor es la concentración de C.

Como consecuencia de las características comentadas, se encuentran diferencias entre la utilización de los dos tipos de refuerzo de C. En el caso de las fibras cortas de C, al aumentar la concentración de fibras la reacción con el Ti activo proveniente del aporte es mayor. Así, no queda el suficiente Titanio necesario para la reacción con el C/SiC para formar una unión.

En el caso del polvo, debido a la formación de clústeres, el área que reacciona con el Titanio disminuye. Estos clústeres son en la práctica partículas de dimensiones mucho mayores que las partículas de C originales, por lo que en su interior quedan encerradas otras partículas que no tienen acceso al exterior evitando que se produzca la reacción con el aporte. Como consecuencia, con una mayor cantidad de C en polvo existe una superficie a reaccionar menor. Por lo tanto la cantidad de Ti del aporte que exige para reaccionar no es tan grande como en el caso de las fibras de Carbono, en las que no se da esta conformación de conglomerados. Así, el excedente de Ti en el formato en polvo aumenta debido al sobrante que produce que haya una menor superficie de carga para reaccionar. Que haya una necesidad menor de Ti para reaccionar y que haya una buena reacción aporte-carga permite admitir en el aporte un mayor porcentaje de refuerzo que en el caso de las fibras.

Sin embargo, la mencionada formación de clústeres produce defectos y un reparto no homogéneo de las cargas, siendo origen de tensiones localizadas que a su vez también pueden ser fuente de grietas.

3.4.1.3 Caracterización mecánica de las uniones

Con objeto de tener un valor de referencia para poder comparar el efecto de las adiciones de fibras cortas o polvo en el aporte sobre la resistencia mecánica de la unión, se realizaron ensayos a cortadura de uniones C/SiC-Ti6Al4V con aporte sin modificar. Se evaluaron 3 probetas para la caracterización mecánica de las uniones, utilizando el valor medio de las mismas. Este valor fue de 1 MPa para las uniones con el aporte sin modificar, con una desviación estándar de 0,42.

Aunque la dispersión de los resultados es grande, la resistencia a cortadura de la unión tiende a aumentar cuando se usan partículas y fibras de Carbono en el aporte, hasta alcanzar cierto porcentaje de carga en el aporte. Después de este valor máximo de resistencia, que corresponde a un 15%vol. de carga en el aporte para ambos formatos, la resistencia mecánica de la unión comienza a resentirse. Podría pensarse que esta primera tendencia ascendente de la curva está

asociada a una relajación tensional por la disminución de la diferencia de CTE entre los materiales. En la zona descendente de la curva, cuando existen grandes concentraciones de carga, el Titanio presente en el aporte reacciona con la carga añadida formando como se ha visto anteriormente TiC y disminuyendo por tanto el Titanio necesario para reaccionar con el CMC. Este hecho provoca una falta de reacción y por tanto una menor resistencia de la unión.

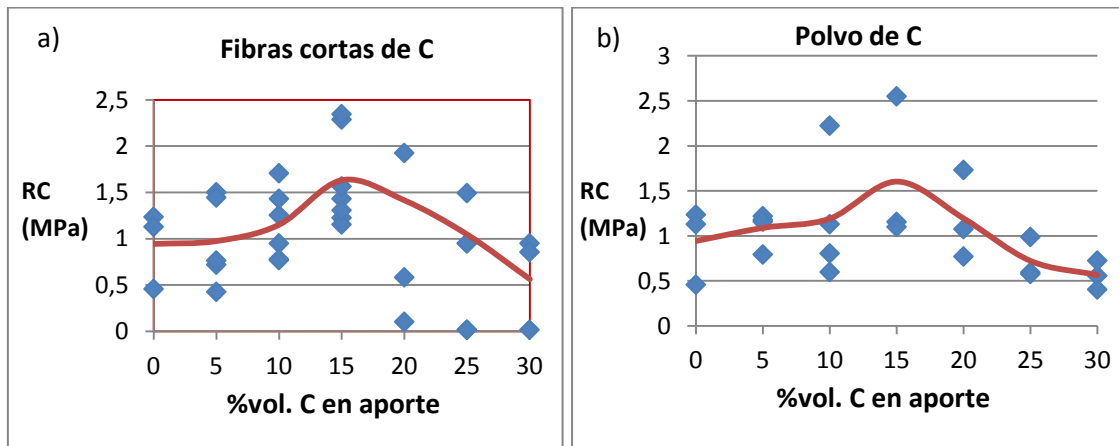


Figura 78: Evolución de la resistencia a cortadura de las uniones CMC/aleación de Ti en relación a la concentración de C en el aporte para: a) fibras cortas y b) polvo.

En la Figura 78 se representan los valores medios de resistencia a cortadura (además de todos los puntos obtenidos) de las uniones en cada uno de los dos formatos analizados. Se observa que la adición de cargas mejora la resistencia a cortadura alrededor de un 65% con el 15%vol. de fibras de Carbono en el aporte, siendo este formato de carga más eficiente que el del polvo de C, el cual alcanza una mejora del 60% con el mismo porcentaje de carga, y adicionalmente presenta una gran dispersión de los resultados, indicativo de la gran influencia de los clústeres en los resultados.

La inspección visual de las probetas ensayadas muestra que la fractura de aquellas que se fabricaron con aporte no reforzado, se produjo siempre por delaminación del CMC en una capa próxima al aporte. Es decir, la fractura tiene lugar entre la primera y la segunda capa del CMC adyacente a la unión braseada (Figura 79a).

Los ensayos mecánicos de muestras con aporte reforzado mostraron un tipo de fractura diferente según el %vol. de Carbono que contenía la mezcla. El comportamiento fue similar en los dos formatos de carga estudiados, polvo y fibras cortas. Las uniones con menor cantidad de C (5%vol.) se asemejan a las fabricadas con el aporte base, con una fractura de la unión situada enteramente entre la segunda y la primera capa del CMC. A medida que aumenta la cantidad de C (10-15%vol.) en el aporte, tanto en el caso de las fibras como en el del polvo, la rotura comienza a producirse también por el metal de aporte reforzado. Esto sucede a consecuencia del debilitamiento de esta interfase, por los incipientes defectos encontrados en ellas, tales como huecos creados por ligeros agrupamientos de las cargas y por la falta de reacción del aporte con el C/SiC. Por último, tenemos los casos con una mayor cantidad de C en el aporte (30%vol.), donde estos defectos mencionados se convierten en muy numerosos y la totalidad de la zona de fractura se encuentra en la debilitada capa de la aleación de braseado (ver Figura 79).

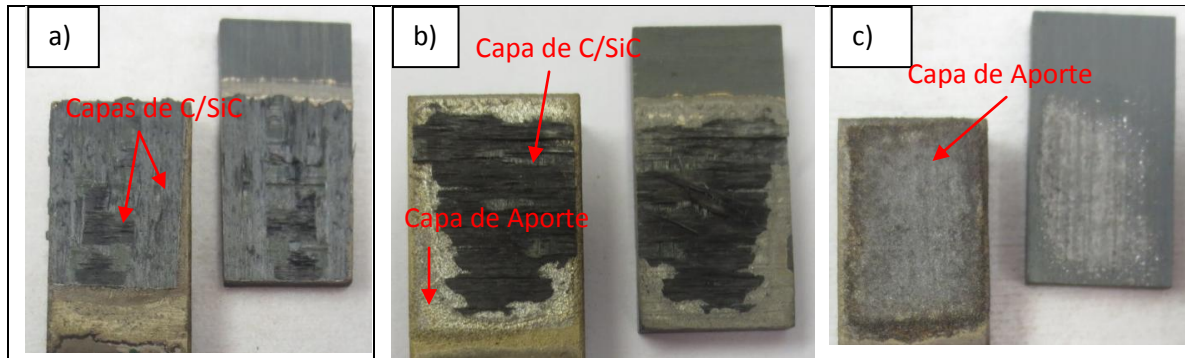


Figura 79: Imágenes de las superficies de fractura producida durante los ensayos a cortadura de las uniones: a) con el aporte sin modificar, se obtiene una fractura total por el C/SiC b) con un 15%vol. de fibras de C en el aporte se obtiene una fractura mixta por el C/SiC y el aporte y c) con un 30% fibras de C en el aporte se obtiene una fractura completa por el aporte.

3.4.1.4 Estudios dilatométricos

Con objeto de tener un valor de referencia para poder comparar el efecto de las adiciones de fibras cortas o polvo de C en el CTE del aporte se realizan ensayos dilatométricos del Ticusil sin modificar. Debido a la falta de material disponible por la elevada dificultad de adquisición del Ticusil, se evalúan 3 probetas para la caracterización de la dilatación de los aportes para dos de los aportes modificados con un 15%vol. de fibra corta de C y 15%vol. de polvo de C, utilizando el valor medio de las mismas. Una vez validados los resultados, se continúa con un único valor para los tipos de aporte modificado restantes.

Se ha empleado como patrón de referencia el valor del CTE proporcionado por el suministrador del aporte (WESGO®) para el material en polvo Ticusil.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 80 y en la Figura 81. La adición de cargas ha producido una disminución de la dilatación de las probetas. Sin embargo el comportamiento de ambos formatos de carga en el aporte ha resultado diferente.

El resultado de la medición del CTE de las probetas con fibras cortas de C muestra una mayor disminución respecto a las que contienen polvo de C. Desde el punto de vista teórico, la ecuación de Turner (ecuación 8) da un valor de la variación del CTE con la concentración de cargas en un material compuesto:

$$\alpha = \alpha_m + \frac{\alpha_i - \alpha_m}{\frac{1}{k_i} - \frac{1}{k_m}} \left(\frac{1}{k_i} - \frac{1}{k_m} \right) \quad \text{Ecuación 8)}$$

(160)

Siendo,
 α_m, α_i : CTEs de aporte y carga respectivamente
 k_m, k_i : Módulo de compresibilidad del aporte y carga respectivamente

Los valores experimentales de las probetas muestran resultados de CTE inferiores que los teóricos calculados a través de la ecuación 8 (Figura 81), lo cual es beneficioso para el propósito de este trabajo.

Ref.	CTE ($K^{-1} * 10^{-6}$)				
	Teórica	Media	C1	C2	C3
Ticusil	18,5	18,5			
10-F	16,83	15,78			
15-F	15,99	14,4	15,1	15,3	12,6
20-F	15,16	12,6			
10-P	16,83	17,9			
15-P	15,99	16,5	15,6	16,9	15,1
20-P	15,16	14,2			







10-P	15-P	20-P
		
Sección de la probeta sin aparentes agrupaciones de cargas por la baja concentración de la misma	Sección de la probeta con pequeños clústeres a la media concentración de carga	Sección de la probeta con clústeres significativos a la máx. concentración de carga
10-F	15-F	20-F
		
Sección de la probeta sin aparentes agrupaciones de cargas por la concentración baja de la misma	Sección de la probeta con pequeños clústeres a la concentración de carga media	Sección de la probeta con clústeres significativos a la máx. concentración de carga

Figura 80: En la zona superior el valor medio del CTE a 590°C (tres probetas por cada valor en aportes con 15%vol. de fibra corta y 15%vol. de polvo de C, una en las demás), y en la zona inferior, imágenes de las secciones transversales de cada tipo de probeta dilatométrica. % Carga-Tipo Carga (P: polvo; F: Fibras Cortas). Con un círculo rojo se ubican en la sección los clústeres de C formados durante la fabricación de la probeta.

La diferencia entre los valores de CTE calculados mediante la ecuación de Turner y los resultados obtenidos puede tener su origen en distintos factores. Uno de ellos es la dificultad de homogeneización del reparto de las cargas en una probeta de un gran volumen, aumentando la dispersión de los resultados, con zonas con de menor y mayor concentración, las cuales conducen a que el CTE resultante sea menor. Además, esta ecuación no tiene en cuenta las reacciones y difusiones de elementos, que producen nuevos compuestos, los cuales a su vez tienen propiedades (el CTE entre ellas) diferentes de los elementos de partida. Esto ocurre con las fibras de Carbono y el Titanio, produciéndose carburos de Titanio, los cuales contribuyen a que el CTE del compuesto no pueda ser calculado por la fórmula anterior.

Las diferencias entre los CTE de los aportes modificados con distintos formatos de carga se atribuyen a la direccionalidad que las fibras toman a lo largo de la probeta. El coeficiente de expansión térmico de las fibras es mayor en la dirección longitudinal que en la transversal, mientras que en el polvo de C no se da este efecto. Debido al modo en que se fabricó el aporte, las fibras de C tienden a alinearse aleatoriamente dentro de la probeta a ensayar, en la misma dirección (o en la perpendicular) a la que se realiza el ensayo dilatométrico. Esta variación del CTE según su dirección combinada con la cantidad de fibras alineadas transversalmente (con un CTE menor en la dirección del ensayo dilatométrico) puede ser la causa del diferente CTE medido en ambos formatos.

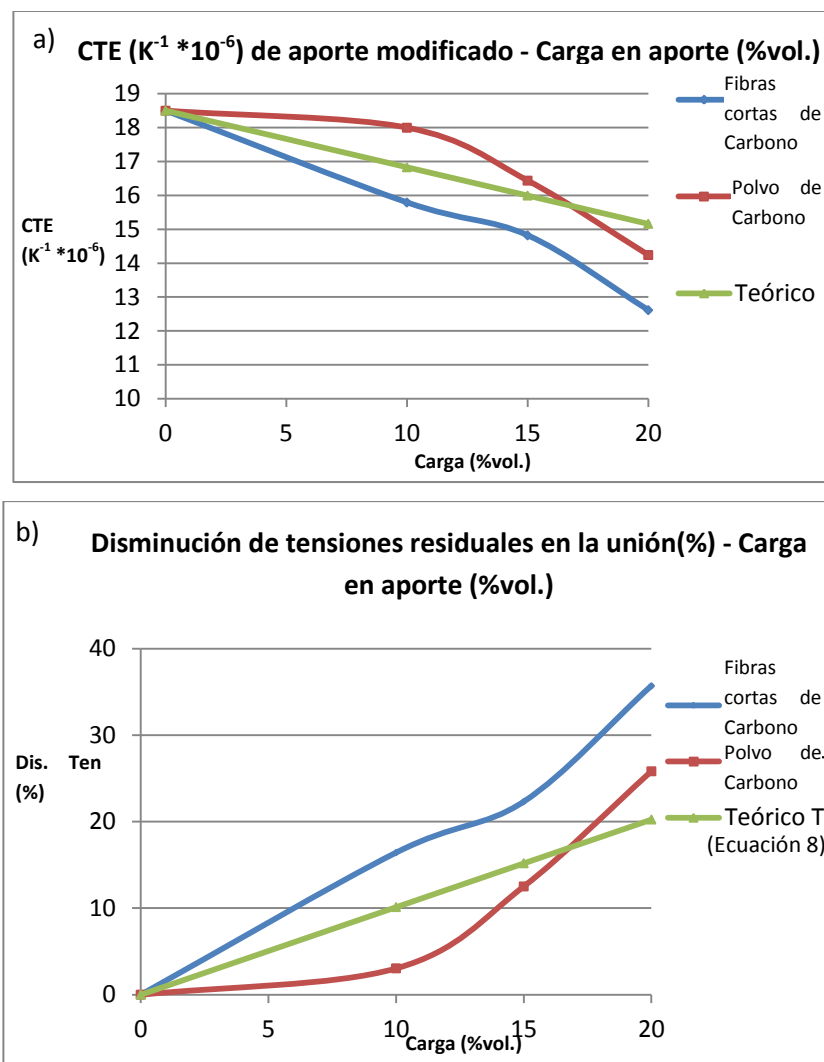


Figura 81: a) CTE del aporte Ticusil modificado con dos tipo de carga de Carbono, respecto de la concentración de estas cargas y b) reducción calculada de las tensiones residuales en uniones con aporte modificado con diferentes cargas de C.

En la Figura 81b el cálculo de la disminución de las tensiones por la variación del CTE del aporte se realiza de acuerdo a la ecuación 9, donde se relaciona la tensión máx. en la intercara de unión del C/SiC, σ , con el modulo de Young, E, y la diferencia de la dilatación entre los materiales de la unión, $\Delta\varepsilon$. A su vez, hay que tener en cuenta la diferencia de temperatura que provocan las dilataciones, en este caso desde la temperatura de solidificación del aporte (900°C), hasta la temperatura ambiente (20°C).

$$\sigma = E * \Delta\varepsilon$$

Ecuación 9)

$\begin{aligned} \text{con } \Delta\varepsilon &= \Delta l / l_0 \\ \varepsilon_1 &= \alpha_1 \Delta T \\ \Delta\varepsilon &= \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \quad \text{o} \quad \Delta\varepsilon = (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T \end{aligned}$

En esta ocasión es clara la relación entre el aumento de la carga en el aporte y la disminución de las tensiones residuales teóricas de acuerdo a la citada ecuación.

Como se puede ver en la Figura 82 existe una relación inversa entre el CTE del Ticusil modificado con cargas de Carbono y la concentración de dichas cargas. Cuanto mayor es la carga del aporte menor valor tiene el CTE del material. El valor del CTE se determina en el dilatómetro a una temperatura considerablemente alta, cercana a los 590°C, límite considerado para el estudio.

Además, hay que tener en cuenta que existe cierta dispersión en los valores determinados en probetas equivalentes, ligeramente más pronunciada en el caso de las fibras de Carbono. Las razones para que exista esta dispersión puede ser debida principalmente a la dirección de las fibras de C en el aporte, al no tratarse de una variable controlable. A esto hay que sumarle la artesanal fabricación de todas las probetas, con la consiguiente falta de automatización del control de la distribución de los refuerzos.

Las probetas que contienen polvo como carga pueden deber esta dispersión a la posible creación de clústeres de C, que suponen un contratiempo para la homogeneidad de la muestra.

Aunque en un principio se consigue una mezcla homogénea de las cargas a lo largo de toda la probeta, en este caso el volumen del aporte es mucho mayor que el encontrado en una unión. Teniendo en cuenta que a altas concentraciones de carga estos clústeres se producen con facilidad en las uniones, en una probeta de volumen mayor y mayor capacidad de movilidad, al llegar la fase líquida, dado que las cargas se mueven debido a la gravedad, entran en contacto de una manera más sencilla formando estos agrupamientos, como se observa en el estudio microestructural de las probetas.

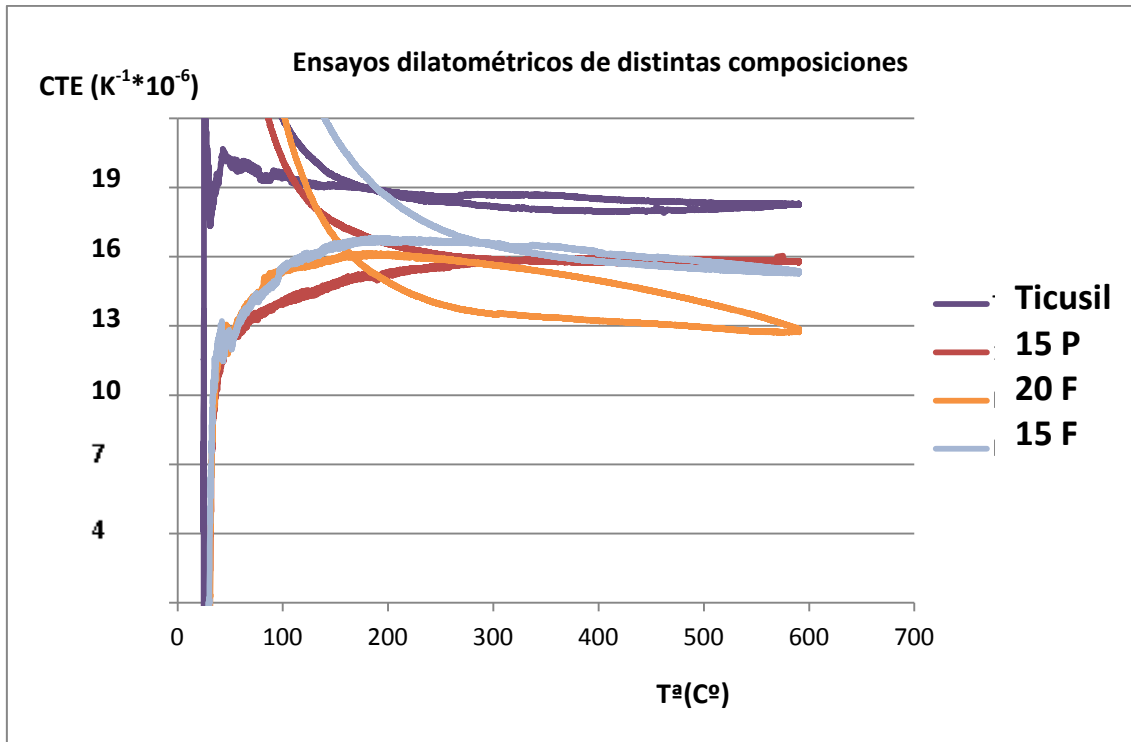


Figura 82: Curvas dilatométricas de las diferentes probetas realizadas: 15P (probeta de aporte Ticusil con un 15%vol. de C en polvo), 15F (probeta de aporte Ticusil con un 15%vol. de C en fibras cortas) y 20F (probeta de aporte Ticusil con un 20%vol. de C en fibras cortas).

Análisis microestructural

Una vez realizados los estudios dilatométricos se llevó a cabo el análisis microestructural de las secciones de las probetas dilatométricas ensayadas. El objetivo es analizar el posible origen de la diferencia del CTE experimental, el medido mediante el dilatómetro, y el calculado mediante la Ecuación 8.

Se muestra en la Figura 83 una sección metalográfica de la probeta compuesta únicamente por Ticusil sin cargas, tras el estudio dilatométrico. Se observa que se ha producido una reacción de los diferentes elementos que conforman el aporte, no en vano estas probetas han soportado 3 ciclos térmicos a elevadas temperaturas, los cuales han provocado la difusión de los distintos elementos. Estos ciclos son: 905°C, temperatura alcanzada en la propia fabricación de la probeta, 720°C, temperatura alcanzada para el braseado de los termopares en la probeta y el último, 590°C, temperatura alcanzada en el propio ensayo dilatométrico. En el caso del Ticusil estas reacciones toman forma de estructuras dendríticas de la fase clara, correspondiente a la disolución sólida de la fase alfa de la Plata. Se observan también precipitaciones de la fase oscura (rica en Cobre y Titanio, formado en su mayoría por TiCu y Ti₃Cu). En esta sección podemos ver que la probeta tiene un pequeño número de imperfecciones en forma de huecos, correspondientes a microrechupes. Tal como puede apreciarse, el porcentaje de microporosidad no es relevante a efectos del CTE de la probeta, como se ha demostrado en diferentes estudios (161).

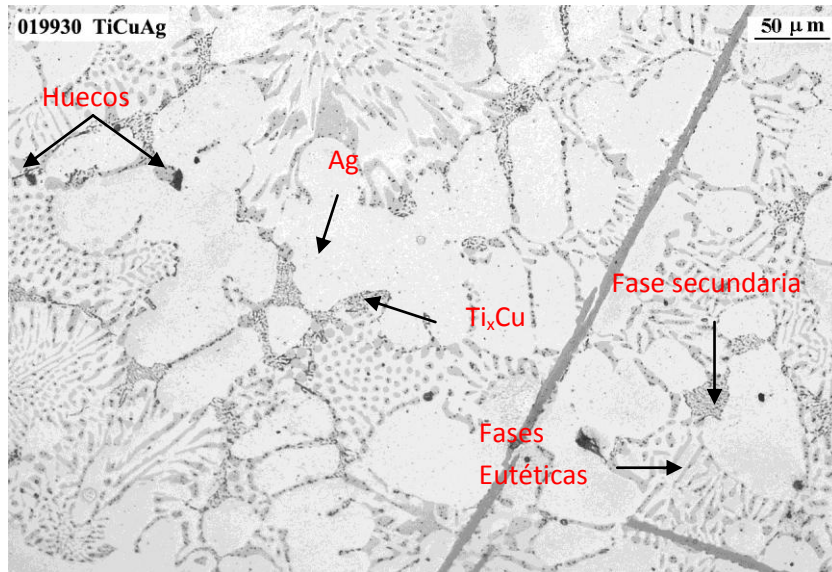


Figura 83: Imagen de la sección de la probeta de Ticusil sin modificar después del ensayo dilatométrico.

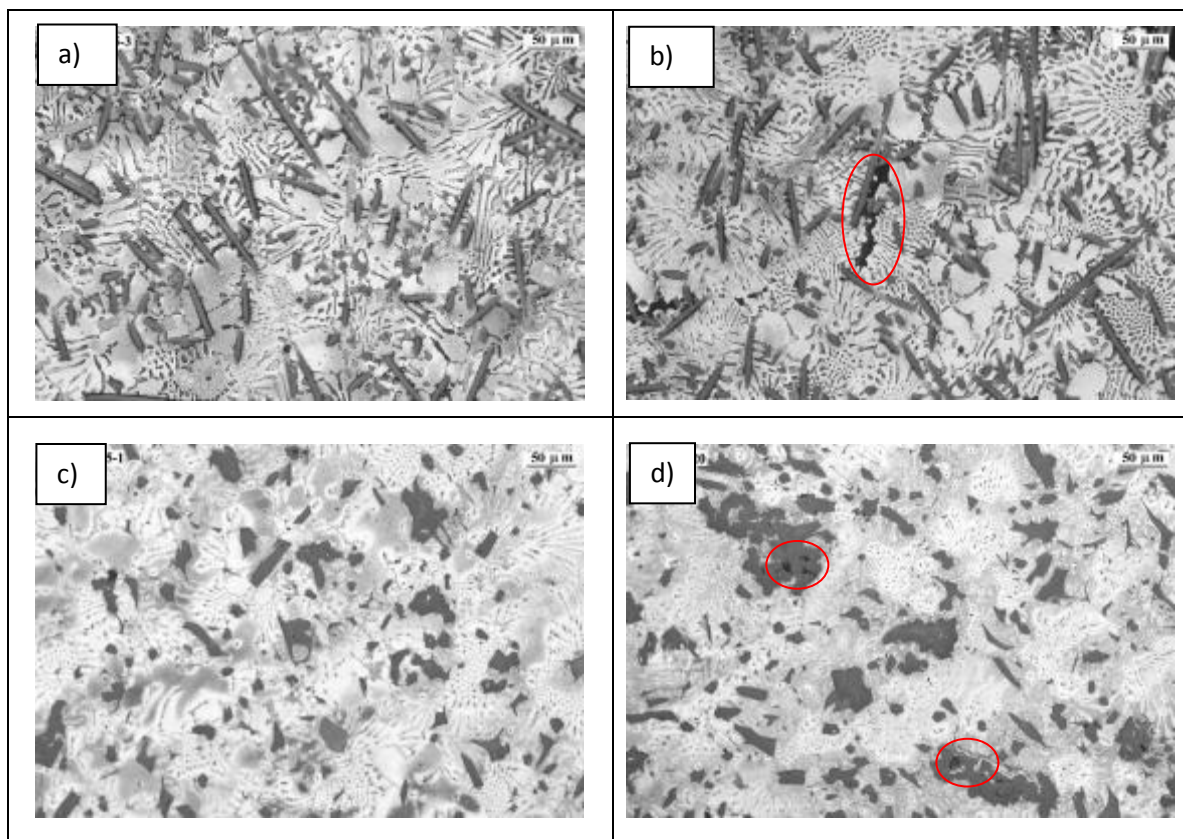


Figura 84: Sección de probetas de Ticusil con a) 15%vol. de fibras cortas de C b) 20%vol. fibras cortas de C c) 15%vol. partículas de C y d) 20%vol. partículas de C después del ensayo dilatométrico. En rojo se señalan los huecos presentes en el aporte modificado.

En la Figura 84 se pueden ver 4 secciones de probetas tras ser sometidas al ensayo dilatométrico. Hay 3 fases constituyentes de la microestructura presente en la micrografía. Por

un lado la fase α dendrítica, después los eutécticos formados por Ag-Cu y por último las fases secundarias.

Las Figura 84a y b contienen fibras cortas de C en el aporte, mientras que las Figura 84 c y d contienen partículas de C. Se observa de manera clara que existen huecos más abundantes en las probetas de polvo de C (especialmente en el caso de la probeta que contiene 20% de C en volumen, Figura 84d), concretamente en las zonas donde se da una acumulación de las cargas. La presencia de huecos aumenta con la cantidad de partículas, como en las uniones anteriormente estudiadas, cuyos análisis microestructurales mostraron las mismas tendencias entre las fases del aporte modificado con una gran concentración de carga.

Los huecos formados dentro de un agrupamiento de la carga en polvo (clúster) hacen que estos puntos interiores sean inaccesibles para el aporte. Más allá del efecto de estos huecos sobre el resultado del ensayo de la medida del CTE (162), al trasladarlo a la unión deriva en una interfase débil y frágil.

De acuerdo con las observaciones en el microscopio, las probetas que contienen fibras de Carbono también presentan huecos, pero en menor medida que las que contienen partículas (20%vol. de C en volumen, Figura 84b). Los huecos se producen como consecuencia de la cercanía de unas fibras con otras, por lo cual en este caso el acceso del aporte es más sencillo por la imposibilidad de que se produzcan aglomeraciones de las cargas, tal como ocurre con las partículas.

En el caso de la porosidad observada en las fibras, se considera que es debida a las condiciones de proceso empleadas para fabricar las probetas. Debido a que se buscó la mínima reacción del molde con el aporte durante el proceso de fabricación de las probetas (para facilitar su desmoldeo y para que las reacciones con los elementos de la alúmina no lleguen a contaminar la composición del aporte), la T^a y el tiempo del braseado se limitó al mínimo necesario para asegurar su completa fusión (905°C, 5min). Como consecuencia su fluidez se ve ligeramente disminuida comparada con procesos a más altas temperaturas. Por ello, los huecos encontrados entre las fibras podrían haber sido subsanados en un proceso de fabricación de probetas a mayor temperatura, donde la aleación fundida presentaría mayor fluidez, o bien en un proceso con mayor tiempo de permanencia a la temperatura máxima. El aumento de la temperatura del ciclo térmico está limitada porque las temperaturas que se pueden alcanzar en este tipo de ciclos no pueden ser muy superiores a los 905°C (a lo sumo 30°C más), ya que se producen reacciones indeseadas.

Estas condiciones de proceso, en cambio, no hubiesen sido suficientes para conseguir una fluidez del aporte necesaria para vencer la barrera física de las aglomeraciones presentes en el caso de las partículas.

Además de producirse una diferencia relevante en la formación de huecos, existen diferencias entre las microestructuras que se obtienen con los distintos formatos de carga. Podemos observar que, en el caso de formato en polvo como consecuencia de la menor homogeneidad en la distribución de la cargas, existen mayores zonas ricas en Ag, frente a las que presentan los componentes del Tipo Ti_xCu .

Las fases y microestructuras que se obtienen con ambos tipos de refuerzo son distintas. Hay una gran diferencia, la desaparición del eutéctico en comparación con el formato de fibras cortas. El tamaño de las fases disminuye hasta desaparecer. La diferencia entre ellas es la cantidad de Titanio que reacciona con las cargas. Esto provoca la aparición de más fases secundarias, TiC, por lo que en las imágenes vemos un menor espacio para las fases eutécticas. Se puede observar a su vez una mayor reacción en el caso de las partículas de C, con una mayor cantidad de estas fases secundarias.

La mayor reducción del CTE obtenida cuando se usan fibras cortas de C, frente al polvo de C, es debido a que la dilatación de las fibras es diferente en su dirección longitudinal (mayor CTE) y en la dirección (menor CTE) radial. Si la probeta tuviese las fibras alineadas transversalmente a la dirección de medida de la dilatación, mediríamos una menor expansión que si las tuviese alineadas con la dirección de medida. Sin embargo, debido a la imposibilidad de direccionar las fibras cortas durante la fabricación de la probeta, se convierte en una variable difícil de controlar. No obstante, las secciones transversales estudiadas muestran distribuciones con tendencia a cierta estratificación en el plano (Figura 84a y b), que explicarían los resultados dilatométricos obtenidos, demostrando una mayor eficacia en la reducción del CTE que el formato de C en polvo.

Como conclusión, el formato de carga más eficaz para la disminución del CTE son las fibras cortas de C.

3.4.2 Estudio del aporte modificado con cargas de SiC

Dado que el objetivo es reducir el CTE del aporte, y teniendo en cuenta que el SiC tiene un CTE mayor que el Carbono, se estudiaron concentraciones de carga iguales y superiores a las del resultado óptimo en el caso del Carbono (15%vol.). Los porcentajes seleccionados para su estudio fueron los siguientes: 15%vol., 20%vol. y 30%vol. (el límite se fijó ligeramente por encima del superior encontrado para el estado del arte, 25%vol.).

Analizamos desde dos puntos de vista las probetas obtenidas tras el proceso de braseado: mediante una observación directa de la superficie a través de un microscopio óptico, y mediante la observación de secciones transversales metalográficas extraídas y preparadas de acuerdo a los procedimientos metalográficos descritos previamente, donde se observan las secciones detalladamente.

Tabla 29: Superficie de las probetas del estudio de mojabilidad donde se aprecia la existencia de reacciones entre el material de aporte (modificado con partículas de SiC) y el sustrato C/SiC. Aporte con un 15%vol. (izda.), 20%vol. (centro) y un 30%vol. (dcha.) de partículas de SiC.

Carga cerámica	15%Vol. SiC	20%Vol. SiC	30%Vol. SiC
Superficie de C/SiC tras ciclo térmico			
Comentario	Se observa un área importante de reacción entre aporte y C/SiC	Practicamente inexistentes zonas en que hayan reaccionado	La superficie del C/SiC no ha sido alterada por el aporte durante el ciclo térmico

Sólo se observó la existencia de reacción en la superficie de la probeta en una única mezcla, la muestra correspondiente a un 15%vol. de SiC. Las secciones transversales muestran unas condiciones de mojado adversas. No se observa en dichas secciones una reacción entre el aporte y el sustrato, no existiendo difusiones que produzcan una unión sólida. El ángulo de mojado que se aprecia visualmente no es propio de una buena mojabilidad, como se puede observar por su forma de gota (Figura 85), por debajo de los 90° que son los mínimos requeridos para una correcta soldadura. Cuando aumenta el porcentaje de carga, dado que el elemento activo del material de aportación reacciona con las cargas, disminuye la cantidad del mismo disponible para formar la unión con el sustrato, y la mojabilidad y la reacción del aporte modificado con el sustrato de C/SiC disminuyen.

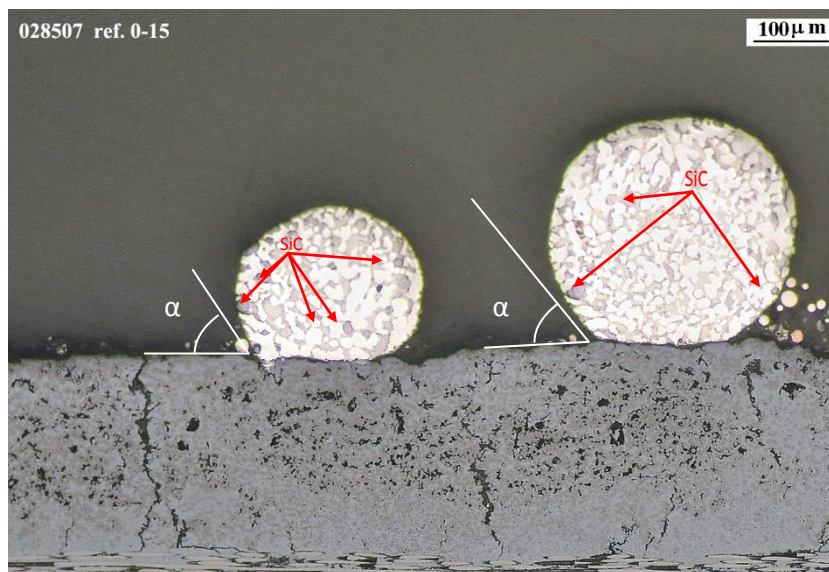


Figura 85: Micrografía de una sección de la probeta de mojado con la mezcla de forma esférica de Ticusil modificado con un 15%vol. de partículas de SiC sobre un sustrato de C/SiC.

La mayor reactividad del SiC con el Titanio, en comparación con la del C, formando el compuesto TiSiC implica que sea necesaria una concentración mayor de Ti necesaria para la unión con el composite. Se puede deducir que, al igual que en el caso de las cargas de C, con una inclusión adicional de Ti a la mezcla serán posibles la mejora de la mojabilidad del aporte con el C/SiC y la inclusión de mayores cantidades de cargas cerámicas en el aporte. Además, debe tenerse en cuenta que en este sistema falta el soporte de aleación de Titanio para completar todos los elementos que toman parte en la unión braseada que es objeto de estudio. Así, con su inclusión podría difundirse cierta cantidad de metal activo desde la aleación de Titanio a la capa intermedia de aportación, permitiendo una mayor cantidad de Ti disponible, y con ello la posibilidad de tener una mayor cantidad de carga.

No se realizó la caracterización mecánica de las uniones producidas con estas mezclas por no asegurarse la consecución de la unión con la única adición de cargas de SiC al no haber suficiente reacción. Se continuó el estudio con cargas formadas por una combinación de distintos materiales, en las que se añade a la carga cerámica una necesaria cantidad adicional de Ti.

3.4.3 Estudio del aporte con cargas cerámicas y carga adicional de Titanio

Como respuesta a la necesidad de incorporar mayor concentración de cargas en el aporte para disminuir el CTE en mayor medida, y la observación de que para incorporar mayor cantidad de cargas se requiere un porcentaje superior de Titanio en el aporte, se lleva a cabo un estudio de la combinación de adicionar Titanio además de las cargas cerámicas. Para ello, por un lado se emplean cargas del metal activo (Ti), como potenciador de mojado, y por otro se emplean las cargas que se determinaron exitosas en los procesos de selección anteriores: se incluyen partículas de SiC, y las fibras cortas de C. Las mezclas del aporte solo incluyen una de las dos cargas cerámicas, en los mismos porcentajes estudiados anteriormente, pero añadiéndose diferentes porcentajes de Ti: 2,5%vol., 5%vol. y 7,5%vol. Estos porcentajes de Titanio se combinan por un lado con unos 15%vol., 20%vol. y 30%vol. de partículas de SiC y por otro lado con unos 15%vol. y 25%vol. de fibras cortas de Carbono.

3.4.3.1 Aporte con cargas de partículas de SiC



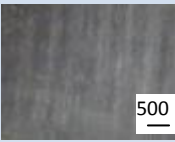







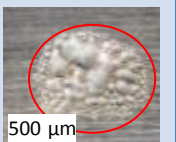

Estudio de mojado

En los casos con cargas de SiC en el aporte, la fuerte tendencia a la reacción de este compuesto con el Titanio proveniente del aporte, formando TiSiC, produce un efecto de falta de difusión del Titanio del aporte hacia el C/SiC por la ausencia de Ti excedente. Por ello, en altas cantidades de esta carga cerámica la reacción aporte-CMC no se ha producido (Tabla 30, 20%vol. SiC y 30%vol.

SiC). Sin embargo, tanto en bajas cantidades de SiC como con altas cantidades de Ti añadido, se ha conseguido que la necesaria reacción entre el aporte Ticusil y el composite C/SiC se produzca.

El hecho de que las partículas de SiC tengan un diámetro mucho menor que las fibras de C conduce a que la superficie activa en las mismas para reaccionar con el aporte sea netamente mayor que la que ofrecen las fibras cortas de Carbono (excepto en los casos en que las partículas forman clústeres). Debido a la gran reactividad del SiC, se produce una capa homogénea. El Silicio y el Ti forman una interfase rodeando a las partículas, en forma de TiSiC. Ello conduce a que haya poco Titanio libre para reaccionar con el Cu del aporte y formar las fases Ti_xCu típicas presentes en las uniones con Ticusil.

Tabla 30: Superficie de las probetas de mojabilidad donde se aprecia la existencia de la reacción de los materiales de aporte Ticusil modificados sobre sustratos de C/SiC para porcentajes de carga entre el 15%vol. y el 30%vol. de SiC, y el 0%vol. y el 7,5%vol. de Ti en el aporte.

%Carga cerámica % Carga Ti	15%SiC	20%SiC	30%SiC
0%Ti			
Comentario	Se observa un área importante de reacción entre aporte y C/SiC	Practicamente no hay zonas donde hayan reaccionado	La superficie del C/SiC no ha sido alterada por el aporte durante el ciclo térmico
2,5%Ti			
Comentario	Se observa un área importante de reacción entre aporte y C/SiC	Pequeñas zonas donde han reaccionado	La superficie del C/SiC no ha sido alterada por el aporte durante el ciclo térmico
5%Ti			
Comentario	Se observa un área importante de reacción entre aporte y C/SiC	Pequeñas zonas donde han reaccionado	La superficie del C/SiC no ha sido alterada por el aporte durante el ciclo térmico
+7,5 Ti			
Comentario	Se observa un área importante de reacción entre aporte y C/SiC	Se observa un área importante de reacción entre aporte y C/SiC	Se observa un área importante de reacción entre aporte y C/SiC

En la Tabla 30 se puede apreciar el aspecto de la superficie del material de aporte modificado, sobre el sustrato C/SiC con cada uno de los porcentajes de carga estudiados. Se observa que en las probetas con un porcentaje de carga del 30%vol. SiC, incluso con la adición de un 5%vol. de Ti, el mojado no es adecuado. Una adición del 7,5%vol. de Titanio conduce a buena reactividad en todos los casos evaluados. No obstante, debe siempre tenerse en cuenta que en la unión a producir está presente la pieza de Ti6Al4V, facilitando un excedente adicional de Ti por difusión desde el sustrato metálico al aporte.

Analizando las secciones transversales de las probetas fabricadas, se evidencia un mojado correcto en las probetas de las mezclas que contienen una elevada cantidad de Ti adicional (5%vol., 7,5%vol., Figura 86) para cualquier valor de la adición de partículas de SiC. No obstante, en el caso de 30%vol. de SiC, sólo con el máximo porcentaje de Titanio adicional (7,5%vol. Ti) se ha podido observar una reacción en la intercara del sustrato, a la vez que la capa de aportación no presenta defectos relevantes (aunque se observan algunos huecos, Figura 86c).

Para un 15%vol. de carga de SiC en el aporte, vemos que en el caso de mayor porcentaje de carga de Ti (7,5%vol.) que se ha conseguido una interfase sin defectos.

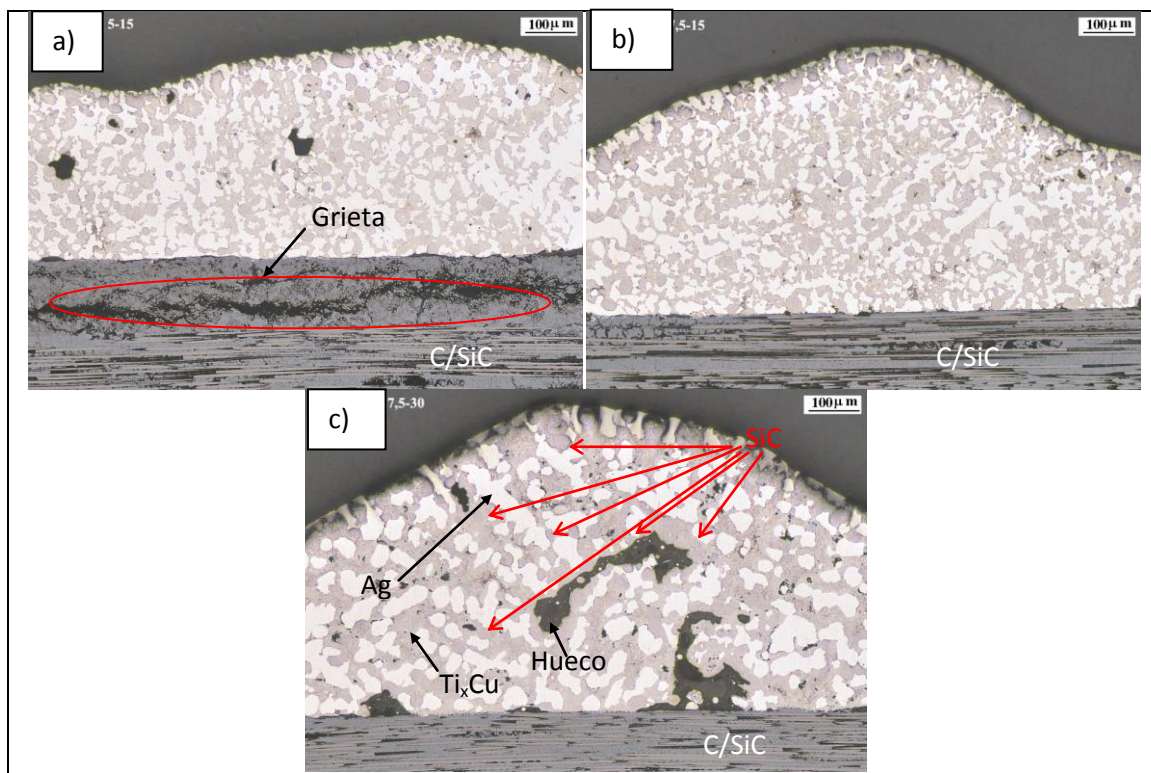


Figura 86: Secciones de las probetas con aporte modificado sobre sustrato de C/SiC para el estudio de la mojabilidad con cargas de a) 5%vol.Ti-15%vol.SiC b) 7,5%vol.Ti-15%vol.SiC y c) 7,5%vol.Ti-30%vol.SiC. En la última imagen se localizan algunas de la partículas de SiC presentes.

Se ha considerado, por ser el máximo valor con los que se consiguen efectos beneficiosos en la unión, que un porcentaje de Titanio adicional del 7,5%vol. es el adecuado para fijar el límite superior de la variable de %Ti en el estudio de optimización de las variables de proceso (en el diseño de experimentos, los porcentajes de Titanio mínimo-máximo, 2,5%vol.-7,5%vol.). Una mayor cantidad de Ti no permitiría afinar de una manera precisa en la optimización de la

composición del aporte modificado, y además podría causar problemas para la T^a de fusión de la mezcla, pudiendo elevarla y dificultando la unión.

Estudio con uniones completas

A continuación se ha realizado un estudio microestructural de la unión completa, incluyendo tanto el sustrato de C/SiC como el de Ti6Al4V. Las probetas han sido fabricadas mediante los aportes modificados con los porcentajes de Titanio y de refuerzo cerámico analizados en el anterior punto (Ti: 2,5-5-7,5%vol.; SiC: 15-20-30%vol.). En la Figura 88 se presentan las secciones transversales metalográficas de las uniones producidas con cargas de partículas de SiC+Ti.

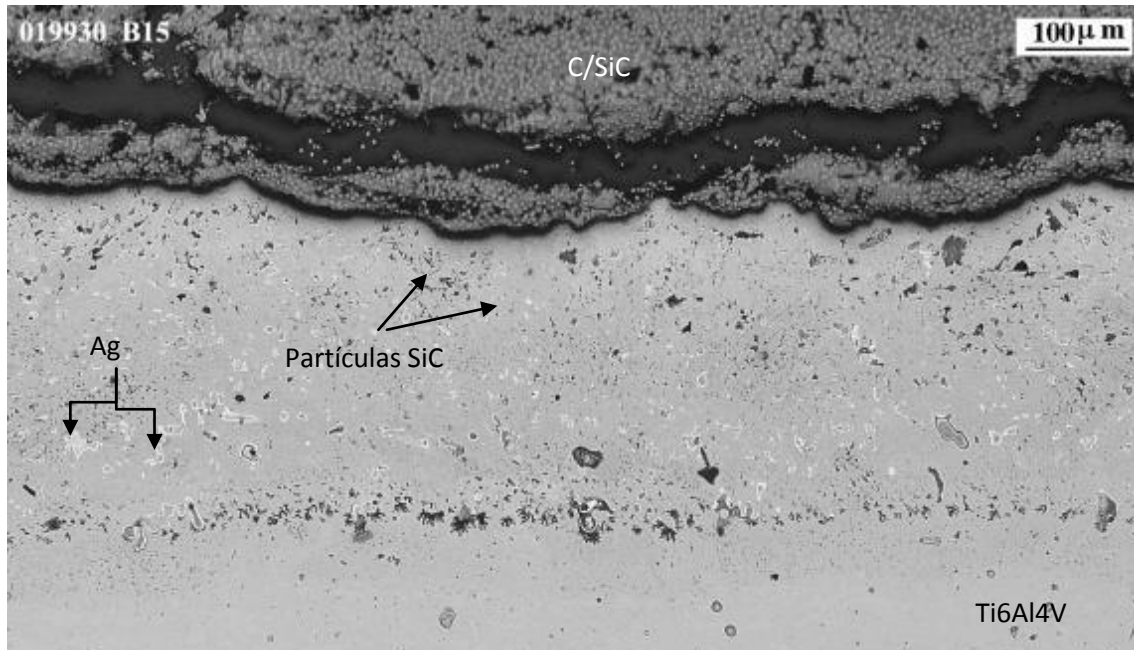


Figura 87: Micrografía de la interfase de unión de C/SiC con Ti6Al4V con un aporte Ticusil modificado con la adición de un 15%vol. de partículas de SiC y un 5%vol. adicional de Ti.

En la Figura 87 a se puede apreciar una imagen de la unión producida con el aporte modificado con una cantidad baja de SiC (15%vol.)+Ti (5%vol.). La unión es buena, íntegra, pero se producen tensiones residuales suficientemente grandes como para que se forme una grieta en el C/SiC. Como se puede observar en la probeta de mojado previamente analizada con una carga de un 30%vol. de SiC, sin Titanio, no se consigue un óptimo resultado (Tabla 30), con una mínima reacción con el CMC. Los aportes con cierta cantidad de Titanio consiguen una mayor reacción con el CMC provocando uniones íntegras (Figura 88c, Figura 88e), aunque no se consiguen evitar las grietas antes mencionadas.

Las uniones con una mayor cantidad de partículas cerámicas, aún con una elevada concentración de Titanio (7,5%vol. Ti con 30%vol. SiC, Figura 88f), presentan una gran cantidad de defectos tales como huecos y falta de reacción en la intercara de unión entre el aporte y el sustrato C/SiC, y no se consigue una unión con características adecuadas. Si se compara este resultado con las pruebas de mojado de la misma composición de la mezcla (Figura 86c), vemos que la inclusión de Titanio tiene 2 factores que provocan esta aparición de los defectos. Por un lado la repetición del caso ya encontrado en las cargas de Carbono, en la que las partículas

sobrantes que quedan suspendidas sobre la mezcla fundida se encuentran dentro de la capa intermedia cuando la probeta estudiada es la de unión, aumentando el porcentaje efectivo de carga de SiC en la unión comparado con el de la probeta de mojado. Por otro lado, la inclusión de la pieza de la aleación de Titanio incluye todavía más de este elemento, lo que puede llegar a producir dificultades para la fusión de ciertos puntos de la mezcla.

Por lo tanto, en este primer acercamiento al problema, en el caso de las adiciones de partículas de SiC persisten los problemas encontrados: por un lado se requiere una elevada cantidad de carga cerámica para disminuir el CTE y evitar así la formación de grietas en el sustrato C/SiC, pero al aumentar esta cantidad se daña la integridad de la unión producida. En algunos casos, incluso encontramos que casi desaparecen ambos problemas a la vez: la Figura 88d correspondiente a 15%vol.SiC-2,5%vol.Ti, muestra ambos problemas casi desaparecidos, grietas debidas a la diferencia de CTE entre el sustrato y la unión, y huecos en la unión debidos a una deficiente composición, aunque existen. Para determinar la combinación óptima que evite estos problemas, los cuales repercuten negativamente en la resistencia mecánica de la unión, se ha realizado un estudio de optimización de paramétrica basada en DoE, buscando optimizar la resistencia mecánica de las uniones.

Si observamos la evolución microestructural con respecto a la adición de Titanio, se observa que conforme aumenta el porcentaje de Titanio entre un 2,5%vol. y un 5%vol., existen mayores áreas de Ag. Esto se justifica por la mayor avidéz del Titanio para reaccionar con el Silicio. Cuando todo el Titanio ha reaccionado, no se reproducen las fases TiCu.

Sin embargo, cuando el porcentaje de Titanio es 7,5%vol., se observa que no se ha conseguido que la totalidad del aporte se haya fundido, quedando aglomerados de partículas compuestos por las cargas de SiC y Ti.

El espesor de estas uniones muestra de manera reproducible y uniforme valores entorno a 200 μ m, similares a los espesores que se hubiesen logrado con aportes en láminas (ver capítulo 4). Debe recordarse, que la producción de estas uniones se realizó a través del uso de mallas durante el proceso de fabricación de la probeta, con el fin de obtener un espesor controlado.

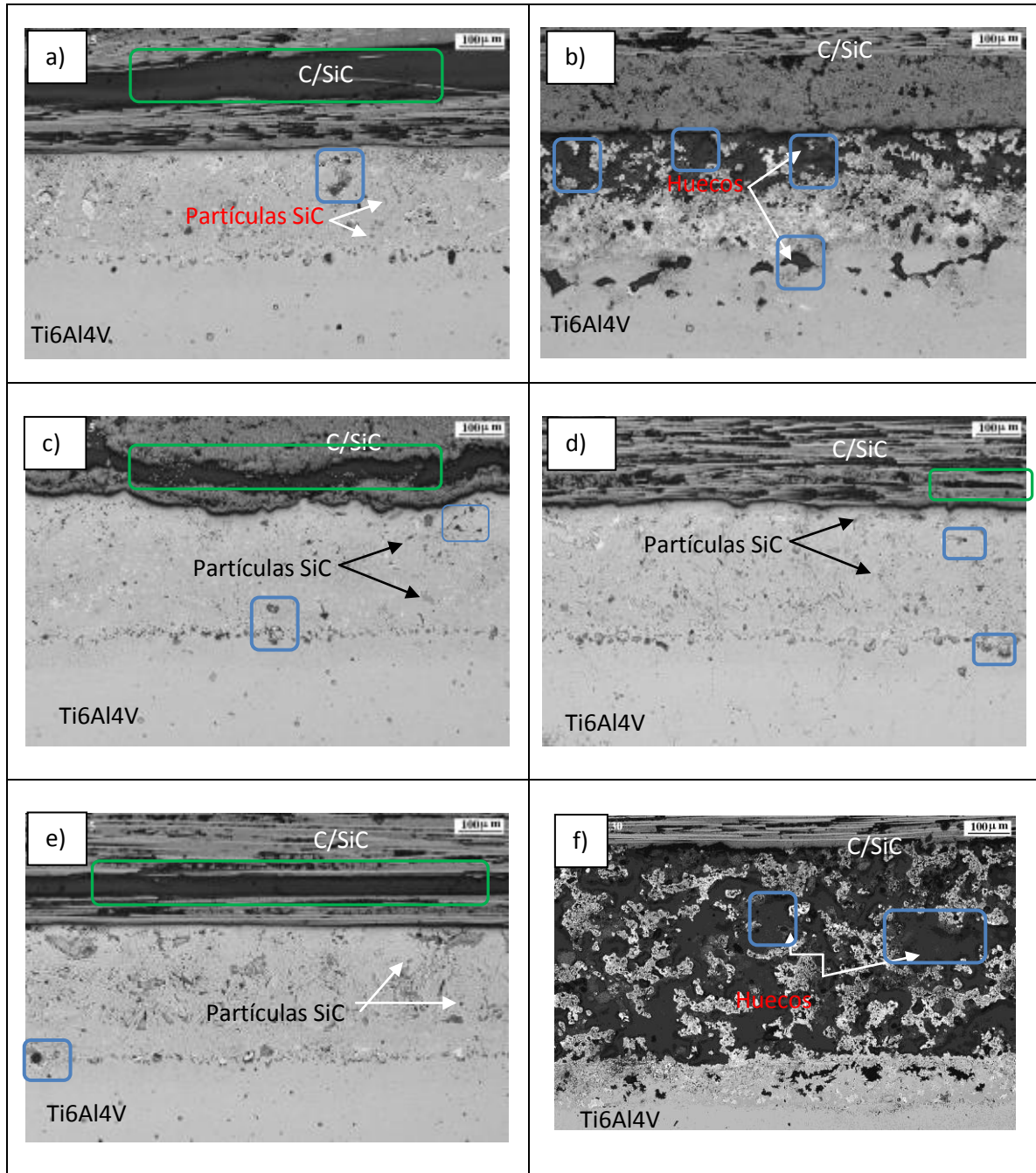


Figura 88: Secciones transversales de uniones braseadas entre C/SiC y Ti-6Al4V con el aporte Ticusil modificado a través de cargas de diferentes composiciones: a) 15%vol.SiC b) 30%vol.SiC c) 15%vol.SiC 5%vol.Ti d) 15%vol.SiC-2,5%vol.Ti e) 15%vol.SiC 7,5%vol.Ti y f) 30%vol.SiC 7,5%vol.Ti. Las grietas están marcadas con recuadros en verde y los huecos recuadros en azul.

3.4.3.2 Aporte con cargas de fibras cortas de Carbono

Estudio de mojado

En el estudio realizado para evaluar el efecto en el mojado de un porcentaje adicional de Titanio en el aporte modificado con fibras cortas de Carbono los resultados fueron los siguientes:

Se consigue una reacción consolidada en todas las probetas producidas, 15%vol. y 25%vol. de C para todas las cantidades de Ti incorporadas. Aquí, la reacción y el mojado se observa de una forma clara en todas las probetas producidas (ver Figura 89). Se observa un área importante de reacción entre aporte y C/SiC. En las tres probetas de un 15%vol. de fibras cortas (con 2,5% vol., 5%vol. y 7,5%vol. de Ti) se observa un área importante de reacción entre aporte y C/SiC. Ocurre de igual manera en el caso de las 3 probetas de mojado con un 25%vol. de C en el aporte (con 2,5% vol., 5%vol. y 7,5%vol. de Ti), aunque en esta ocasión existe una capa superior de color oscuro consistente en las de fibras de Carbono que flotan sobre toda la superficie del aporte fundido. Hay que tener en cuenta, como en anteriores casos, que estas fibras cortas que han salido fuera de la mezcla fundida en las probetas de mojado no tendrán esta opción para el caso de las uniones reales.

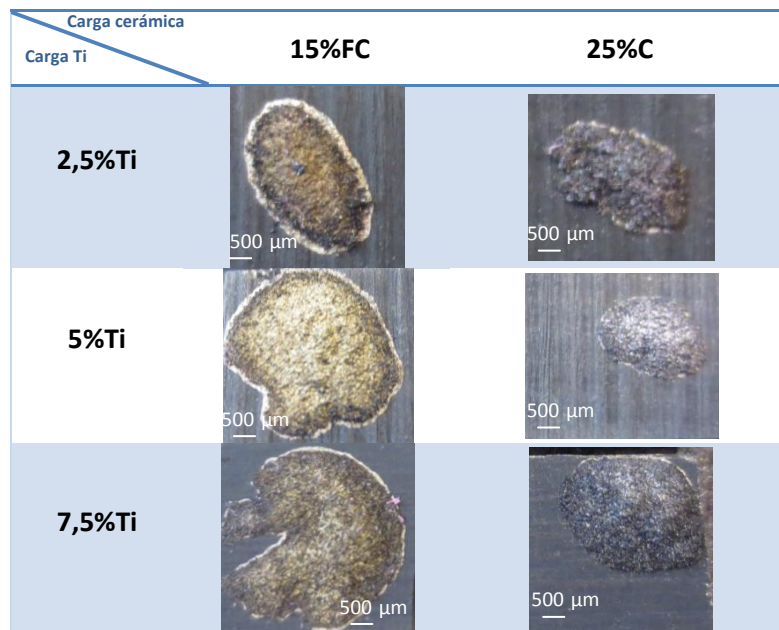


Figura 89: Probetas de C/SiC con aporte modificado empleando fibras cortas de C (en porcentajes entre el 15% y el 25% en volumen) y partículas de Ti (en porcentajes entre el 2,5% y el 7,5% en volumen).

En el análisis de las secciones transversales de las probetas de mojabilidad, Figura 90, se observa que existe buena reacción y unión entre el aporte modificado y el sustrato en todos los casos, tanto en el caso de los aportes modificados con un 7,5%vol. de Ti y un 25%vol. C (Figura 90b), como incluso en el caso más desfavorable que contiene un 2,5%vol. de Ti con 25%vol. C (Figura 90a). La intercara entre el aporte y el sustrato, muestra una capa de reacción más gruesa cuanto mayor cantidad de Ti contiene el aporte.

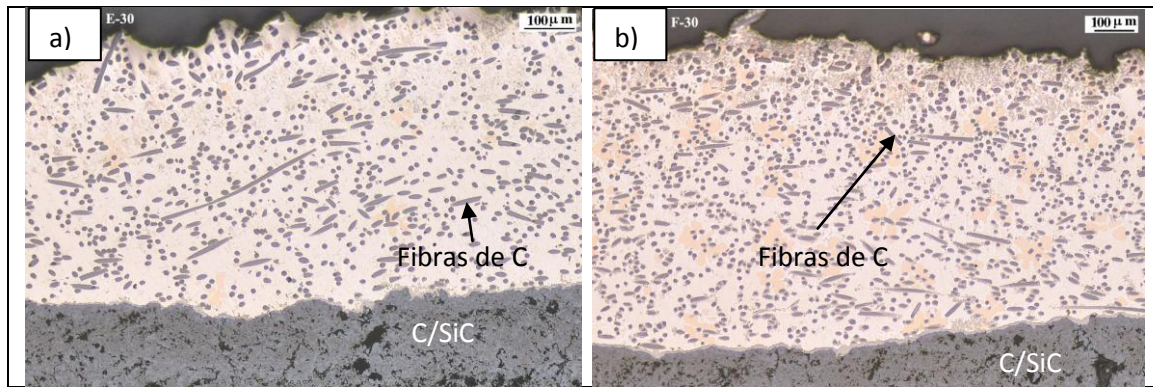


Figura 90: Secciones transversales de las probetas producidas con aporte modificado sobre sustrato de C/SiC para el estudio de la mojabilidad y reactividad de la mezcla con cargas de a) 2,5%vol. de Ti + 25%vol. C y b) 7,5%vol. de Ti + 25%vol. C.

Estudio con uniones completas

Se ha realizado un estudio microestructural de la unión completa, incluyendo tanto el sustrato de C/SiC como el de Ti6Al4V. Las probetas han sido fabricadas mediante los aportes modificados con los porcentajes de Titanio y de refuerzo cerámico analizados en el anterior punto. En la Figura 91 se presentan las secciones transversales de las probetas en las que se emplean cargas de fibras cortas de C+Ti.

Se puede apreciar en dicha figura una interfase del material de aporte con gran número de defectos, consistentes en huecos y en la falta de reacción con el sustrato cerámico, en cada una de las uniones con mayor concentración de cargas. Las uniones de aporte modificado con un porcentaje bajo de fibras presentan importantes grietas en el CMC, paralelas a la superficie de unión. Por otro lado, al aumentar la cantidad de carga de C hasta un 25%vol. no se consigue una unión íntegra, existiendo zonas que presentan una alta concentración de carga por la formación de clústeres propia de los altos porcentajes de carga, ver Figura 91b.

La microestructura de las uniones es equivalente a la obtenida cuando las cargas únicamente se correspondían con fibras cortas de C. Esta se caracteriza por la reacción del Ti con las cargas de C formando carburos de Titanio en la superficie de las fibras. La inclusión adicional de cierta cantidad de Ti se traduce en un aumento de las fases ricas en Ag (las más claras). Esto se debe a que cuanto mayor es el contenido en Ti, más excedentes tiene para reaccionar con el Cu del aporte formando fases $TiCu_x$. De este modo, queda menos Cu para formar fases eutécticas AgCu, con lo que aumenta el porcentaje de las fases ricas en Plata.

Se observa que en las probetas con los mayores porcentajes de Ti (7,5%vol. Figura 91c y d), hay zonas que tienen muchos huecos, y corresponden a las de elevado porcentaje tanto de fibras como de Ti, con lo que se deduce que la inclusión de tanta cantidad de carga afecta negativamente a la homogeneidad de esta fase.

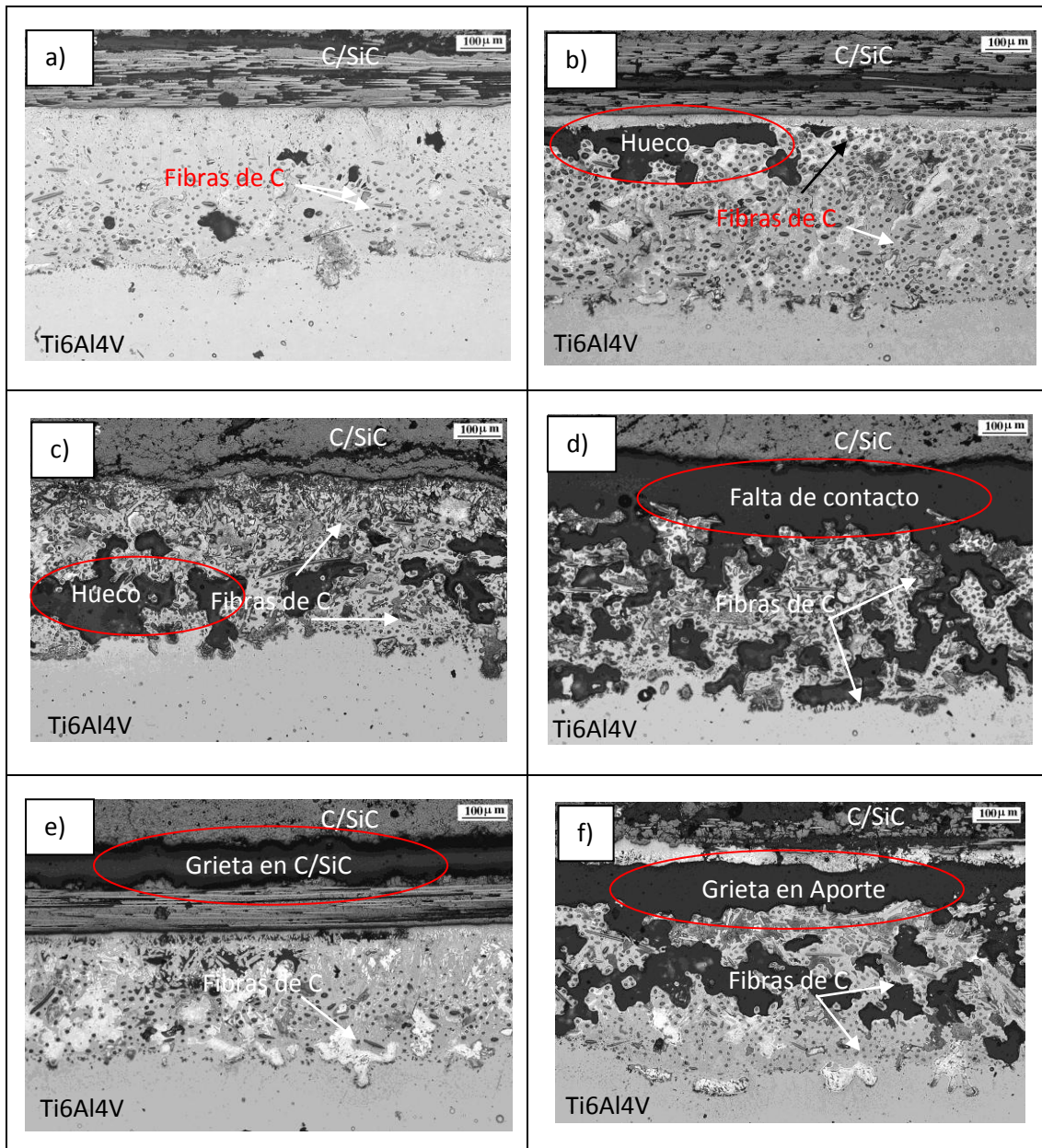


Figura 91: Secciones transversales de uniones braseadas entre C/SiC y Ti-6Al4V con el aporte Ticusil modificado a través de cargas de diferentes composiciones: a) 15%vol.C 2,5%vol.Ti b) 25%vol.C 2,5%vol.Ti c) 15%vol.C-5%vol.Ti d) 25%vol.C-5%vol.Ti e) 15%vol.C-7,5%vol.Ti y f) 25%vol.C-7,5%vol.Ti.

3.4.4 Estudio comparativo entre distintos tipos de cargas combinadas para su optimización

Los análisis metalográficos reportados en el apartado anterior muestran la necesidad de optimizar los parámetros del proceso para obtener las uniones que maximicen la resistencia mecánica de la unión. Para ello se realizó una planificación de experiencias basada en el diseño

estadístico factorial, conocido como DoE (Design of Experiments). En el diseño se han utilizado 2 niveles, alto y bajo.

Se trabajó con 4 variables cuantitativas (fracción de carga cerámica, fracción de carga de Titanio, temperatura de ciclo y tiempo de mantenimiento), sin que ninguna fuese cualitativa ni que tuviesen ninguna correlación entre ellas. Se fijó como única respuesta la resistencia mecánica de la unión, entre el C/SiC y el Ti6Al4V, fabricada por el aporte definido con las anteriores variables. Esta se determina a través de ensayos de cortadura de probetas del mismo diseño de los ya definidos en el presente capítulo. A través de esta respuesta se evalúa la calidad de las uniones fabricadas.

El objetivo es maximizar la resistencia mecánica de las uniones, la cual está relacionada con la presencia o no de grietas. Se realizó un diseño factorial de experimentos para el caso de las partículas de SiC y otro diseño factorial para las fibras cortas de Carbono. En ambos casos se consideraron las siguientes variables de proceso:

- **FCcer:** Fracción de carga cerámica. Dependiendo del DoE realizado, para las partículas de **SiC** o para las fibras cortas de **C**.

Para el caso de las partículas de SiC fueron utilizadas fracciones en el aporte de entre un 15%vol. y 25%vol., debido a que el estudio de mojabilidad fijó como valor no aceptable el 30%vol. (Figura 88b y Figura 90), y el valor mínimo con el que se ha trabajado ha sido el de un 15%vol. No tendría sentido un porcentaje menor, pues al comparar el SiC con el C su inferior CTE obliga a que si se quieren mejorar sus resultados para aliviar tensiones tengan que estar en el mismo nivel de carga o superior. El máximo viene fijado por la literatura consultada para el estado del arte.

En el caso de las fibras de C se emplean los mismos porcentajes, 15%vol. y 25%vol., pero en este caso por distintas causas. El nivel mínimo está fijado por el valor máximo de resistencia conseguido en los ensayos previos de las uniones con aporte modificado con fibras de C. El máximo está fijado por 2 motivos. Por una parte la positiva reacción existente en las pruebas de mojabilidad realizadas asegura la unión con este porcentaje de 25%vol. de C. Por otra parte se ha elegido una fracción no muy alejada del mínimo para asegurar que el diseño de experimentos sea lo más preciso posible.

- **FCTi:** Fracción de carga metálica, partículas de Ti. Fueron utilizadas en el diseño de experimentos el 2,5%vol. como valor de nivel inferior de la variable y el 7,5%vol. como valor de nivel superior (fueron las más adecuadas en los estudios de mojabilidad).
- **T^a:** La variable de temperatura de braseado seleccionada con la intención de que la optimización del proceso de braseado resulte en una mayor calidad de la unión. Como valor inferior de la variable se elige la de la temperatura mínima de braseado, de 905°C. El valor del nivel superior de la variable es el de 935°C, que resulta una temperatura alta pero no excesiva para este tipo de soldaduras. Además se evitan temperaturas mayores para que la distancia entre ambos niveles sea de 30°C, evitando que con mayores diferencias la precisión del diseño de experimentos se vea perjudicada.

- **Tiempo:** La variable de tiempo de braseado seleccionada con la intención de que la optimización del proceso de braseado resulte en una mayor calidad de la unión. Como valor inferior de la variable se elige la del tiempo mínimo de braseado, de 5 min. El valor del nivel superior de la variable es el de 15 min, que evita una gran distancia entre ambos niveles para que la precisión del diseño de experimentos no se vea perjudicada.

Los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos experimentales se muestran en las Tabla 31 y Tabla 32, junto con las condiciones de proceso empleadas en cada caso.

Tabla 31: Resultados experimentales del DOE de las uniones braseadas entre el Ti6Al4V y el C/SiC con cargas de partículas de SiC+Ti en el aporte Ticusil. Se especifican orden, composiciones y parámetros del ciclo de braseado para cada unión.

Orden experimental	Variables de diseño				Respuesta Tensión a cortadura (MPa)		
	Part. SiC	Temperatura de braseado (°)	Tiempo de mantenimiento (min)	Cargas cerámicas en aporte (SiC, %)	Titanio (%)	Part. SiC	
						Media	Desv. estándar
SiC-1	920,0	10,0	20,0	5,0	0,93	0,67	
SiC-2	920,0	10,0	20,0	5,0	0,86	0,67	
SiC-3	935,0	15,0	15,0	2,5	0,22	0,23	
SiC-4	935,0	5,0	25,0	2,5	0,75	0,99	
SiC-5	935,0	5,0	15,0	7,5	0,30	0,08	
SiC-6	905,0	15,0	25,0	2,5	2,95	0,93	
SiC-7	905,0	5,0	15,0	2,5	0,50	0,2	
SiC-8	905,0	15,0	15,0	7,5	0,56	0,17	
SiC-9	920,0	10,0	20,0	5,0	1,05	0,67	
SiC-10	905,0	5,0	25,0	7,5	3,00	1,7	
SiC-11	935,0	15,0	25,0	7,5	0,99	0,45	

Tabla 32: Resultados experimentales del DOE de las uniones braseadas entre el Ti6Al4V y el C/SiC con cargas de partículas de C+Ti en el aporte Ticusil. Se especifican orden, composiciones y parámetros del ciclo de braseado para cada unión.

Orden experimental	Variables de diseño				Respuesta Tensión a cortadura (MPa)		
	Fibra corta C	Temperatura de braseado (°)	Tiempo de mantenimiento (min)	Cargas cerámicas en aporte (fibras de C, %)	Titanio (%)	Fibra corta C	
						Media	Desv. estándar
C-1	920,0	10,0	20,0	5,0	2,5	1,19	
C-2	920,0	10,0	20,0	5,0	2,55	1,19	
C-3	935,0	15,0	15,0	2,5	0,62	0,13	
C-4	935,0	5,0	25,0	2,5	0,37	0,25	
C-5	935,0	5,0	15,0	7,5	0,71	0,23	
C-6	905,0	15,0	25,0	2,5	1,65	1,47	
C-7	905,0	5,0	15,0	2,5	2,80	1,03	
C-8	905,0	15,0	15,0	7,5	3,57	3,04	
C-9	920,0	10,0	20,0	5,0	2,40	1,19	
C-10	905,0	5,0	25,0	7,5	3,07	0,29	
C-11	935,0	15,0	25,0	7,5	1,03	0,37	

Estos diseños son independientes y con resultados y conclusiones diferentes para ambos DOE. Cada valor incluido en esas tablas corresponde al valor medio de 3 probetas, fabricadas por separado, reproduciendo de este modo tres veces cada experiencia.

3.4.4.1 Análisis de los resultados estadísticos. Cargas de SiC+Ti en el aporte modificado.

La Tabla 31 muestra que existen 2 valores por encima de los demás: el SiC-6 y SiC-10.

Tabla 33: Análisis de Varianza para Resistencia

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:T^a	2,8048	1	2,8048	100,51	0,0021
B:t	0,00327713	1	0,00327713	0,12	0,7544
C:SiC	4,65519	1	4,65519	166,82	0,0010
D:FCTi	0,0230498	1	0,0230498	0,83	0,4304
AB	0,00269806	1	0,00269806	0,10	0,7762
AC	1,67209	1	1,67209	59,92	0,0045
AD	0,00522327	1	0,00522327	0,19	0,6945
Error total	0,0837188	3	0,0279063		
Total (corr.)	9,25004	10			

Para explicar el proceso de cálculo de las mejores condiciones para conseguir el resultado óptimo de resistencia, se realiza una tabla en la que se presentan tanto las variables principales como las variables cruzadas (en las que se tienen en cuenta la relación de dos de las variables entre sí). A cada uno de estos parámetros, tanto las variables conjuntas como las separadas, se les llama efectos.

La Tabla 33 "ANOVA" divide la variabilidad de la resistencia mecánica en partes separadas para cada uno de los efectos. Además, esta tabla prueba la significación estadística de cada efecto (hace la comparación de su cuadrado medio con una estimación del error experimental). En este caso, 3 efectos tienen un "valor -p", la medida de significación estadística, menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza mayor del 95,0%. Esto se traduce en que dichos efectos tienen una influencia significativa como variables sobre la resistencia mecánica de la unión.

El error estándar de la estimación indica que la desviación estándar de los residuos es 0,167052. El "valor-P" estadístico de Durbin-Watson (DW), que prueba los residuos para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos, es mayor que el 5,0%. Esto indica que no hay autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significación del 5,0%.

Son 3 los efectos que se pueden considerar como significativos después de este estudio: la concentración de carga cerámica (FCcer) y la T^a de braseado como variables independientes, y estas dos juntas como variables combinadas. Sin embargo, mientras que la carga cerámica actúa en favor de la resistencia, los otros dos efectos (T^a y T^a*FCcer) son variables actúan en contra, como se puede ver en los diagramas de Pareto de la Figura 92.

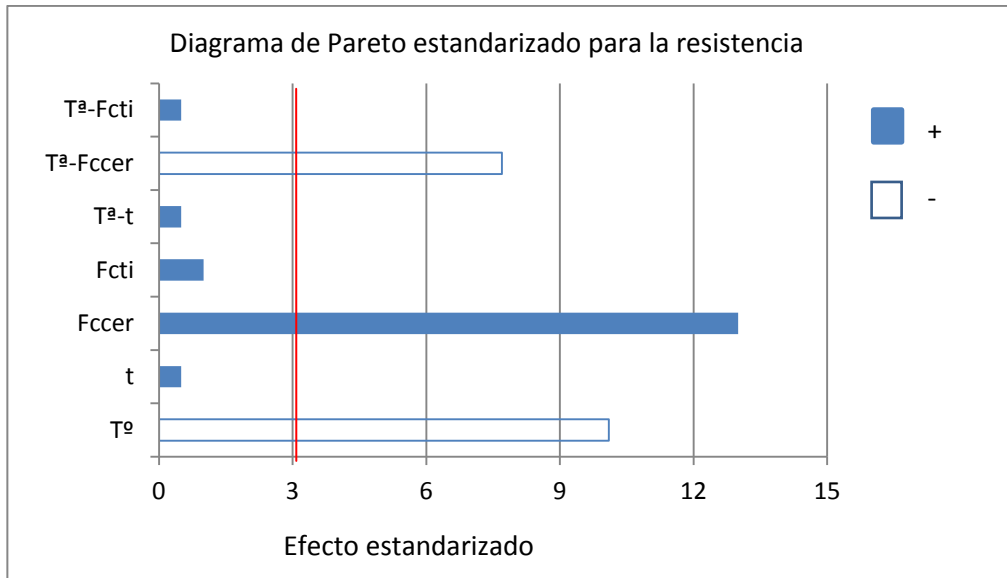


Figura 92: Diagrama de Pareto. Efecto de las diferentes variables del proceso y de las variables combinadas en la resistencia de las uniones con aporte modificado con partículas de SiC. La variable Fccer se corresponde con la fracción de partículas de SiC en el aporte.

El ajuste a un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre la resistencia y las dos variables independientes (T^a y $FCcer$) se realiza después de distintas iteraciones hasta que se consigue un "valor -p" que deduzca que es asimilable. Aunque son 3 las variables significativas, la que corresponde al $T^a \cdot FCcer$ no se utiliza en la ecuación de resistencia debido a que en la primera iteración para lograr la misma, el "valor -p" no fue asimilable. El procedimiento marca que se continúa buscando la ecuación disminuyendo variables en la ecuación hasta que la ecuación tenga un "-p" válido. Hay que tener en cuenta que esta ecuación sólo tiene validez entre los rangos que acotan el diseño de experimentos y que fuera de él no puede emplearse esta predicción. La ecuación del modelo ajustado es:

$$Resistencia = 34,3758 - 0,0394743 \cdot T^a + 0,152565 \cdot FCcer$$

Su valor de resistencia mecánica máxima dentro del rango de las variables estudiadas ($905^{\circ}\text{C} < T^a < 935^{\circ}\text{C}$ y $15 < FCcer < 25$) sería de 2,46MPa (en el caso experimental ha llegado a 2,97 MPa).

Experimentalmente se ha conseguido este valor máximo con las uniones con un aporte formado por un 25%vol. de partículas de SiC y 7,5%vol. Ti tras un ciclo térmico a 905°C durante 5 min. En cuanto a la ecuación desarrollada a través del DOE, se ha podido simplificar sin reducir su fiabilidad hasta contener únicamente la T^a y la $FCcer$ como variables. Por ello el valor máximo a través de esta ecuación simplificada se consigue con una unión a 905°C y un aporte con un 25%vol. de partículas de SiC, siempre y cuando las demás variables estén dentro de los rangos de diseño.

Para determinar si el modelo puede simplificarse más se acude al "valor -p" más alto de las variables independientes, siendo 0,0076 el que corresponde a la T^a . Puesto que este valor-P es menor que 0,05, ese término es estadísticamente significativo con un nivel de confianza mayor

del 95,0%. Por consiguiente, no hace falta eliminar ninguna variable más del diseño. A este resultado se ha llegado después de varias iteraciones descartando variables no significativas para la regresión.

Del estudio podemos interpretar varias cosas: si las uniones son íntegras el aumento de carga de SiC en el aporte conseguirá disminuir las tensiones residuales de la unión. La disminución de la temperatura puede tener 2 consecuencias positivas: por un lado limita la formación de fases intermetálicas frágiles, las cuales requieren una temperatura de braseado mayor, y por otro lado hace que ciertas reacciones producidas durante el braseado sean menos agresivas. Así, una temperatura menor puede evitar que las reacciones con las partículas de SiC sean excesivas, por lo cual el Titanio conseguirá reaccionar con el SiC del composite, logrando por un lado una buena reacción y por otro el mantenimiento de la composición original de las partículas de SiC. También cabe destacar que la combinación del efecto del aumento de la temperatura y de la carga cerámica es negativa. Ello puede deberse a que a mayor cantidad de partículas de SiC existe menos Ti disponible para reaccionar con el sustrato. Si esta reacción no se consigue completar de una manera adecuada, es un claro factor para que la resistencia de la unión disminuya.

También es significativa la poca influencia de las variables de tiempo de braseado y fracción de carga de Titanio. La no dependencia de la resistencia mecánica con el porcentaje de Titanio puede ser atribuible a que no se ha alcanzado el CTE adecuado en el aporte modificado, por lo cual sea cual sea la el grado de reacción entre el aporte y el sustrato de C/SiC, las grietas siguen produciéndose en el lado del C/SiC.

Por otro lado, puede que la proporción del Ti afecte las capacidades de la unión con un valor que esté fuera del rango estudiado. Los estudios previos al DOE indican que un valor de FTi inferior a los estudiados (2,5%vol.) dificulta incluso el mojado del aporte y la unión de los materiales. De igual manera, que el tiempo no tenga importancia sería una señal de que ciertas reacciones favorecedoras para la unión no son cuestión de tiempo sino de Tª.

Análisis microestructural de los resultados del DoE

En la Figura 93 se encuentran las distintas secciones transversales provenientes de las probetas de unión realizadas según el DoE. Se pueden extraer diversas consideraciones: la adición de cantidades considerables de carga (en el nivel alto, de 25%vol. de carga de SiC en el aporte) conlleva una inclusión de defectos (huecos, grietas, clústeres de carga, falta de una reacción completa en la intercara), incluso en las ocasiones en las que se obtiene un buen resultado mecánico (como en el de la Figura 93a). Si bien en ningún caso se consiguen microestructuras libres de defectos, en este último caso existe una menor cantidad de los mismos si lo comparamos con otras uniones de alto nivel de carga cerámica.

En el extremo opuesto, podemos ver la microestructura mostrada en las Figura 93 b, con una microestructura íntegra pero con uniones con grietas de grandes dimensiones que derivan en malos resultados mecánicos.

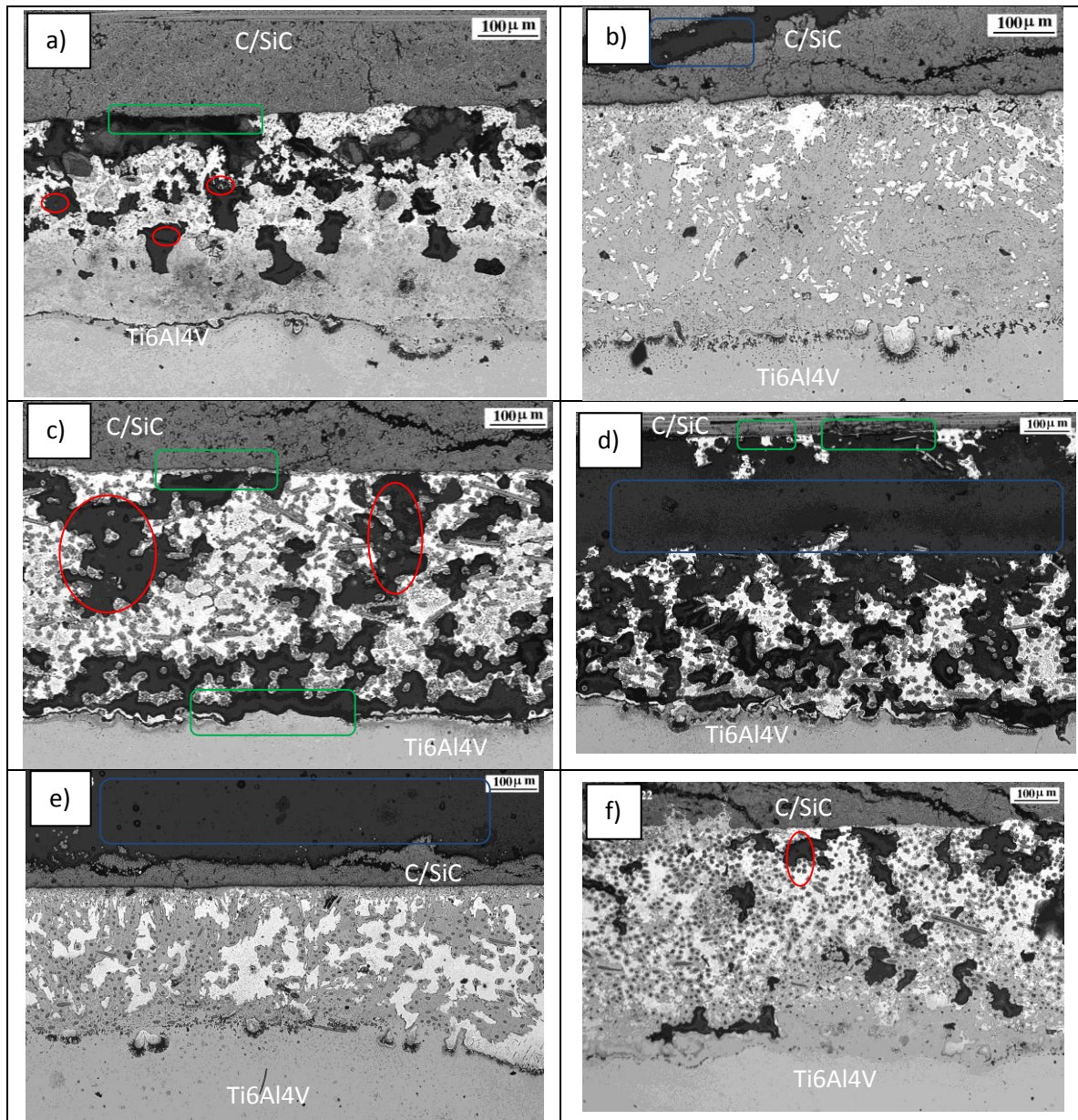


Figura 93: Secciones de uniones braseadas entre C/SiC y Ti-6Al4V con el aporte Ticusil modificado con diferentes porcentajes de SiC y Ti: a) 25%vol.SiC-2,5%vol.Ti-905°C-15min b) 15%vol.SiC-2,5%vol.Ti-935°C-15min c) 25%vol.C-7,5%vol.Ti-905°C-5min d) 25%vol.C-2,5%vol.Ti-935°C-5min e) 15%vol.C-2,5%vol.Ti-905°C-5min y f) 25%vol.FC inverso. Se han codificado los distintos defectos presentes en distintos colores: los círculos rojos enmarcan huecos, la falta de reacción en las intercaras se ha reseñado en rectángulos verdes y las grietas en azul.

Análisis de la fractura de las uniones del DoE

El modo de rotura de las uniones da más información sobre el grado de reacción entre el aporte y los sustratos, así como cuál de las intercaras es más débil. Las fracturas obtenidas en las probetas ensayadas son muy similares a las fracturas de los ensayos mecánicos de apartados anteriores realizados con las probetas cuyos aportes tenían similar porcentaje de carga, pero no contenían cargas adicionales de Ti. Dado que no se realizaron ensayos para bajos porcentajes de carga, solo se pueden comparar los resultados correspondientes a las cargas antes catalogadas como de nivel medio y alto. Así, para valores de 15%vol. de carga se consiguen fracturas mixtas,

es decir, que parte de la fractura se encuentra en el lado del aporte, y otra parte de la fractura se encuentra en el lado del C/SiC. Además, estas fracturas delatan un área de unión menor que la del área de aplicación del aporte, es decir, que existe una parte importante del aporte que no ha llegado a reaccionar con el sustrato de C/SiC, ya que el aporte se ha quedado adherido a la pieza de Ti6Al4V. Para cargas de un 25%vol., las fracturas únicamente se dan por el lado del aporte debido a la debilidad de las interfases de unión, los huecos y la falta de reacción con el sustrato.

Conclusión

A través del DoE se han conseguido identificar las composiciones mecánicamente óptimas del aporte modificado con partículas de SiC y de Ti. En este proceso se han conseguido resistencias mayores que las conseguidas con el aporte en solitario e incluso mayores que con el aporte modificado con cargas de C (sin Ti). Sin embargo, el exceso de carga puede acarrear una disminución del área efectiva, muy perjudicial para la resistencia, y las microestructuras conseguidas son de baja calidad.

3.4.4.2 Análisis de los resultados estadísticos. Cargas de C+Ti en el aporte modificado

Los resultados se presentan en la Tabla 32. La dispersión de los valores de resistencia medidos es inferior a los determinados con el SiC. A primera vista también se puede concluir que existen 2 valores por encima de los demás: el C-8 y C-10.

Tabla 34: Análisis de Varianza para Resistencia

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:T ^a	13,3981	1	13,3981	56,04	0,0049
B:t	0,445096	1	0,445096	1,86	0,2658
C:Fccer	1,58687	1	1,58687	6,64	0,0820
D:FCTi	3,02211	1	3,02211	12,64	0,0379
AB	0,0697511	1	0,0697511	0,29	0,6266
AC	1,71403	1	1,71403	7,17	0,0752
AD	1,45949	1	1,45949	6,10	0,0900
Error total	0,717292	3	0,239097		
Total (corr.)	22,4127	10			

Se realiza un análisis estadístico similar al realizado en el caso anterior con partículas de SiC. En este caso, 2 efectos tienen un "valor -p" menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza mayor del 95,0%.

El error estándar de la estimación es 0,488976. El error medio absoluto (MAE) es 0,227455. Puesto que el "valor-P" es mayor que 5,0%, no hay indicación de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5,0%.

Son dos los efectos que se pueden considerar como significativos después de realizar este estudio: la concentración de carga de Ti y la T^a. Sin embargo, este último factor hace disminuir la

resistencia de la unión. La carga de Ti favorece la resistencia, pero su influencia, aunque significativa, es mucho menor que la de la temperatura, tal como se puede observar en la Figura 94.

En este caso, estamos en los límites del valor óptimo de la temperatura. Esto es así debido a que la temperatura mínima de braseado es la mínima posible en este estudio (905°C), y no se puede trabajar por debajo de ella si se quiere conseguir la adecuada fusión del Ticusil para la unión.

Las otras dos variables, que se consideran insignificantes, tienen una influencia inferior a la de las cargas de Titanio, y no llegan a alcanzar el valor fijado para tomarlas como significantes. Sobre todo es destacable la influencia negativa de las cargas de fibras cortas de C, algo que se puede entender por la abultada presencia de defectos con estas elevadas concentraciones de cargas. La diferencia entre el efecto positivo que producen las cargas de Ti y la obstaculización que representan las de C puede deberse al carácter activo del Ti, con lo que se convierte en un factor beneficioso para la consecución de una buena reacción en la intercara entre el aporte y el sustrato del C/SiC. Por último, el tiempo es un factor beneficioso, pero no reseñable.

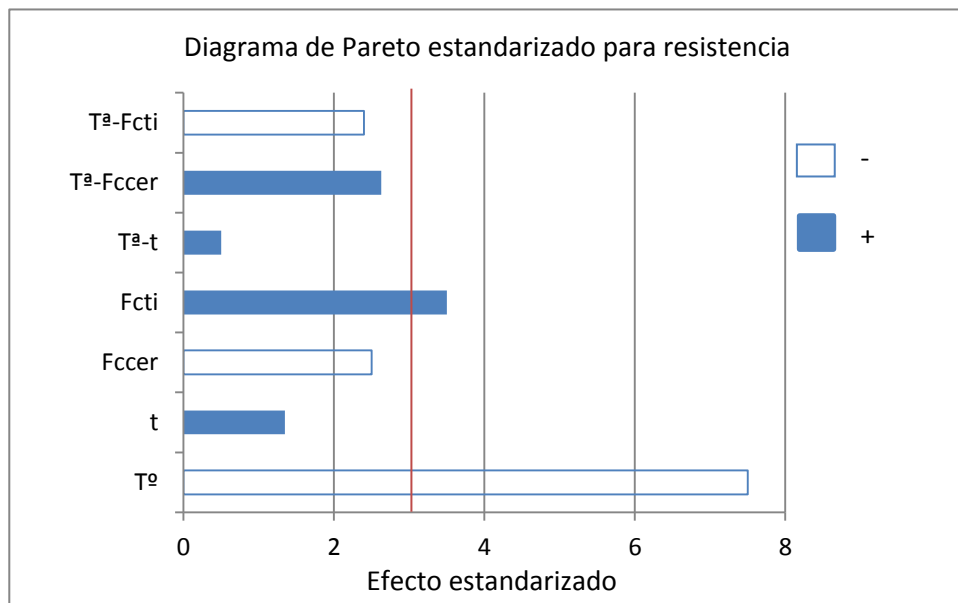


Figura 94: Diagrama de Pareto. Efecto de las diferentes variables del proceso y de las variables combinadas en la resistencia de las uniones con aporte modificado con fibras cortas de C. La variable Fccer se corresponde con la fracción de fibras de C en el aporte.

El ajuste a un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre la resistencia y las 2 variables independientes (T^a y $FCTi$) se realiza después de distintas iteraciones hasta que se consigue un "valor-P" que se deduzca que es asimilable. En este caso sin embargo no se ha podido conseguir este valor con las variables elegidas y ha habido que hacer una posterior iteración. La ecuación del modelo ajustado con las dos variables significativas es:

$$Resistencia = 80,2768 + 0,24585 * FCTi - 0,086275 * T^a$$

Para determinar si el modelo puede simplificarse, se observa que el "valor -p" más alto de las variables independientes es 0,0794, que corresponde a FCTi. Puesto que el valor-P es mayor o igual que 0,05, ese término no es estadísticamente significativo con un nivel de confianza del 95,0% ó mayor. Consecuentemente, debería considerarse eliminar FCTi del modelo.

Una vez realizado este segundo paso conseguimos una ecuación de una sola variable que sí consigue una confianza mayor del 95%.

$$\text{Resistencia} = 81,506 - 0,086275 * T^a$$

Esta ecuación solo se puede tener en cuenta entre los rangos que acotan el diseño de experimentos y fuera de él no tiene validez. Su valor de resistencia mecánica máxima dentro del rango de la variable ($905^{\circ}\text{C} < T^a < 935^{\circ}\text{C}$) estudiado sería de 3,42MPa (en el caso experimental ha llegado a 3,57 MPa).

Experimentalmente se ha conseguido este valor máximo con las uniones con un aporte formado por un 15%vol. de fibras cortas de C y 7,5%vol. Ti tras un ciclo térmico a 905°C durante 15 min. En cuanto a la ecuación desarrollada a través del DOE, se ha podido simplificar sin reducir su fiabilidad hasta contener únicamente la T^a como variable. Por ello el valor máximo a través de esta ecuación simplificada se consigue con una unión a 905°C , siempre y cuando las demás variables estén dentro de los rangos estudiados.

La explicación a las causas de una relación tan significativa de la T^a en el resultado se puede hallar en la ausencia de reacciones perjudiciales para la unión a baja T^a . A su vez, tenemos que la carga de Ti favorece la unión. En este caso puede ser por dos motivos. No podemos olvidar que el CTE del Titanio es menor que el del Ticusil, y que su inclusión también ayuda a reducir el CTE del conjunto. Por ello aunque exista alguna reacción no deseable, y teniendo en cuenta que el principal elemento que reacciona es el Titanio, esta mejoría se puede identificar con el aumento de la resistencia mecánica (y por consiguiente de la disminución de las tensiones residuales).

Análisis microestructural de los resultados del DoE

En la Figura 93 se encuentran las distintas secciones transversales provenientes de las probetas de unión realizadas según el DoE. Se pueden extraer diversas consideraciones: la adición de cantidades considerables de carga (en el nivel alto, de 25%vol. de carga de C en el aporte) conlleva una inclusión de defectos (huecos, grietas, clústeres de carga o falta de una reacción completa en la intercara, como en el de la Figura 93c y d). Estas grietas se encuentran tanto en la zona del sustrato C/SiC como incluso en la capa intermedia del aporte.

Es interesante ver la microestructura mostrada en las Figura 93e, con unas microestructura íntegra pero con uniones con grietas de grandes dimensiones en el sustrato C/SiC, aunque en este caso ha derivado en los mejores resultados mecánicos.

Análisis de la fractura de las uniones del DoE

Las fracturas obtenidas en las probetas ensayadas son en este caso muy similares a las fracturas de los ensayos mecánicos realizados con las probetas de anteriores apartados cuyos aportes

tenían similar porcentaje de fibras, pero no contenían cargas adicionales de Ti. Para valores de 15%vol. de carga se consiguen fracturas mixtas, es decir, que parte de la fractura se encuentra en el lado del aporte, y otra parte de la fractura se encuentra en el lado del C/SiC. Para cargas de un 25%vol. de fibras cortas de C, las fracturas con bajo contenido de Titanio únicamente se dan por el lado del aporte. La adición del Ti en el aporte presenta un efecto muy claro en el modo de fractura ya que (tal como se ve en la Figura 95b) las probetas con alto nivel de carga y de Titanio presentan una rotura mixta, con una área de fractura que incluye parcialmente al sustrato del C/SiC. Esto es debido al aumento de la reacción por parte del aporte, con el consiguiente aumento de las reacciones en la intercara de unión, y por tanto con una unión más coherente entre aporte y sustrato.

La Figura 95 muestra la comparación entre las fracturas de uniones con aportes modificados por un 25%vol. de cargas de SiC (izda.) y de fibras cortas de Carbono (dcha.), conteniendo en ambos casos un 7,5%vol. de Titanio. Se puede observar la fractura mixta en el caso de las fibras cortas de Carbono (Figura 95 b), evidenciando una buena unión entre sustrato y aporte, que implica la formación de compuestos en los que participa el Titanio en la intercara entre ambos. El impacto de la más ávida reacción del Ti con las partículas de SiC significa un menor excedente de Titanio para producir dichos compuestos en la intercara, que conduzcan a una unión cohesiva y coherente.

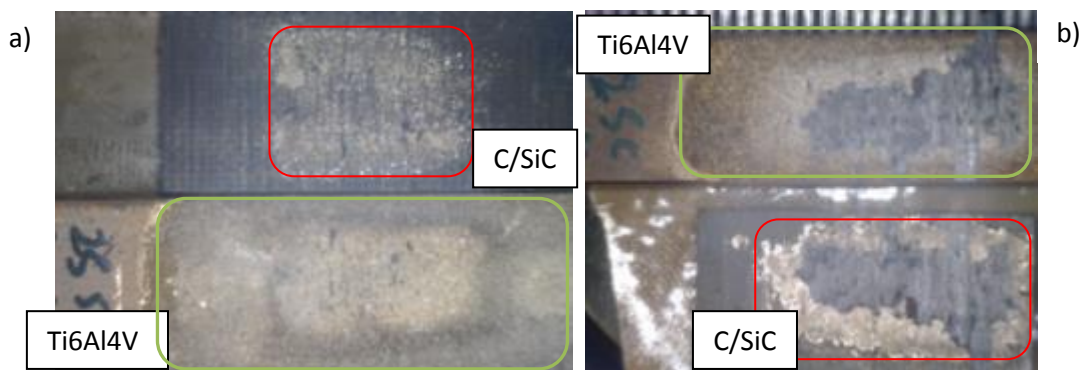


Figura 95: Roturas de una unión producida a 905°C durante 5 min con un aporte conteniendo un 7,5%vol. de Ti y un 25%vol. de SiC (a) y Fibras cortas de C (b). En rojo se marca el área en el que se ha producido la reacción entre el aporte modificado y el C/SiC. En verde se identifica la zona en la que se encuentra el aporte modificado sobre el sustrato de Ti6Al4V.

Cabe destacar que en esta ocasión sucede de nuevo que, en las uniones con aporte con un porcentaje elevado de adiciones, se observa una disminución del área efectiva de unión tras el ciclo de braseado respecto al área total de aporte aplicado. Esta disminución del área efectiva de unión tiene consecuencias negativas en la resistencia potencial de la unión.

La razón por la que se da este efecto es la falta de reacción derivada de la gran cantidad de carga presente en el aporte, que evita que quede excedente suficiente del metal activo (Ti) para crear las reacciones necesarias con el C/SiC. En las imágenes se ve cómo el aporte se queda adherido a la parte del Ti6Al4V.

Cuando existe reacción, esta se produce en el centro del área de unión (Figura 95b). La falta de fluidez del aporte por su gran cantidad de carga, puede conducir a que el aporte no pueda

alcanzar todos los puntos del área de unión de una manera tan directa como lo hace en los puntos centrales de este área.

Conclusión

A través del DoE se han conseguido identificar las composiciones mecánicamente óptimas del aporte modificado con fibras cortas de C y partículas de Ti. En este proceso se han conseguido resistencias mayores que las conseguidas con el aporte en solitario e incluso mayores que con el aporte modificado con cargas de C (sin Ti) y de SiC+Ti. Sin embargo, el exceso de carga puede acarrear una disminución del área efectiva, muy perjudicial para la resistencia.

Para corregir esta disminución del área de unión se debe tener en cuenta esta reducción del área efectiva y para cada composición particular de aporte modificado se necesita aumentar el área de contacto. Aplicando un factor de corrección para el área en el que se aplica el aporte, se puede compensar la pérdida de área de unión tras el ciclo de braseado.

3.4.5 Estudio del efecto del posicionamiento de las piezas durante el proceso

Para discernir qué efecto podría tener la gravedad en la distribución del refuerzo en la intercara durante la parte en que hay fase líquida, se procede a la variación de la posición de cada elemento de la unión (invirtiéndolos). Se evalúan las uniones seleccionadas que se pueden ver en la Tabla 35. La causa y diseño de este estudio se explica en el apartado correspondiente al estudio experimental. Además del resultado mecánico, se analizan las microestructuras de las secciones transversales de estas uniones que son repetidas (se han realizado las mismas uniones anteriormente en previos pasos de este trabajo) con la única variación durante la fabricación de la posición de las piezas.

Tabla 35: Pruebas adicionales en las uniones fabricadas con el posicionamiento inverso de los materiales, el C/SiC en la parte inferior y el Ti6Al4V en la superior.

Orden experimental	Variables de diseño				Respuesta: Tensión a cortadura (MPa)
	Temperatura de braseado (°)	Tiempo de mantenimiento (min)	Cargas cerámicas en aporte (SiC/ fibras de C, %)	Titanio (%)	
C-12	905	5,0	25,0	2,5	2,42
SiC-13	905	15,0	25,0	2,5	2,54
C-14	935	15,0	25,0 (Fibras de C)	0	1,33
C-15	935	15,0	25,0 (Partículas de C)	0	1,13

Mecánicamente se aprecia una mejora de la resistencia de las uniones fabricadas, que pasan de 1 MPa y 0,6 MPa para los casos de 25% de Fibras cortas de C y partículas de C-sin Ti- en el anterior posicionamiento, a 1,3 MPa y 1,13 MPa respectivamente con la disposición actual. La mejora conseguida llega hasta un 30% de la resistencia mecánica. Las otras dos probetas

fabricadas en este estudio no muestran mejores propiedades mecánicas, sino que los niveles fueron similares.

En el caso de las adiciones de cargas de C, se consigue una mejoría de la microestructura y resistencia mecánica de las uniones a altas concentraciones de carga. Este porcentaje, 25%vol. de C, es mayor que el que conseguía los mejores resultados mecánicos y microestructurales con un posicionamiento "normal" (15%vol. de C). Sin embargo el 25%vol. de C fabricado de manera "inversa" no sobrepasa el máximo de resistencia mecánica logrado con un 15%vol. de C en anteriores ensayos mediante una posición "normal" (1,7 MPa). Es decir, que aunque se consiguen mejoras en el rendimiento mecánico de la unión a altas cargas, son insuficientes para que un mayor porcentaje de carga en el aporte resulte mejor desde un punto de vista mecánico de la unión. Esto sucede porque esta solución de posicionamiento "inverso" solo ayuda con las uniones cuyas interfases están llenas de defectos. Tienen efecto sobre las de 25%vol., pero no sobre las de 15%vol. que con el posicionamiento "normal" ya conseguían una microestructura de la unión sin defectos y buenas características mecánicas. El cambio de posición con las uniones con composiciones óptimas anteriores (logradas mediante el 15%C vol. de C) no tiene sentido al no tener como problema los defectos como huecos encontrados en la interfase, por lo que no tienen margen de mejora por este sistema.

La observación de las microestructuras (Figura 93f) muestra que aunque se iguale la aparición de los defectos en ambos extremos de la interfase de unión (huecos y falta de reacción en la intercara), sigue habiendo una reacción más continua, sin huecos, en la intercara entre la fase intermedia y la pieza de Ti6Al4V.

También se verifica el efecto del cambio de posicionamiento con las probetas de unión del DoE, en el que se incluían partículas de SiC y de Ti. En estos casos la desaparición del número de huecos en las piezas invertidas no deriva en mejores propiedades mecánicas, sino que los niveles fueron parecidos, tanto con cargas de C como de SiC.

Esta solución solo ayuda con las uniones cuyas interfases están llenas de defectos (no las de un 15%vol. de C del anterior estudio), puesto que no tiene efecto alguno en las uniones cuyas interfases de unión tienen una microestructura homogénea y libre de defectos, al ya estar cumplido el objetivo de este cambio de posición y no tener margen de mejora a este respecto.

Sin embargo, los resultados han demostrado que en los casos de una concentración alta de carga se verifica la hipótesis planteada en el capítulo 3.2, constatando que un cambio en el posicionamiento ayuda, a través del empuje de la gravedad, a que el aporte tenga más facilidades para llegar a la parte que más dificultades de reaccionar tiene, la del C/SiC.

Por ello, es un punto a tener en cuenta que a partir de un valor de alrededor de 20% de cargas cerámicas, la posición inversa (con el C/SiC en la parte inferior) obtiene mejores resultados, y que hasta ese valor de carga los resultados no presentan variación apreciable.

3.5 Conclusiones

Se ha estudiado la adición de cargas cerámicas en el aporte Ticusil, para reducir las tensiones residuales propias del proceso de unión braseada entre el Ti6Al4V y el C/SiC, las cuales conducen al fallo de la unión por fracturas que se inician en grietas en el sustrato C/SiC, iniciadas por tensiones térmicas debidas la diferencia de CTE entre el sustrato y el aporte de soldadura empleado. Los resultados del estudio conducen a las siguientes apreciaciones y conclusiones.

- Se ha estudiado la modificación de los aportes Ticusil con diversos tipos y porcentajes de cargas cerámicas, las cuales incluyen partículas y fibras de Carbono y partículas de SiC.
- El estudio realizado con las diversas cargas de Carbono muestra que las más recomendables consisten en fibras cortas, siendo así mismo viable el realizar uniones con partículas. Se desecha el uso de fibras largas y de nanofibras. Las razones para realizar estas recomendaciones son la dificultad para una mezcla homogénea en los dos formatos de C desechados.
- El método de mezcla de las cargas de C con el aporte Ticusil consiste en una etapa de mezcla en una túbula de dos ejes durante 2 h, en un envase de poliuretano que incluye una bolas de alúmina para mejorar el mezclado, estando las cantidades de carga de estos refuerzos dentro de los límites de percolación del aporte.
- Entre las fibras y las partículas la selección se hace por motivos de resistencia mecánica de la unión fabricada con aporte modificado con estos. Concretamente se utilizan ensayos a cortadura para esta caracterización. Así mismo, se han tenido en cuenta las características microestructurales de las uniones evitando posibles riesgos en su integridad.
- Mediante el estudio microestructural de probetas se determina que el límite de percolación del aporte Ticusil con las fibras cortas de Carbono y con las partículas de Carbono estudiadas es del 30% vol.
- Las uniones realizadas con Ticusil modificado con cargas de Carbono, tanto en fibras cortas como en partículas, obtienen su valor máximo de resistencia a cortadura con una adición de un 15%vol. de C. Concretamente se logra una resistencia a cortadura un 70-60% (partículas de C 1,6MPa y fibras cortas de C 1,65 MPa) mayor que la de la unión sin cargas. Sin embargo, estas uniones no consiguen erradicar las grietas que provocan en el sustrato de C/SiC.
- Los aportes modificados con fibras de Carbono producen uniones con una resistencia ligeramente mayor y una menor tendencia a la aglomeración de las cargas que los

modificados con partículas. Por ello, es recomendable emplear fibras cortas de Carbono en lugar de partículas de Carbono.

- Se verifica con ensayos dilatométricos que la adición de cargas de Carbono reduce el CTE del aporte. Se infiere de ello, que de este modo se disminuyen las tensiones residuales propias de la unión. Existen diferencias entre el CTE experimentalmente determinado y el calculado de acuerdo a la literatura, que se consideran debidas a la heterogeneidad natural del proceso artesanal seguido en la fabricación de las probetas, así como a la distribución de las fibras cortas en la probeta. Ésta distribución es aleatoria en el plano, pero tiende a la estratificación en planos horizontales (denominado ramdon-planar en inglés). Concretamente, con un 20%vol. de fibras de C, el CTE de las probetas es un 16% menor de lo que debiera ser teóricamente. EL CTE de los nuevos materiales de aportación fabricados con la adición de cargas ha sido medido, y mientras el Ticusil original cuenta con un coeficiente de $18,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, el aporte modificado con 10%vol., 15%vol. y 20%vol. de fibras cortas de Carbono presenta coeficientes de dilatación térmica de $15,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $14,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y $12,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ respectivamente. El aporte modificado con partículas de Carbono en un 10%vol., 15%vol. y 20%vol. presenta CTE de $17,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $15,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y $14,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ respectivamente,
- El formato de fibras cortas disminuye más rápidamente el CTE del aporte debido la dirección de estas: dentro del aporte están alineadas indistintamente por lo que consiguen una mayor disminución que la que generaría una alineación uniforme de las fibras perpendicularmente a la dirección del ensayo dilatométrico.
- Entre los diversos tipos de cargas analizados en el presente trabajo, la utilización de fibras cortas de Carbono adicionadas a Ticusil ha producido los mejores resultados, tras los estudios mecánicos (máxima resistencia de la unión, un aumento 10% mayor que con las partículas) y microestructurales (sin defectos en la interfase del aporte hasta un 15%vol de C, y sin tendencia a la formación de clústeres) de las uniones, y dilatométricos de los propios aportes (con un CTE un 11% menor en el caso de las fibras que en el de las partículas con un 20%vol. de C).
- Se ha estudiado el uso de cargas cerámicas de SiC para modificar el aporte Ticusil. Se selecciona el de las partículas por sus propiedades adecuadas y funcionalidad, que además al ser de un tamaño pequeño ($<1\mu\text{m}$) dan propiedades beneficiosas a la matriz del aporte. Otros tipos como los Whiskers o fibras han sido desechados por precauciones sanitarias o por la difícil disponibilidad.
- Las cargas de partículas de SiC mezcladas con Ticusil no consiguen por si solas un mojado aceptable, y a partir de un 15%vol. de refuerzo ni siquiera se produce la reacción entre aporte y sustrato cerámico.
- La inclusión de Titanio ayuda a que se pueda incorporar un mayor porcentaje de carga de carbono y a que las uniones sean mecánicamente más resistentes, en el C y a asegurar el buen mojado y viabilidad de la unión en el caso de las cargas de SiC. Gracias

a su carácter de metal activo asegura las reacciones con el C/SiC necesarias para la consecución de la unión.

- Se estudiaron de manera separada los procesos de optimización del aporte Ticusil con cargas de Carbono y del mismo aporte con cargas de SiC, incluyendo en cada uno adiciones de Ti. La optimización de los procesos se llevó a cabo mediante un diseño factorial de experimentos de dos niveles, y con cuatro variables a estudiar. Este expuso que aunque en los resultados mecánicos de las uniones aumentaron significativamente con la adición de Ti, más de un 100% comparado con el solo uso de C como carga, no se pudieron erradicar las grietas, huecos y demás defectos de las uniones C/SiC-Ti6Al4V.
- En las uniones con fibras cortas de C, la T^a es la variable que más importantemente determina la resistencia mecánica de la unión (dentro del rango de 15%-25%vol. de carga estudiado). La máxima resistencia de la unión se obtiene con una T^a de procesado baja, de 905°C, alcanzando los 3,42 MPa.
- En cuanto a la utilización de las partículas de SiC en el aporte, la fracción de SiC en el aporte es la variable que más importantemente determina la resistencia mecánica de la unión (dentro del rango de 15%-25%vol. de carga estudiado), aunque también interviene de forma significativa la temperatura de braseado, en este caso aumentando la resistencia de la unión con su disminución. La máxima resistencia de la unión se obtiene con una fracción de SiC en el aporte alta, de un 25%vol., y con una T^a de procesado baja, de 905°C, alcanzando los 3 MPa.
- Estas probetas con el aporte modificado presentan una reducción del área efectiva de unión debido a la falta de reacción del aporte modificado con el sustrato de C/SiC. En lugar de reaccionar en toda el área sobre la que se ha aplicado el aporte, esta acaba siendo menor, lo que reduce en la práctica su resistencia.

Deberán desarrollarse en el futuro nuevas vías para poder producir una reacción en toda la superficie al utilizar aportes con cargas cerámicas.

- Se verifica que la posición de las piezas durante la fabricación influye en la unión obtenida cuando el porcentaje de fibras en el aporte es elevado (25%vol.). El posicionamiento inverso (la pieza de SiC colocada en la posición inferior), favorece a la unión gracias al efecto de la gravedad en la reacción entre el aporte y la cerámica. Aunque existe mejora, no es suficiente como para poder fabricar microestructuras libres de defectos cuando las cargas del aporte alcanzan valores altos.
- En conclusión, las condiciones óptimas propuestas por este método de la unión entre el Ti6Al4V y el C/SiC son las de un %vol. de fibras de C y un 7,5%vol. de partículas adicionales de Ti en el aporte, durante 5 minutos a 905°C. Sin embargo, aunque los resultados mecánicos de esta unión son óptimos, las microestructuras encontradas sumadas a la disminución del área efectiva de unión, hacen que estos defectos no hagan del método el más óptimo.

4. Desarrollo del método de unión mediante modificaciones superficiales en el CMC

4.1 Introducción

Tal y como se indica en el capítulo 2, el principal problema de la unión de materiales de diferente naturaleza radica en la diferencia del coeficiente de expansión térmica lineal. A lo largo del capítulo 3 se ha estudiado y analizado cómo el efecto de la modificación del aporte mediante la adición de cargas presenta mejoras limitadas debido a la presencia de defectos en la unión con los porcentajes de carga necesarios para eliminar las tensiones residuales. Para incrementar las prestaciones de las uniones de C/SiC-Ti6Al4V, en el presente capítulo se desarrolla la vía de la modificación superficial del material base. Las tensiones críticas se acumulan en la parte cerámica, ya que es la parte por la que se producen las fracturas al realizar los ensayos a cortadura en la caracterización de la resistencia de la unión. En todos los ensayos a cortadura realizados en las uniones entre el Ti6Al4V con el C/SiC mediante el Ticusil como aporte, las fracturas se localizan entre la segunda y la tercera capas del CMC, próximas a la intercara de unión. Un modo posible de aliviar estas tensiones podría ser la modificación de la configuración de la unión. De este modo, se realizan perforaciones sobre el material compuesto, optimizando el proceso de mecanizado, la distribución y dimensiones de las perforaciones en base a los valores de resistencia mecánica obtenida. Esta caracterización mecánica realizada mediante ensayos a cortadura se llevará a cabo tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura.

4.2 Estado del arte sobre uniones mediante modificaciones superficiales

En este apartado se presenta el estado del arte relacionado con la modificación de las superficies de materiales base en uniones braseadas, y se tratarán tanto los métodos de mecanizado de perforaciones en materiales CMC, como el uso de patrones de perforación en las uniones braseadas metal-cerámica para la optimización de las propiedades de estas.

Además de la modificación del aporte de braseado, la realización de modificaciones superficiales en la cerámica intentando crear una mayor rugosidad o anclaje del material de aportación para su posterior braseado se plantea como una vía para incrementar la resistencia de la unión.

Los estudios que se referenciarán son limitados y solo suponen un acercamiento a este tipo de soluciones. Estos estudios se centran en los sustratos en vez de en el aporte. En el tipo de uniones CMC-metal que estudiamos en nuestro trabajo la fractura se suele dar por la pieza del composite cerámico, el más frágil y susceptible de ser el causante de la fractura, por lo que para

que aumente la resistencia de la unión es necesario mejorar la resistencia de la intercara de unión con la parte cerámica y con ello también la resistencia de la unión en su conjunto.

Para la modificación superficial del sustrato el método de mecanizado de un CMC más utilizado es el rotatorio ultrasónico de relativo bajo coste, porque permite obtener un buen acabado y presenta la posibilidad de usar parte de la maquinaria del mecanizado tradicional. De hecho se trata de un proceso en el que se ejerce un mecanizado convencional con la inclusión de vibraciones para evitar los defectos que puede causar el método tradicional (163). También se ha estudiado la posibilidad de usar el taladro tradicional como método para perforar este tipo de materiales avanzados (164).

Tanto en el proceso por ultrasonidos como en el tradicional taladrado (y en otros tipos, como el hilo de diamante (165)), el uso del diamante es la opción más recurrida, al ser el material de mayor dureza. Se suele requerir un ratio de 5:1 de dureza entre la herramienta de mecanizado y la pieza a mecanizar. Sin embargo en el caso del C/SiC (microdureza de 25-30GPa), la herramienta de diamante (microdureza de 100GPa) presenta una relación de dureza 4:1 (166).

El método tradicional de taladro con herramienta de diamante cuenta con las ventajas de requerir unos medios económicos y demuestra una buena eficiencia. Tiene limitaciones como el calentamiento local que conduce a una menor vida útil que otras herramientas o el límite dimensional de los agujeros realizables.

Aun siendo el taladrado el método tradicional, existe una limitada literatura en la que se estudian las perforaciones sobre cerámicas avanzadas en general y CMCs en particular. Sobre cerámicas como el SiC y la Al_2O_3 se han efectuado estudios describiendo las características del proceso (167) (168) (169).

Uno de los principales problemas reside en la herramienta a emplear para la realización de los taladros. Las herramientas de diamante disponibles en el mercado tienen diferentes características a la hora de mecanizar por lo que es importante adecuar el tipo de herramienta al propósito de su función.

En los estudios que se analizarán a continuación las uniones se han realizado con diferentes materiales base, tanto tenaces como frágiles, aunque el C/SiC tiene unas propiedades particulares que afectan a su mecanizado. El SiC que compone la matriz del composite, además de frágil, tiene un bajo CTE y una alta conductividad. La baja densidad y movilidad de las dislocaciones deriva en la gran dureza del SiC.

La naturaleza del C/SiC de gran dureza y fragilidad, hace que su mecanizado sea un desafío. Se han realizado este tipo de mecanizados tanto con chorro de agua (170), como con mecanizado ultrasónico (171), por descarga eléctrica (172), e incluso, en otros tipos de CMC de parecidas características se ha llegado a probar con un pulso de láser Nd-Y AG (173) (174) o con un láser de CO₂ (175). Mientras que el chorro de agua produce la delaminación en este tipo de materiales, los láseres producen tensiones térmicas en la zona afectadas térmicamente de la pieza mecanizada.

4.2.1 Perforaciones

Acerca de las uniones braseadas con modificaciones en el material base se han desarrollado diferentes diseños de perforaciones en los composites cerámicos con el fin de que la intercara entre el CMC y el aporte no resulte tan débil. Estos diseños consisten en distintos patrones de perforaciones puntuales.

Los primeros estudios (176) (177) que realizaron modificaciones superficiales de los materiales base en este tipo de uniones no obtuvieron una mejoría significativa de la resistencia.

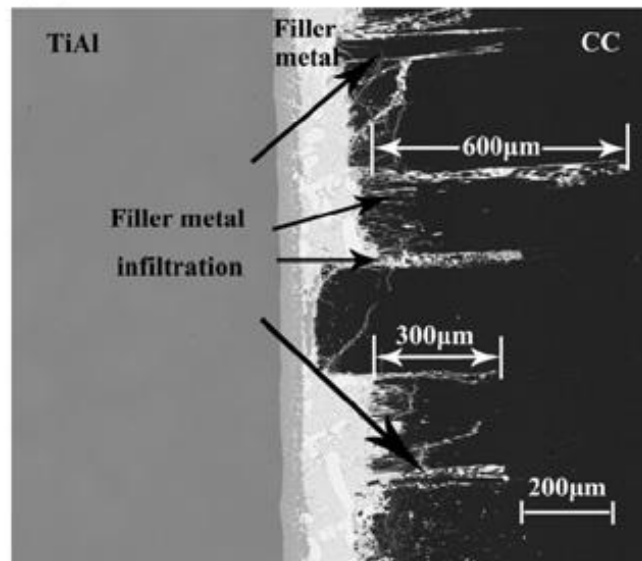


Figura 96: Intercara de la unión Ti6Al y C/C con perforaciones mecanizadas para la infiltración del aporte. (178)

En el trabajo de H. Wang et al. (178) se mecanizan perforaciones siguiendo un patrón, en la superficie del composite cerámico. El objetivo era evaluar el aumento en la resistencia debido a la infiltración del aporte en una unión entre el C/C y la aleación de TiAl. Estos orificios son realizados con agujas de profundidades de 0,6 mm y 1,6 mm alternadamente. Después de la punzada para fabricar la cavidad, la recuperación elástica del composite cerámico reduce sus dimensiones. Esta cavidad produce una mejora en el efecto de capilaridad del aporte que difunde en un mayor grado en el composite.

En la Figura 96 se muestra la morfología de la intercara con perforaciones. Las profundidades de la infiltración del aporte varían entre las 300 y 600 micras, distancias menores que las de punción. Esto indica que en las cavidades existen zonas no unidas. Según algunos estudios (179) (180) estas áreas podrían reducir la energía de deformación y elevar la resistencia de la unión. En la mayoría de los casos, las áreas no unidas actúan a modo de defecto donde el agrietamiento se puede iniciar bajo una carga cíclica. Sin embargo, el C/C es un material con grietas de contracción intrínsecas, grietas de tensiones térmicas y poros (181) (182). Las grietas en el sustrato de C/C son beneficiosas para las propiedades de fatiga de C/C ya que ayudan a

evolucionar el modo de fractura de frágil a fractura con un cierto grado de tenacidad. Así, la introducción de un área no unida no dañaría las propiedades de fatiga de la unión (183) (184).

La energía se disipa por la división de la intercara C/C-metal durante el ensayo a cortadura. En este caso, la unión mantiene una mayor resistencia por un periodo durante el ensayo de cortadura y evita una fractura instantánea como ocurre en la unión plana (Figura 97). Adicionalmente, esto ayuda a mejorar la resistencia al impacto de las uniones.

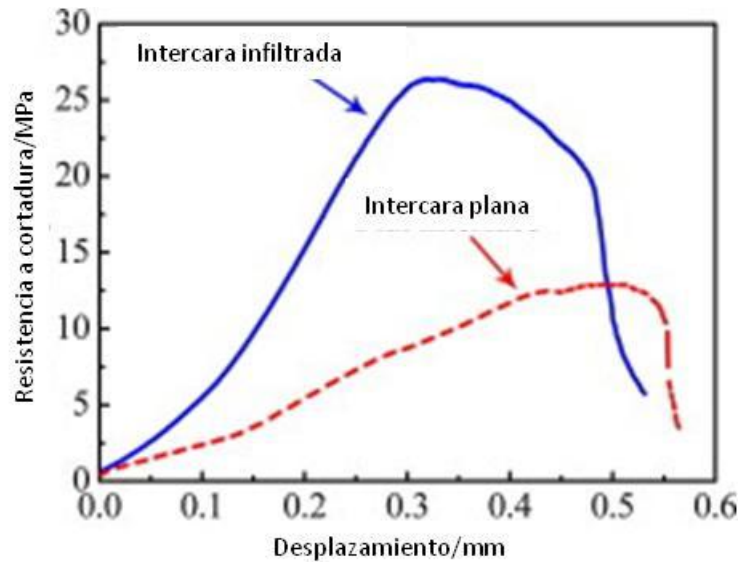


Figura 97: Diferencia entre intercargas de unión planas y perforadas, en la resistencia a cortadura de una unión braseada entre el TiAl y el C/C. (178)

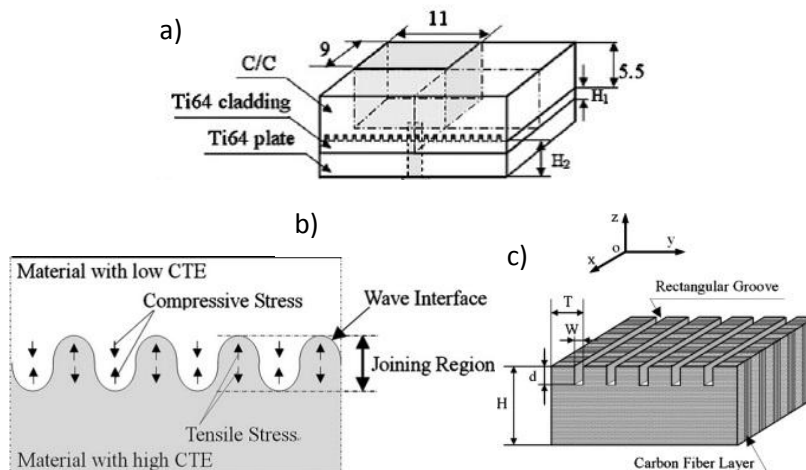


Figura 98: a) Esquema de la unión entre C/C y Ti6Al4V, b) Distribución tensional de la intercara entre el sustrato del CMC y la parte metálica c) Diseño de las cavidades mecanizadas en el C/C (185).

JT Xiong et al. (185) mecanizan en la superficie del composite cerámico C/C unos canales ondulados. Posteriormente las caras acanaladas del composite son recubiertas por una lámina de Ti6Al4V mediante el calentamiento por inducción (a 1600°C). Una vez rellenados estos canales se mecaniza la superficie del recubrimiento para unirlos con un plato de Ti6Al4V por

difusión (4MPa a 900°C). Para rellenar las cavidades en las intercaras de la unión se emplea directamente con el material base presente en la unión. El reparto tensional aparecido en este caso puede tomarse como referencia para los casos de uniones con material de aportación (Figura 98b).

La estructura alterna en la intercara de los dos materiales unidos, los cuales presentan diferentes coeficientes de dilatación térmica (CTE del Ti6Al4V es $9 \cdot 10^{-6}/K$ y CTE del C/C es $10^{-6}/K$), regula las propiedades térmicas de la región de unión, y entonces alivia las tensiones residuales térmicas. En este caso se trata de un campo tensional alternando zonas de compresión y de tracción en la región de unión. El recubrimiento de la superficie ondulada hace innecesarias las capas intermedias de unión.

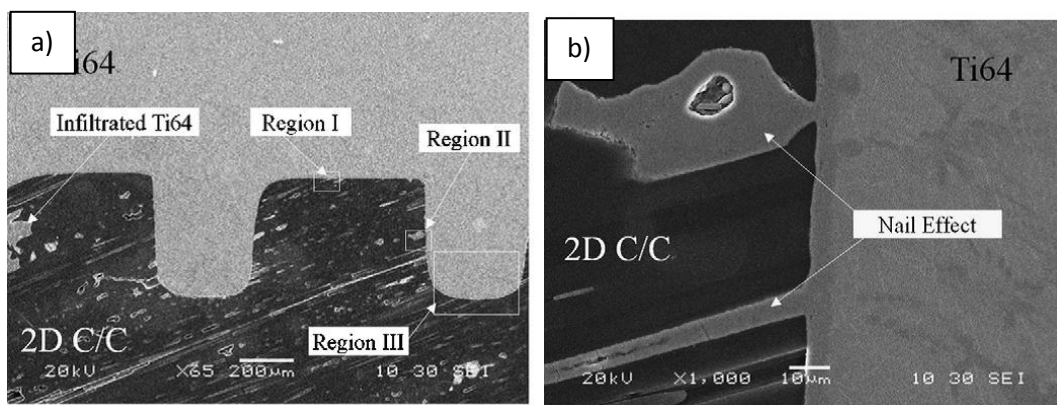


Figura 99: Microestructura de las secciones acanaladas entre el C/C y el Ti6Al4V, con hendiduras de $d=0,4\text{mm}$ ($d/H=0.07$). (a) Intercara de unión y (b) detalle de la región III (185).

El sustrato acanalado recubierto mantiene su integridad después de enfriarse debido a que los canales de la superficie transfieren la mayoría de las concentraciones de tensiones a la aleación Ti6Al4V. La intercara en las crestas de las perforaciones con la aleación son las zonas más débiles, donde se observa la presencia de grietas superficiales. Además, durante los ensayos de cortadura, todas las superficies fracturadas de las probetas de unión se localizan en las crestas de las perforaciones.

La amplitud (ratio anchura/profundidad) del canal mecanizado en el plato C/C afecta a la resistencia de la unión. Cuando se incrementa la amplitud las cavidades también lo hacen, y por consiguiente aumenta la resistencia de la unión. Esto se atribuye a 4 factores: el decrecimiento de las tensiones residuales a cortadura, el incremento de tensiones compresivas normales, el cambio en el signo de las tensiones residuales y el aumento del área de unión.

I. Südmeyer et al. (186) analizaron las diferencias en la resistencia de la unión y en el modo de fractura usando dos tipos de patrones superficiales aplicados a la superficie de un sustrato de SiC para su unión con acero inoxidable.

Los patrones fueron generados por un láser ($\lambda=1064\text{ nm}$) empleando un proceso donde se elimina el material por ablación con láser. Un patrón representa canales cruzados (anchura =

100 μm , profundidad = 30 μm) y otro consiste en perforaciones con forma de cono con un diámetro máximo de 400 μm y una profundidad de unos 1,6 mm (Figura 100).

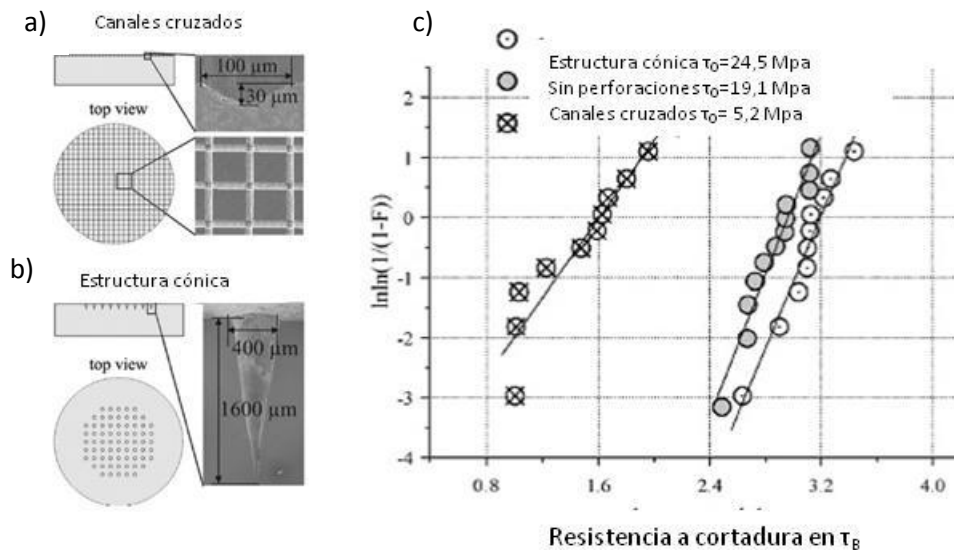


Figura 100: Patrones mecanizados por láser en la superficie de unión cerámica a) canales cruzados y b) conos. c) Resistencia a cortadura y la correspondiente probabilidad de fractura (módulo de weibull, m) de la unión SiC–50Sn48Ag2Ti–acero, braseada con superficies cerámicas estructuradas y no estructuradas (186).

La caracterización mecánica de las uniones conseguidas mediante esta ruta indica que la unión acero-cerámica sin modificaciones superficiales alcanza una resistencia a cortadura media de 19,1 MPa. Se dio una fuerte disminución de la resistencia a cortadura para la estructura de canal cruzado, hasta los 5,2 MPa. En el examen de las superficies de fractura (Figura 101) se observa la fractura a lo largo de la intercara cerámica-braseado por toda la cerámica con estructura de canal cruzado.

Sin embargo, el patrón de perforación consistente en los conos aumenta su resistencia a cortadura hasta los 24,5 MPa. Una inspección de la superficie de fractura indica (Figura 101), que el aporte fundido únicamente rellenó las perforaciones hasta los 400 μm . Estos conos parcialmente rellenos provocan el efecto de anclaje mecánico. Las fracturas se encuentran principalmente en la intercara entre el braseado y la cerámica. El origen de la fractura se encuentra en la fina e irregular capa de reacción.

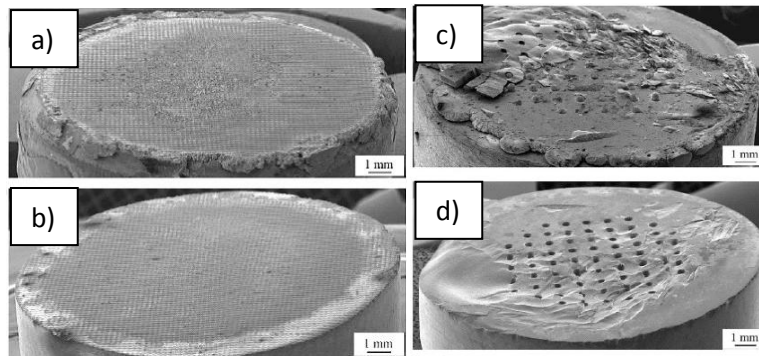


Figura 101: Superficie de fractura de una unión braseada entre una superficie cerámica estructurada con canales y acero: la línea de fractura recorre la intercara entre la cerámica y el aporte a) parte metálica y b) parte cerámica. La superficie cerámica se estructura con conos: la línea de fractura recorre la intercara entre la cerámica y el aporte con c) parte metálica y d) parte cerámica (186).

Tyan et. Al (187) desarrollaron una unión metal-cerámica a través del mallado de una capa intermedia dúctil con perforaciones que provocaron una mayor relajación de la tensión residual producida durante el proceso de braseado de la unión (Figura 102).

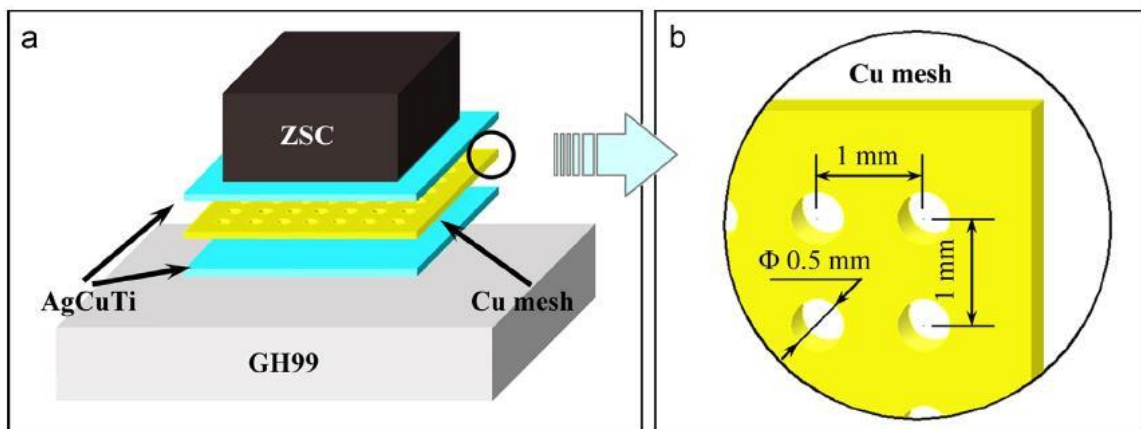


Figura 102: a) Esquema de los distintos aportes de la unión ZSC-GH99 y b) geometría perforada de la capa dúctil intermedia de aporte (187).

Los resultados de los ensayos a cortadura de este tipo de uniones muestran un incremento de la resistencia y superan a las uniones ensayadas sin capa intermedia dúctil y con capa intermedia dúctil no perforada. Cuantitativamente hablando, el uso de la capa intermedia perforada para producir la unión conduce a uniones con una resistencia mecánica superior en un 200% a la unión directa y en más de un 120% a la unión que usa una capa intermedia sin perforar. En la unión con capa intermedia dúctil perforada la fractura se da por el material cerámico ZrB_2 . La fractura revela un eficiente alivio tensional en la unión con capa intermedia perforada y disminuye la concentración de tensiones residuales. También es apreciable la desviación de las grietas durante la fractura al observar la rugosidad en la superficie de fractura, algo que mejora las propiedades de la unión.

Otra de las aproximaciones al uso de las perforaciones en las uniones de C/C-superaleación de Ni a través del aporte Ag-Cu, se realizó con la incorporación de una capa intermedia de alúmina

(Zhang et al. (188)). Se realizaron unas micro-perforaciones mediante láser produciendo hoyos cónicos de una profundidad de 0,3-1 mm en el C/C.

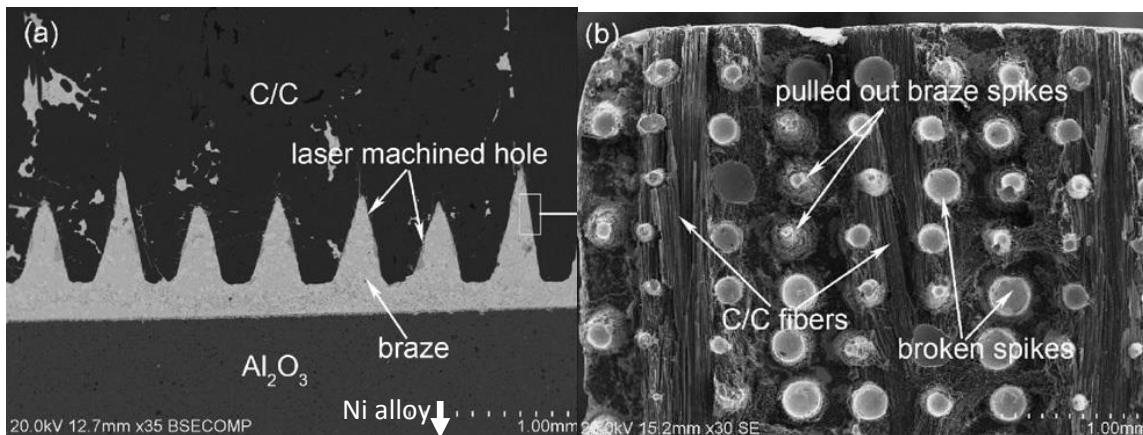


Figura 103: a) Sección de la unión de Al_2O_3 con el CMC perforado y b) fractura de la unión después del ensayo a cortadura, con los conos arrancados y rotos (188).

En este caso se adhirió una pequeña cantidad de pasta que contenía polvo de TiH_2 (en suspensión en ethanol) sobre los agujeros para favorecer la mojabilidad del aporte. Una diferencia con otros casos es que, en esta ocasión, las perforaciones no siguen un patrón. Además se consigue que la infiltración tanto en los agujeros perforados como en los poros abiertos sea completa. Esta estructura aumenta de manera muy significativa la resistencia de las uniones debido, como en los casos previos, al "efecto anclaje" que produce. Esto indica que la estructura interfacial también juega un papel importante en la resistencia de la unión, además de la reducción de las tensiones residuales.

Las perforaciones dan como resultado una mayor área de unión creando una región de transición 3D entre el C/C y el material de aporte en las perforaciones. La intercara en la región de transición entre el C/C y el aporte presentó menores tensiones residuales ya que el material de aportación dúctil fue capaz de absorber las tensiones por su distorsión plástica.

En el mismo sentido Xiong et al. (189) analizaron el efecto de las infiltraciones por parte del aporte en una unión C/SiC y aleación de Niobio. Aunque en esta ocasión las aperturas en el C/SiC no están mecanizadas, el efecto anclaje efectuado por el aporte infiltrado se reproduce.

Por otro lado Schedler et al. (190), también realizaron perforaciones cónicas por láser con una profundidad de 0,75-1 mm en un composite C/C. En este caso el objetivo fue el empleo de una capa intermedia de TiSi para poder crear una capa de carburo durante el propio proceso de unión. Schedler et al. observaron, a través de los ensayos a cortadura, la propagación de las grietas en la intercara donde están localizadas las perforaciones, la desviación de las fracturas hacia el C/C y una posterior propagación de las mismas por encima de los conos mecanizados.

En este caso observaron que el despegue de las fibras y la propagación a través del Cobre son mecanismos de fractura que disipan más energía durante el crecimiento de la grieta que una fractura que se limita a la propagación a través de la intercara. Por ello se aumenta la resistencia mecánica de la unión. La grieta se desvía del C/C al Cobre dependiendo de las características de la intercara de cada zona.

Friedruch et al. al investigar el efecto de este tipo de modificaciones en el sustrato (191), determinaron que, como regla general, se las puede considerar parte de un proceso ventajoso si al menos un 10% de la superficie de unión la componen las perforaciones.

En algunos casos en los que el material sea difícil de trabajar se puede dar por buena la unión con un porcentaje menor de superficie de contacto, pero nunca inferior al 1% ya que de este modo el teórico beneficio es casi inexistente.

4.2.2 Porosidad controlada

Otra vía que se ha utilizado, muy ocasionalmente, es el control de la porosidad del aporte para el alivio tensional. Jin Woo Park et Al. (180) llevaron a cabo una simulación de una capa de aporte con un patrón de cavidades tratando de asimilarlo a la porosidad del material y estudiaron su influencia en la resistencia mecánica de la unión.

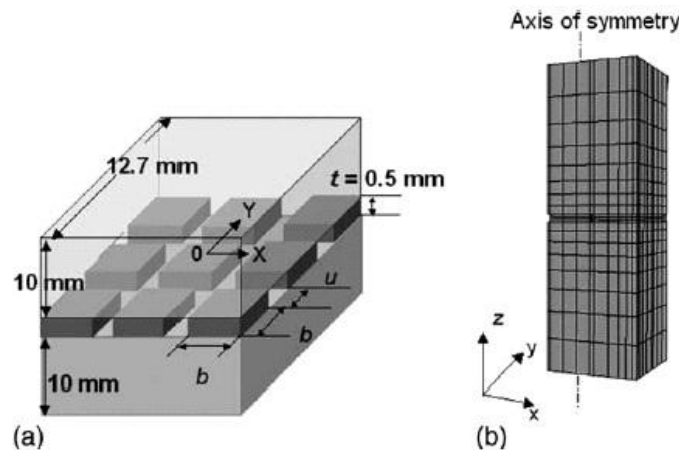


Figura 104: Esquema de (a) Un modelo rectangular con un patrón en la superficie y (b) Mallado por el análisis por FEM (180).

En este estudio se investigó el efecto que la inserción de porosidad en la capa intermedia de aporte genera en la energía de deformación de la cerámica. Se asumió que la unión con una porosidad regularmente espaciada en la capa intermedia es idéntica a la unión consistente en un número de sub-uniones con un área de unión menor.

Esta porosidad fue fabricada siguiendo el patrón de la Figura 104. Así, de acuerdo a los resultados calculados, la energía de deformación incrementa con la disminución del área de unión.

Los resultados calculados se probaron experimentalmente, y mostraron que aumentando la porosidad en el aporte hasta un 16%, la resistencia máxima y media se incrementaron hasta un 40%, debido al decrecimiento de la energía de deformación en la cerámica. La desviación de la grieta hacia zonas lejanas de la intercara apoya el hecho de que las tensiones residuales en la cerámica sean menores. Sin embargo, al aumentar más la porosidad la resistencia empieza a decaer hasta llegar a niveles de resistencia menores que los de la unión libre de poros.

La concentración tensional y la iniciación de grietas en los extremos y los bordes de cada isla de la capa intermedia pueden reducirse a través de la mejora del diseño de los patrones. Se observó que para un nivel de porosidad fijado, la energía de deformación podía ser reducida mediante el control del número, anchura y distribución de los canales.

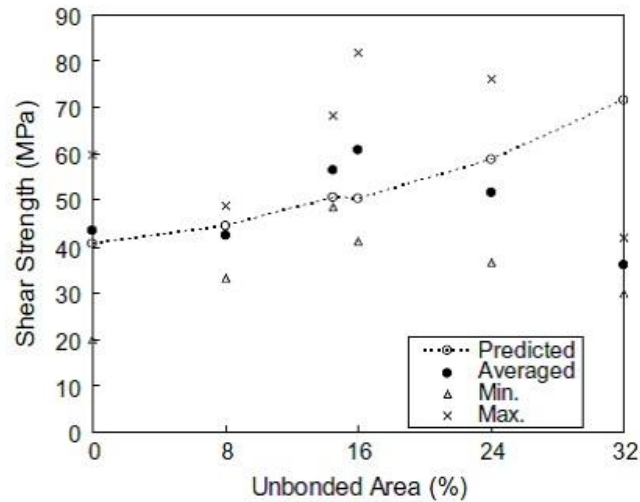


Figura 105: Resultados de resistencia a cortadura de los ensayos y resultados a cortadura predichos para uniones metal-cerámica con una porosidad simulada (180).

Otra vía para el alivio tensional de las uniones, en este caso para áreas de contacto de mayores dimensiones, consiste en el control de la porosidad en la intercara (100). A través del control de la porosidad existente en la zona concreta de las intercara de las uniones, se consigue el efecto descrito en este apartado.

4.3 Desarrollo experimental

4.3.1 Mecanizado de las perforaciones

Las modificaciones superficiales del C/SiC mediante la realización de perforaciones se llevaron a cabo teniendo en cuenta el estudio bibliográfico realizado al respecto. Asimismo, también se tuvieron en cuenta las especificaciones del fabricante respecto a las herramientas a utilizar para mecanizar las perforaciones. Se realizó inicialmente una selección de los materiales de las herramientas de perforación. Posteriormente se procedió al análisis de los parámetros de mecanizado.

Las primeras pruebas de perforaciones se realizaron con brocas de WC, un material de alta dureza (~9 en la escala de Mohs), siendo el más ampliamente utilizado en operaciones de mecanizado genéricas. Sin embargo, la elevada dureza del C/SiC (la matriz de SiC también alcanza un valor cercano a 9 en la escala de Mohs) produce dificultades en el mecanizado de las mismas. Por un lado se produce el desgaste rápido de la herramienta, pero la principal desventaja es la baja calidad del acabado de las perforaciones realizadas.

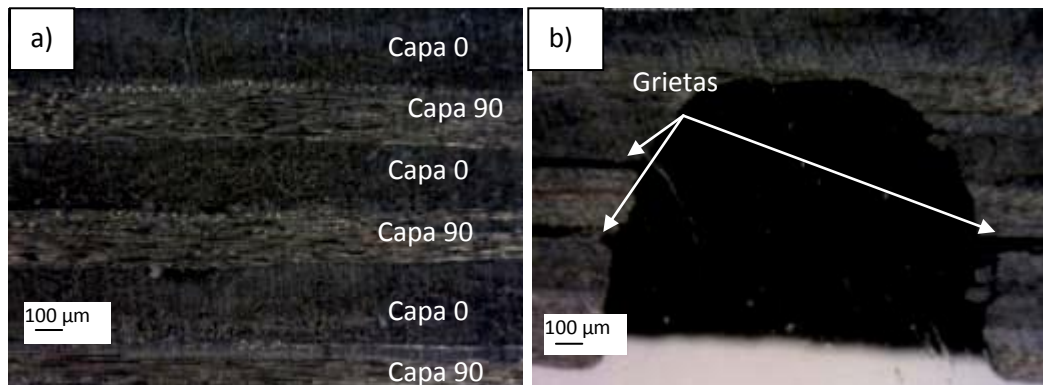


Figura 106: Imágenes de a) C/SiC antes de la perforación, b) C/SiC después de la perforación realizada con brocas de carburo de Tungsteno.

Como se puede observar en la Figura 106b, se presentan algunas delaminaciones encontradas en las muestras de CMC mecanizadas en las pruebas preliminares. Estas irregularidades, consistentes en fibras salientes o en el mal acabado de las perforaciones, pueden actuar como puntos de inicio de grietas una vez realizado el proceso de braseado. Este hecho puede dificultar el óptimo rendimiento de las perforaciones. La creación de grietas producidas durante el mecanizado disminuye la resistencia de la unión. Además, estas grietas tienden a formarse en la zona interlaminar. Si bien en distintos estudios (185) (178) se demuestra que una indentación rellena de aporte durante el proceso de braseado favorece la unión gracias al aumento del área de unión y al “efecto anclaje”, la trayectoria interlaminar de las grietas provocadas por las perforaciones son perjudiciales para la resistencia de la unión. En este caso la grieta tiene

comienzo y final en algunas de estas irregularidades del acabado, y evita ejercer la labor de desvío de grietas hasta capas de fibras más profundas en el composite.

Tras estos resultados se descartó el uso de herramientas de WC para mecanizado, y se optó por utilizar brocas de diamante (10 en la escala de Mohs) para la realización de las cavidades.

Dada la variedad de tipos de broca (según su modo de fabricación), cuya influencia en las posibles condiciones de proceso no se encontraba contrastada, fueron dos los modelos que se seleccionaron para ensayarlos. De esta manera se adquirieron dos tipos de brocas recomendadas para el uso en cerámicas avanzadas y composites cerámicos: brocas fabricadas por deposición electrolítica (electroplateado) y brocas fabricadas por sinterización.

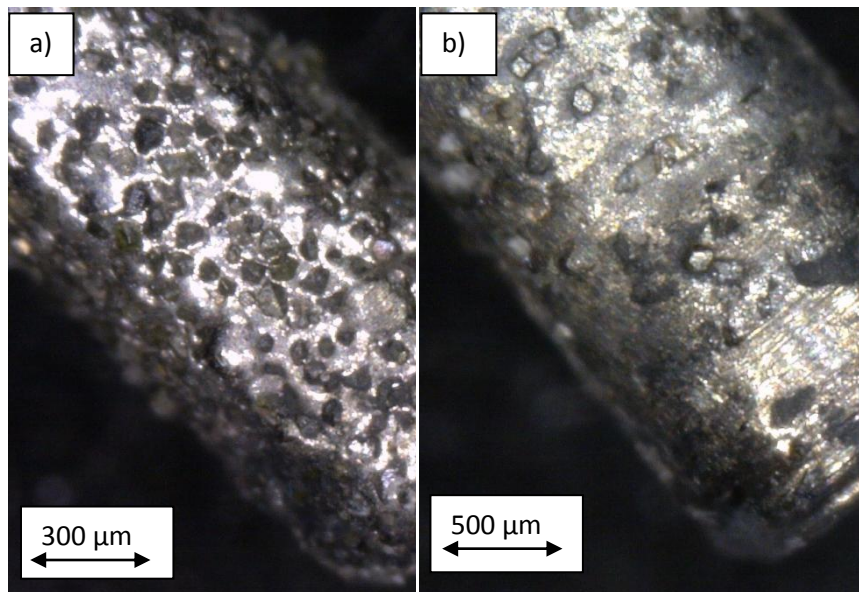


Figura 107: Imagen tomada en microscopio digital de los dos tipos de brocas evaluadas en este trabajo. a) broca electroplateada con partículas de diamante y b) broca sinterizadas con partículas de diamante.

Las herramientas con partículas de diamante fabricadas mediante electroplateado están estructuradas de tal forma que existen tres capas con partículas de diamante, pero conviene señalar que cuentan con una gran concentración de partículas de diamante en cada capa de la broca. Este tipo de herramienta es eficaz con materiales dúctiles pero pierde sus capas de diamantes más fácilmente con materiales más duros, acortando severamente su vida útil. Esto es debido a que los enlaces metálicos creados mediante procesos galvánicos son más débiles que los enlaces metálicos creados en las brocas fabricadas por sinterización. Aun así, se consiguen buenos acabados debido a su mayor concentración de diamantes.

Por otra parte, las brocas sinterizadas tienen una vida útil mayor que las electroplateadas debido a la adición de un mayor número de capas metálicas con partículas de diamante incrustadas, y a unos enlaces (metálicos) más resistentes que los producidos mediante electroplateado. Por todo ello, en principio su diseño es más adecuado para mecanizar materiales duros como los CMC. La mayor vida útil de este tipo de brocas es debida a que al desgastarse las capas exteriores aparecen las siguientes con una misma estructura de partículas de diamante, pudiendo continuar con su función. Por ello, permite mayores velocidades de mecanizado (192).

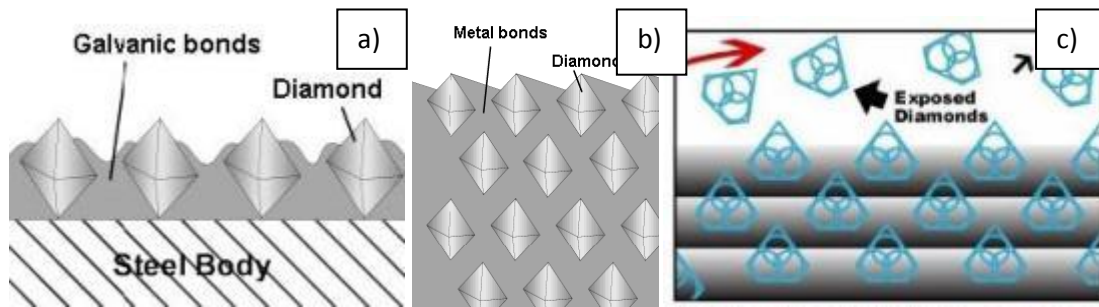


Figura 108: Esquema de la estructura de los diamantes incrustados en las brocas para las perforaciones con a) electroplateado y b) unión sinterizada y c) sistema de despegue y aparición de partículas de diamante en la superficie de la broca (193).

Con los rangos que los fabricantes de las brocas de diamante delimitan para los diferentes parámetros de operación de las herramientas UKAM (194), y con los estudios metalográficos realizados de las perforaciones producidas en diferentes condiciones, se definieron los parámetros de mecanizado.

Tabla 36: Parámetros de mecanizado óptimos para el uso de las brocas de diamante (194).

Fabricación	Límite óptimo inferior (RPM)	Límite óptimo Superior (RPM)	Dureza soportada
Electroplateado multicapas	7000	10000	Cerámicas avanzadas
Sinterización	9000	12000	Cerámicas para temperaturas ultra altas

Para la selección de los parámetros de proceso inicialmente se escogió el valor intermedio de entre los óptimos que las especificaciones técnicas de los fabricantes de la herramienta definían (Tabla 36). Un criterio importante en este caso fue la consideración de que la vida útil de la herramienta no era un factor limitante en este estudio, mientras que el acabado de las perforaciones fue un factor crítico. Por ello, además de evaluar el resultado empleando las velocidades óptimas, también se realizaron pruebas usando taladros a una velocidad doble de la máxima recomendada, dado que este rango fue fijado por el fabricante buscando la durabilidad de la herramienta. Con estas pruebas a velocidades superiores se intenta buscar un mejor acabado en el C/SiC evitando cualquier tipo de delaminaciones.

Tabla 37: Parámetros de mecanizado en las pruebas iniciales con los distintos tipos de broca.

Fabricación	RPM óptimo Recomendado	RPM superior
Electroplateado multicapas	8500	18000
Sinterización (unión metálica)	10500	18000

Por tanto atendiendo a estas consideraciones los parámetros de proceso seleccionados para el tipo de materiales utilizados fueron los incluidos en la Tabla 38. Se realizaron ensayos con

brocas de los dos tipos de fabricación mencionadas y de $d=1\text{mm}$. Una vez realizadas las perforaciones en el C/SiC se estudiaron las secciones de las probetas fabricadas en distintas condiciones.

Tabla 38: Parámetros adicionales para la fabricación de perforaciones.

Con	S (rpm)	F (mmpm)
Av=0,005(mm/rev)	18000	90
	8500	42,5
	10500	52,5

*Av=Avance; rpm= revoluciones/min; mmpm=mm/min.

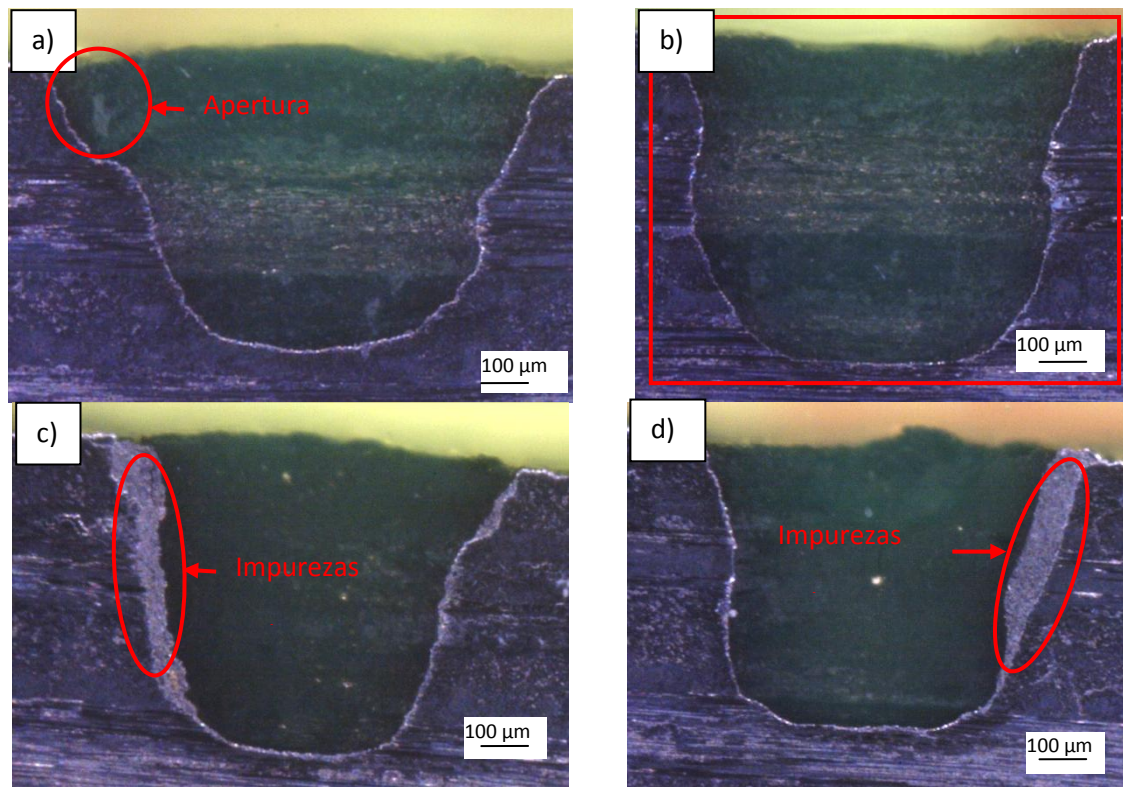


Figura 109: Imágenes de las secciones transversales de las probetas de C/SiC perforadas con brocas de $d=1\text{mm}$: a) Orificio producido mediante broca electroplateada a 8500 rpm, b) Orificio producido mediante broca electroplateada a 18000 rpm, c) Orificio producido mediante broca sinterizada a 10500 rpm y d) Orificio producido mediante broca sinterizada a 18000 rpm.

Como se puede apreciar en la Figura 109, en la que se muestran diferentes secciones perforadas en distintas condiciones, no existen grandes diferencias en el acabado de los diferentes orificios. En principio todos ellos cumplen las condiciones requeridas de calidad y se pueden emplear para la realización de perforaciones sobre el CMC sin producir delaminaciones interlaminares. Sin embargo, las probetas mecanizadas con la broca sinterizada (Figura 109c y d) muestran unos rastros en los extremos de las perforaciones correspondientes a pequeñas microdelaminaciones puntuales, que no desembocan en los mismos despegues de capas, delaminaciones completas, que las vistas en las muestras mecanizadas con herramientas de Widia. Esto nos hace centrarnos en las herramientas fabricadas por electroplateado, libres de estos defectos. En cuanto a las velocidades de taladrado, las perforaciones producidas con una velocidad de 8500 rpm y las

producidas a 18000 rpm se distinguen principalmente en la forma producida, siendo la de mayor velocidad mucho más cilíndrica. Así mismo, la elevada velocidad también evita producir bordes abiertos (ver Figura 109a), los cuales podrían disminuir el "efecto anclaje" en la unión.

Después de seleccionar los parámetros idóneos de $d=1\text{mm}$ se trasladaron al mecanizado mediante brocas de $d=1,5\text{mm}$. Se analizó la sección de las muestras perforadas con estos parámetros seleccionados para el diámetro de broca previo, con el objetivo de validarlos también con el mayor diámetro de broca.

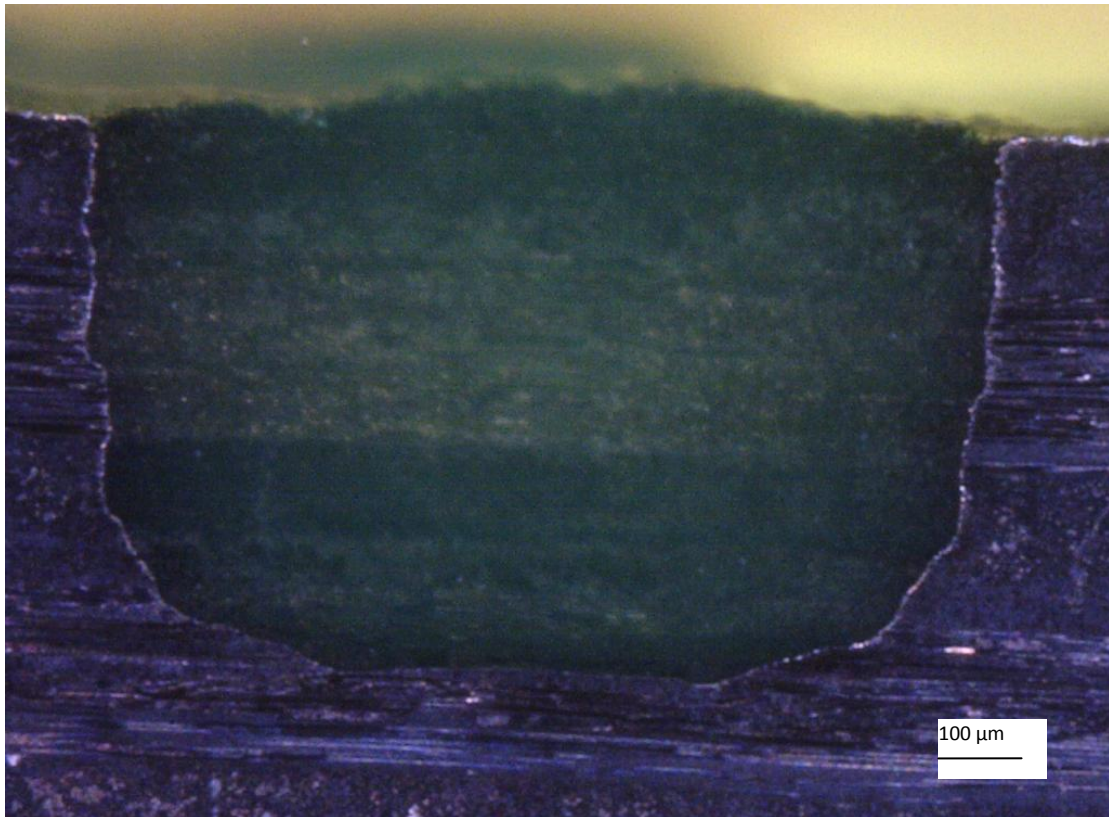


Figura 110: Imagen de la sección de la probeta de C/SiC perforada con broca electroplateada de $d=1,5\text{mm}$, a 18000rpm.

Tanto en las perforaciones de 1 mm de diámetro como en las de 1,5 mm de diámetro, las brocas fabricadas por electroplateado proporcionaron mejores resultados que las sinterizadas. Los mejores resultados se obtuvieron con las mayores velocidades, por lo cual finalmente se optó por seleccionar el uso de brocas electroplateadas (con diamante) y una velocidad de mecanizado de 18000 rpm.

Con el fin de garantizar la calidad de las perforaciones, cada herramienta no se empleó más que para la realización de 4 probetas.

Otro de los factores importantes al realizar el mecanizado es el uso del refrigerante. Aunque el fabricante recomendaba el uso de taladrina, la posible contaminación de las probetas condujo a optar por el agua como fluido refrigerante. A su vez, el agua refrigerante se inyectó a la máxima presión para favorecer la refrigeración.

4.3.2 Diseño de las uniones con el CMC perforado

Una vez definidos los parámetros de mecanizado, se prosiguió con el diseño de las perforaciones sobre los sustratos de C/SiC para realizar a continuación los estudios de fabricación de uniones entre el composite C/SiC y la aleación de Titanio (Ti6Al4V), empleando Ticusil como aporte de unión. En primer lugar se definieron los patrones de perforación a realizar en el composite. Para ello se tuvieron en cuenta los siguientes factores:

- Estructura del composite a mecanizar: C/SiC formando capas de fibras de C, espesor 0,2 mm de espesor apiladas en una secuencia $0^{\circ}/90^{\circ}$, ligadas por la matriz de SiC.
- Dimensiones de las probetas (mecanizadas con un disco de corte de diamante):
 - Los primeros estudios se realizaron con piezas de C/SiC de dimensiones de 15x15x2,2mm.
 - Las siguientes estudios, como consecuencia de los requerimientos de las instalaciones de ensayos mecánicos para realizar a las distintas uniones, se modificaron a piezas de 20x10x2,2mm.

Disposiciones de las perforaciones:

- Se estudiaron tres disposiciones diferentes de las perforaciones:
 - *Disposición A*- Se realizan taladros de 1 mm diámetro espaciados regularmente en la probeta con una separación horizontal y vertical de 2,5 mm y 3 mm respectivamente entre los centros de cada orificio. La profundidad de los huecos varía alternativamente entre las sucesivas filas, con la misma profundidad en todos los orificios de cada fila. Estas filas se dividen entre las de mayor profundidad, perforaciones pico, y las de menor profundidad, perforaciones valle. La profundidad de los huecos varía según detalla la Tabla 39.
 - En total se produjeron 16 perforaciones en cada probeta con las medidas de 15x15x2,2mm, formadas por 4 filas de 4 orificios.
 - *Disposición B*- Se realizan taladros de 1 mm diámetro espaciados regularmente en la probeta con una separación horizontal y vertical de 2,5 mm y 3 mm respectivamente entre los centros de cada orificio. La profundidad de los huecos varía alternativamente entre las sucesivas filas, así como entre las sucesivas columnas. La profundidad de los huecos varía según detalla la Tabla 39. La Figura 111b presenta el esquema de este tipo de probeta.
 - En total se produjeron 16 perforaciones en cada probeta con las medidas de 15x15x2,2mm, formadas por 4 filas de 4 orificios
 - En total se produjeron 20 perforaciones en cada probeta con las medidas de 20x10x2,2mm, formadas por 5 filas de 4 orificios.

- Disposición C- Se realizan taladros de 1,5 mm diámetro espaciados regularmente en la probeta con una separación horizontal y vertical de 2,75 mm y 3,5 mm respectivamente entre los centros de cada orificio. La profundidad de los huecos varía alternativamente entre las sucesivas filas, así como entre las sucesivas columnas. La profundidad de los huecos varía según detalla la Tabla 39. La Figura 111b presenta el esquema de este tipo de probeta.

-En total se produjeron 15 perforaciones en cada probeta con las medidas de 20x10x2,2mm, formadas por 5 filas de 3 orificios.

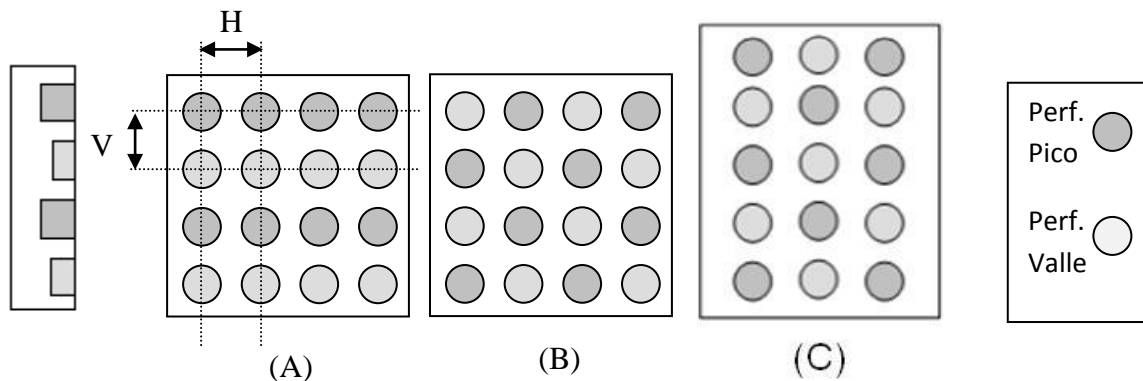


Figura 111: Esquema de los diseños de las perforaciones estudiadas. En los casos A y B aparecen las configuraciones concretas para las probetas de 15x15x2,2mm y en el caso C aparece la configuración de una probeta de 20x10x2,2mm.

Una vez definidos los diseños de las piezas para la fabricación de las uniones, se procede a realizar el proceso de braseado para la unión. Para ello, las piezas de Ti6Al4V se dimensionan en relación a las piezas de C/SiC. Para las piezas de C/SiC de tamaño 15mmx15mmx2,2mm las dimensiones de las piezas de la aleación de Titanio son de 15mmx80mmx4mm. Para las piezas de C/SiC de dimensiones 10mmx20mmx2,2mm, las piezas de la aleación de Ti son de 10mmx40mm x4mm.

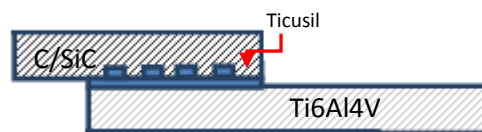


Figura 112: Esquema simplificado de la unión braseada C/SiC - Ti6Al4V.

Para seleccionar la mejor de las disposiciones se realizaron 4 probetas para cada tipo de disposición. La Tabla 39 muestra las características de las mismas una vez preparadas para el proceso de unión, es decir, formadas por el composite perforado, el componente de aleación Ti6Al4V y el aporte. El aporte usado fue en todos los casos Ticusil. Las probetas se fabricaron siguiendo el mismo procedimiento empleado en la fabricación de probetas para ensayos de cizalla descrito en el capítulo 3, empleando el utillaje descrito en el citado capítulo, cuyo esquema se muestra en la Figura 114.

Tabla 39: Enumeración de las probetas según las diferentes configuraciones de perforaciones realizadas.

Código Perforación	Tipo de disposición	Diámetro de broca (mm)	Profundidad de orificios (mm)		H (mm)	V (mm)
			Pico	Valle		
B0,5_S*	B	0.5	0.7	0.4	2	3
B1_S*	B	1.0	0.7	0.4	2.2	3.5
B1_D*	B	1.0	0.9	0.6	3	2.5
A1_D*	A	1.0	0.9	0.6	3	2.5
B1_VD**	B	1.0	1.4	1.1	3	2.5
C1,5_S**	C	1.5	0.7	0.4	2.75	3.5
C1,5_D**	C	1.5	0.9	0.6	2.75	3.5
C1,5_VD**	C	1.5	1.4	1.1	2.75	3.5

H: Distancia horizontal entre ejes; V: Distancia vertical entre ejes; Niveles de profundidad: S= Poco profundo, D= Profundo, VD= Muy profundo; Formato del aporte (Ticusil):*Pasta **Lámina y Pasta

El ciclo de braseado seguido en todos los ensayos (los segmentos empleados, las velocidades, el tiempo de mantenimiento y el nivel de vacío de cada segmento) son los mismos que se emplearon en el capítulo anterior. No obstante, en este caso todos los ciclos han alcanzado una temperatura de 930°C durante 10 minutos. Esta temperatura se selecciona para asegurar la total fusión y fluidez del aporte para conseguir que las cavidades puedan rellenarse más fácilmente. La Figura 113 muestra el ciclo de braseado empleado.

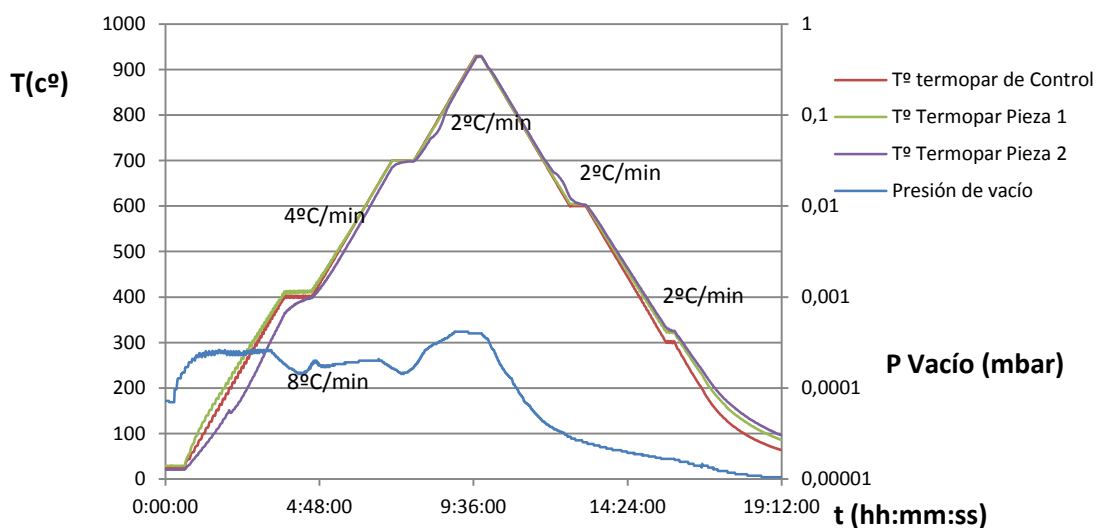


Figura 113: Gráfica del ciclo de braseado para unión C/SiC-Ti6Al4V con Ticusil como aporte en horno de vacío.

Si bien todas las probetas fueron braseadas usando Ticusil como aporte, se emplearon diferentes formatos en algunas probetas. Para las probetas con cavidades de profundidad media y grande (pico=0,9 ó 1,4mm y valle=0,6 ó 1,1mm) se pretende comprobar si es posible que el formato de aporte empleado tenga influencia en la resistencia a cortadura obtenida. Por ello se fabrican 2 tipos de probetas, empleando pasta como formato y mediante el empleo de lámina (2 láminas de 0,15 mm de espesor). Concretamente, este hecho sucede para las probetas B1_VD, C1,5_S, C1,5_D, C1,5_VD de la Tabla 39. Por último, para las probetas con cavidades pequeñas (pico=0,7mm y valle=0,4mm) se utiliza la pasta (probetas B0,5_S y B1_S en la Tabla 39).

La aplicación del aporte se realiza de diferente manera según su formato:

El aporte en formato pasta se aplicó rellenando en primer lugar las cavidades, tras lo cual se aplicó una capa sobre el resto de la superficie de manera uniforme, a través del uso de una espátula que permite conformar una capa de espesor constante. A su vez, a través de la presión ejercida con el utillaje, desbordando (y retirando) el excedente del aporte insertado, se controla la cantidad de aporte de manera simple.

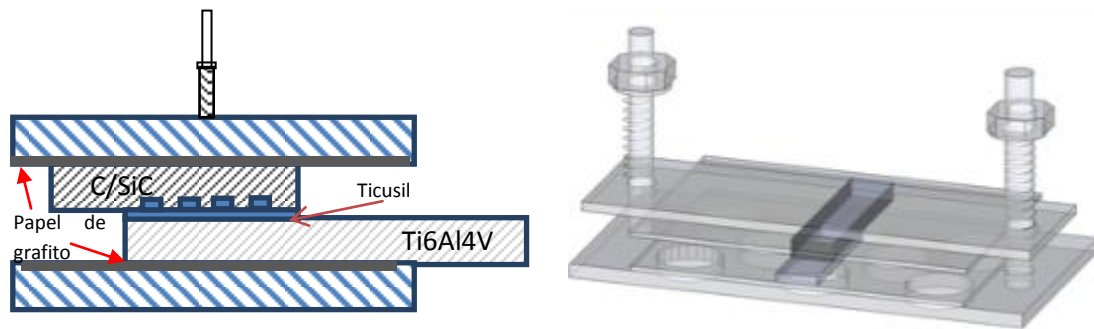


Figura 114: Representaciones del posicionamiento de los distintos elementos que toman parte en el proceso de braseado.

El aporte en formato lámina se aplicó posicionando las dos láminas mencionadas una encima de otra en la zona de unión. Si bien este formato no permite un llenado previo de las cavidades, se pretende que éste se produzca durante el proceso de fusión. Este formato garantiza de forma precisa la inclusión de una cantidad concreta de aporte, la distribución homogénea del mismo y permite obtener un proceso reproducible. En este caso se incluyeron dos láminas de 0,15 mm en cada una de las uniones.

En la Tabla 40 se muestran los requerimientos de cantidad de aporte para cada uno de los casos en los que se usa la lámina, según el volumen de las perforaciones a rellenar. En todos los casos una única lámina de 0,15mm de espesor no es suficiente para rellenar completamente todas las perforaciones y formar una capa de unión intermedia en toda la superficie.

Tabla 40: Características de la relación entre el tipo de probeta y el uso de dos láminas de 10x20x0,15mm de Ticusil como aporte.

Código Perforación	Diámetro (mm)	Profundidad (mm)		Vol. aporte (mm ³)	Área/vol. perforada (mm ²) (mm ³)		Area/Vol. liso (100um) (mm ²) (mm ³)		Excedente de aporte (mm ³)
		Pico	Valle						
B1_VD	1	0,9	0,6	60	15,7	11,73	200	20	28,22
C1,5_S	1.5	0.7	0.4	60	26.5	14.3	200	20	25,07
C1,5_D	1.5	0.9	0.6	60	26.5	19.51	200	20	20,49
C1,5_VD	1.5	1.4	1.1	60	26.5	32.86	200	20	7,14

De esta forma, el material de aporte es suficiente para todas las situaciones con el empleo de dos láminas de aporte de 0,15mm. El excedente, mayor cuanto menores son las cavidades de la pieza de C/SiC, sale desbordado por la presión ejercida por el utillaje al fundirse (un caso similar al de la pasta, pero en esta ocasión ocurre a temperatura de braseado), y se consigue una capa del material de aporte con un espesor medio de 200µm.

Además de las uniones con las piezas de CMC perforadas también se realizaron diferentes uniones con CMCs sin perforar como punto de partida para comparar la potencial mejora de la resistencia de las uniones. Así mismo, se analizaron microestructuralmente las uniones con aporte de formato pasta y con aporte de formato lámina para evaluar posibles diferencias en la microestructura obtenida.

La preparación de las superficies y el aseguramiento de la colocación de las piezas de aleación y composite previa al proceso de braseado son aspectos esenciales para la consecución de una buena unión.

4.4 Análisis mecánico y microestructural de las uniones producidas

Las uniones producidas según la Tabla 39 fueron caracterizadas, tanto mecánicamente como microestructuralmente. Para ello se realizaron en primer lugar los ensayos a cortadura. Estos ensayos se realizan en la máquina de ensayos universal INSTROM, siguiendo el mismo procedimiento llevado a cabo en el capítulo 3. Se usó el mismo utillaje para realizar los ensayos de los dos tipos de geometrías de probetas de unión (con el C/SiC de 15x15mm y con el C/SiC de 10x30mm). Los ensayos fueron realizados a una velocidad de cruceta de 0,5 mm/min. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y en condiciones atmosféricas de laboratorio, en las instalaciones de TECNALIA.

Uniones perforadas con distintas disposiciones

Para tomar como referencia un valor de la resistencia a cortadura de las uniones, se realizó el mismo ensayo al material SICARBON® después de haber soportado un ciclo de braseado. Este detalle es esencial debido a que, por la diferencia entre el CTE de la fibra y de la matriz del composite cerámico, la exposición a altas temperaturas crea tensiones internas en el material que derivan en una disminución de la resistencia a cortadura del propio material. En diferentes estudios se ha comprobado este efecto a temperaturas, cercanas a los 2000K (195). A la temperatura de braseado, aunque inferior, también se da este efecto. La resistencia a cortadura del material C/SiC fue evaluada usando el útil con la geometría que muestra la Figura 116, tras soportar las piezas de CMC un ciclo térmico con condiciones idénticas a las del braseado.

Los resultados de la resistencia interlaminar del CMC se comparan con la de las uniones con disposiciones de perforaciones tipo A1_D y B1_D, con el Ticusil en formato de pasta. A través de la caracterización mecánica de las uniones se elige la más adecuada y se realiza el estudio del efecto de los demás parámetros con la disposición elegida.

Uniones perforadas en formato de pasta

Tras esta selección de la disposición óptima se realiza el estudio del efecto de la variación dimensional de las perforaciones en la resistencia mecánica de la unión. Se efectúa a través de la caracterización mecánica de las uniones presentes en la Tabla 39.

En este caso solo se comparan las uniones de un mismo formato de aporte, el Ticusil en pasta. Con este estudio se intenta cuantificar la importancia de los parámetros de diámetro y perforaciones en la resistencia mecánica de las uniones.

Comparación de uniones perforadas en formato de pasta y lámina

A continuación se lleva a cabo la comparación entre los distintos tipos de formatos del aporte Ticusil, en este caso el formato en pasta y el formato lámina, y su efecto en la resistencia mecánica de las uniones.

Para ello se toman en cuenta las uniones fabricadas con formato lámina, presentes en la Tabla 40, y las uniones análogas en formato de pasta. A través de este estudio se intenta seleccionar el formato óptimo para el proceso de unión con el C/SiC perforado.

Uniones perforadas ensayadas a altas temperaturas

Uniones de 3 niveles de profundidad en las perforaciones (sin perforación, a profundidad mínima y a profundidad máxima) y de 4 tamaños de las mismas (sin perforación y diámetros mínimo, medio y máximo), fueron además ensayadas en diferentes condiciones térmicas: a 350 °C en aire y a 600 °C en vacío. Estos ensayos se realizaron en AAC (Aerospace & Advanced Composites, Austria) bajo procedimiento de ensayo y certificación de la Agencia Espacial Europea. La Tabla 41 recoge los ensayos realizados en estas condiciones.

Tabla 41: Probetas ensayadas a alta temperatura. Principales características.

Probeta	Tª	Vacío (mbar)	Diámetro (mm)	Profundidad (mm)
NP_350	350°C	-	-	-
NP_600	600°C	10 ⁻¹	-	-
B0,5_S_350	350°C	-	0,5	0-4,0-7
B0,5_S_600	600°C	10 ⁻¹	0,5	0-4,0-7
B1_S_350	350°C	-	1	0-4,0-7
B1_S_600	600°C	10 ⁻¹	1	0-4,0-7
B1_VD_600	350°C	-	1	1,1-1,4
C1,5_VD_600	600°C	10 ⁻¹	1,5	1,1-1,4

Los ensayos realizados a alta temperatura se llevaron a cabo en un sistema sobre la plataforma de trabajo de WRK de AAC (en la cámara de re-entrada), ver Figura 115. El sistema lo conformaron en el lado inferior unos agarres mecánicos para sujetar las partes metálicas de la unión. El agarre contaba con una longitud aprox. de 10 mm. En el lado superior se encontraba el plato de acero de alta temperatura para ejercer presión contra la parte del CMC. Para los ensayos de alta temperatura el calentamiento fue producido por bobinas de inducción, a través de dos bobinados con un diámetro interior de 18 mm. El sistema de calentamiento es directo, sin susceptores, mientras que el control de la temperatura se efectúa mediante un pirómetro óptico señalando al composite cerámico.

El procedimiento consiste en un primer agarre de las probetas con una presión que permita el movimiento de la pieza. Seguidamente el pistón se alza hasta que el CMC contacta con el plato superior. Así, el CMC se alinea en dirección perpendicular con el plato superior para después aumentar la presión del agarre sobre la pieza y fijar la posición. En este momento el pistón desciende 0,1 mm y se fija el "Cero". Para compensar la expansión térmica durante el ensayo se desciende 0,6 mm más.

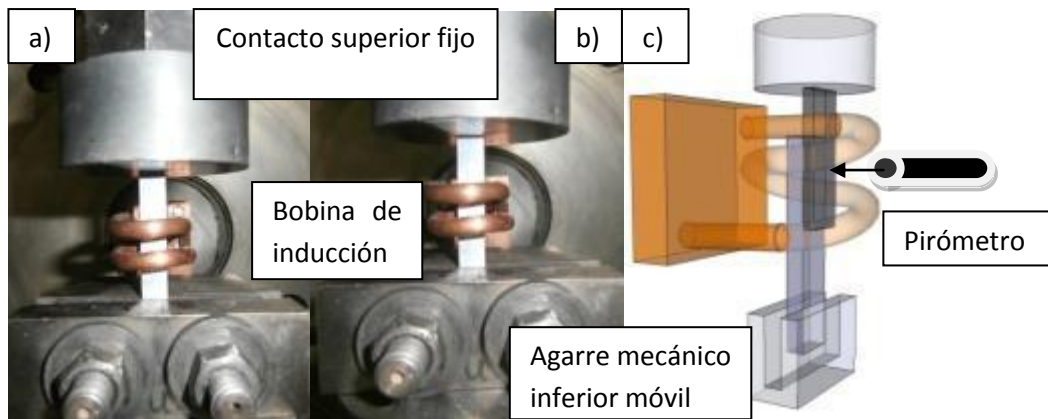


Figura 115: Imágenes de la configuración del ensayo: a) Probeta no alineada antes de que el plato comience a ejercer presión en la probeta, b) momento del contacto con la parte superior de la probeta para el alineamiento de la misma y c) Esquema de la configuración.

Una vez seguidos estos pasos se procede de distinta manera en los ensayos realizados a 350°C y a 600°C. En los últimos, a 600°C, existe un mayor grado de oxidación tanto de las piezas de Titanio como del aporte, por lo cual se realiza un vacío de 10^{-1} mbar previamente a iniciar el ensayo. Tras realizar vacío se restituye el "Cero" de la célula de carga.

En ambos casos se diseñó un ciclo de calentamiento con una rampa de $\sim 100\text{K}/\text{min}$. Al llegar a la temperatura deseada se espera 1 min antes de comenzar el ensayo. La velocidad de desplazamiento de los pistones es 0,5 mm/min, como en los ensayos realizados a temperatura ambiente. Los ensayos se llevan a cabo hasta que el sistema de ensayo detecta una caída sustancial de la carga ejercida. Por ello estos ensayos terminan sin llegar a fractura total de las probetas de unión. Una vez realizado el ensayo, las probetas son nuevamente re-ensayadas para verificar su resistencia remanente, hasta fractura.

4.5 Análisis de los resultados

4.5.1 Caracterización mecánica de las uniones con perforaciones en el CMC

A continuación se detallarán y analizarán los resultados de los ensayos previamente descritos.

4.5.1.1 Resistencia interlaminar del C/SiC tras ciclo térmico

El valor de la resistencia interlaminar del C/SiC (SICARBON®) se encuentra alrededor de 10-11 MPa antes de soportar ciclo térmico alguno (ver Tabla 7 y Tabla 8). Los ensayos del composite sin unión, sometido a un ciclo térmico idéntico al de braseado dieron como resultado una resistencia a cortadura promedio de 6,2 MPa. La fractura se llevó a cabo a lo largo de la interfaz interlaminar media, tal como se muestra en la Figura 116.

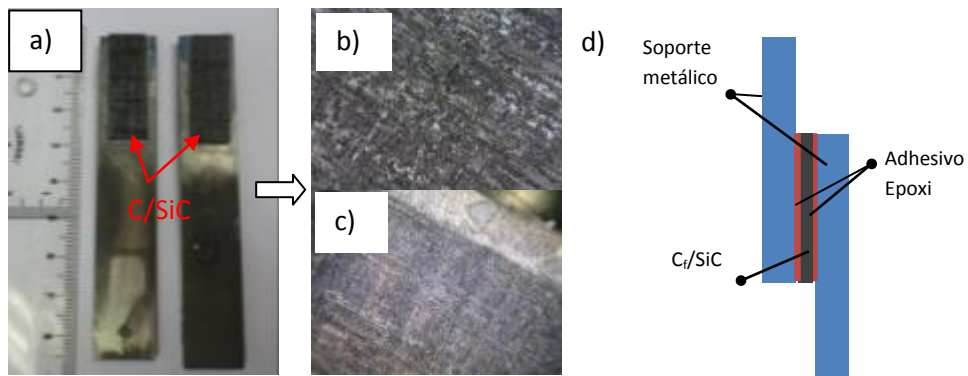


Figura 116: Imágenes de las probetas de composite C-SiC sometidas a ensayos de resistencia interlaminar. a), b) y c) muestran las intercaras de fractura y d) el esquema del ensayo a cortadura al que se sometieron.

4.5.1.2 Comparación de los resultados mecánicos en uniones con y sin perforaciones con el aporte en formato pasta

En el análisis de los resultados de la caracterización mecánica, el primer punto consiste en la comparación de los resultados mecánicos de las uniones con el CMC perforado y las uniones no perforadas. Los valores de resistencia a cortadura promedio de las 3 probetas (al menos) fabricadas para cada caso de uniones usando CMC perforado y no perforado, con las geometrías que se describen en la Tabla 39, se muestran en la Figura 117. Se observa que la perforación

puede mejorar la resistencia a cortadura por un factor de seis (B1_D resiste 11,84MPa mientras que la probeta equivalente sin perforaciones resiste sólo 2,01MPa). Es asimismo destacable que la resistencia de esta unión es dos veces mayor que la resistencia a cortadura del material CMC de referencia. Para perforaciones de igual profundidad la perforación con patrón "B" resulta en un aumento de la resistencia a cortadura de alrededor de un 33% más que con el patrón "A". Ello se comprobó con las perforaciones de 0,6 mm y 0,9 mm de profundidad.

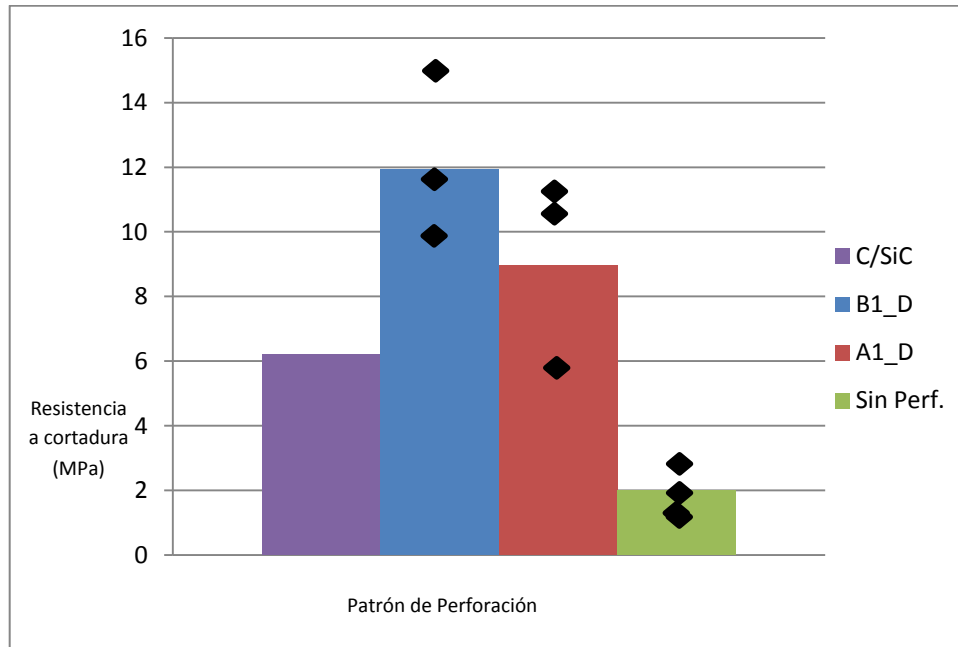


Figura 117: Resistencia a cortadura promedio de las uniones C/SiC-Ti6Al4V con las diferentes geometrías de perforación del CMC descritas en la Tabla 39.

La dispersión en el valor de la resistencia de las uniones con el CMC perforado es grande, por los problemas de llenado de perforaciones que tiene el método de braseado con el aporte en formato pasta. Para el caso de las uniones sin perforaciones, se fabricaron 4 probetas, con un promedio de 2,02 MPa y una desviación estándar de 1,77. Para el caso de las uniones B1_D, se fabricaron 3 probetas, con un promedio de 11,84 MPa y una desviación estándar de 3,32. Para el caso de las uniones A1_D, se fabricaron 4 probetas, con un promedio de 8,95 MPa y una desviación estándar de 4,72. Todos estos valores, demuestran una tendencia suficiente para escoger la ruta adecuada, la de la configuración B para seguir con el estudio (alternancia de distintas profundidades de las perforaciones en 2 direcciones: filas y columnas), pero demuestran una necesidad de mejora en la dispersión de los resultados, alcanzable con un eficiente relleno de las perforaciones.

4.5.1.3 Análisis de la rotura en uniones con y sin perforaciones con el aporte en formato pasta

En el caso de las uniones entre la aleación de Ti y el CMC no perforado, la fractura se produce en todos los casos por la pieza de C/SiC, localizándose generalmente entre la 1ª y la 2ª capa de

tejido de Carbono y en menor medida entre la 2º y 3º capa del CMC (Figura 121). Ocasionalmente, la fractura tuvo lugar por la propia intercara entre el aporte y el CMC. Por lo tanto, en las fracturas producidas a través de la pieza del CMC la intercara entre el C/SiC y la capa intermedia del aporte metálico siempre se mantiene unida e íntegra.

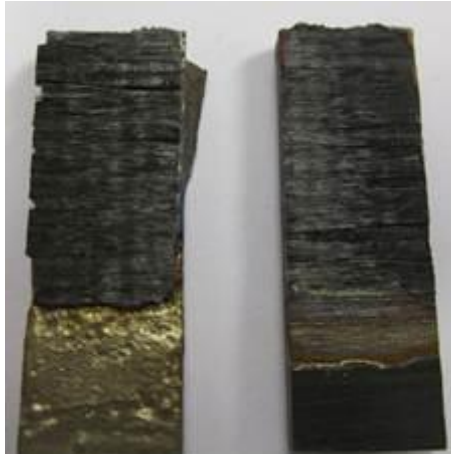


Figura 118: Superficie de fractura de la unión de aleación de Ti6Al4V/CMC sin ninguna perforación en el CMC.

Los resultados indican que las mejoras más significativas se consiguen usando una alineación de perforaciones con profundidades distintas de modo alterno en filas y columnas, la disposición tipo B1_D. De acuerdo a las observaciones realizadas, detalladas en los párrafos precedentes, se considera que esta distribución produce mejores resultados debido a que la mayor discontinuidad en la profundidad de las perforaciones dificulta el avance en el camino de las grietas. Estas grietas recorren distintas capas del CMC, consumiendo así mayor energía en el proceso de avance de la grieta hasta la fractura.

Las probetas fabricadas con la distribución de perforaciones que siguen el patrón A1_D (alternancia de profundidades de perforaciones solo en filas) también muestran un recorrido obstaculizado de las grietas de fractura, que alcanzan a distintas capas como se puede observar en la probeta fracturada de la Figura 119c. En el caso concreto de este patrón las limitaciones son en una única dimensión (la que varía en la profundidad de las grietas).

En ambos tipos de probetas con muestras perforadas los ensayos mecánicos mostraron una fractura en diferentes capas del CMC. Las sucesivas capas suponen distintas etapas en la fractura de la unión (Figura 121).

La superficie de fractura muestra que un gran número de los botones (salientes metálicos del aporte producidos por las perforaciones) persisten después de la fractura. Cuantos más de estos botones se mantengan más eficiente será su labor de obstaculización del avance de la grieta a través de la probeta. En este sentido no existen diferencias entre los dos tipos de patrones estudiados, ya que el proceso llevado a cabo es el mismo y obtiene los mismos resultados en la optimización del llenado de las perforaciones. No obstante, debe indicarse que el resultado del llenado no es perfecto y como se puede ver en las Figura 119b y Figura 119d, existen

perforaciones que no han llegado a ser completamente rellenadas. Como consecuencia, no se consigue la totalidad de los efectos beneficiosos que podrían lograrse si el llenado fuese perfecto.

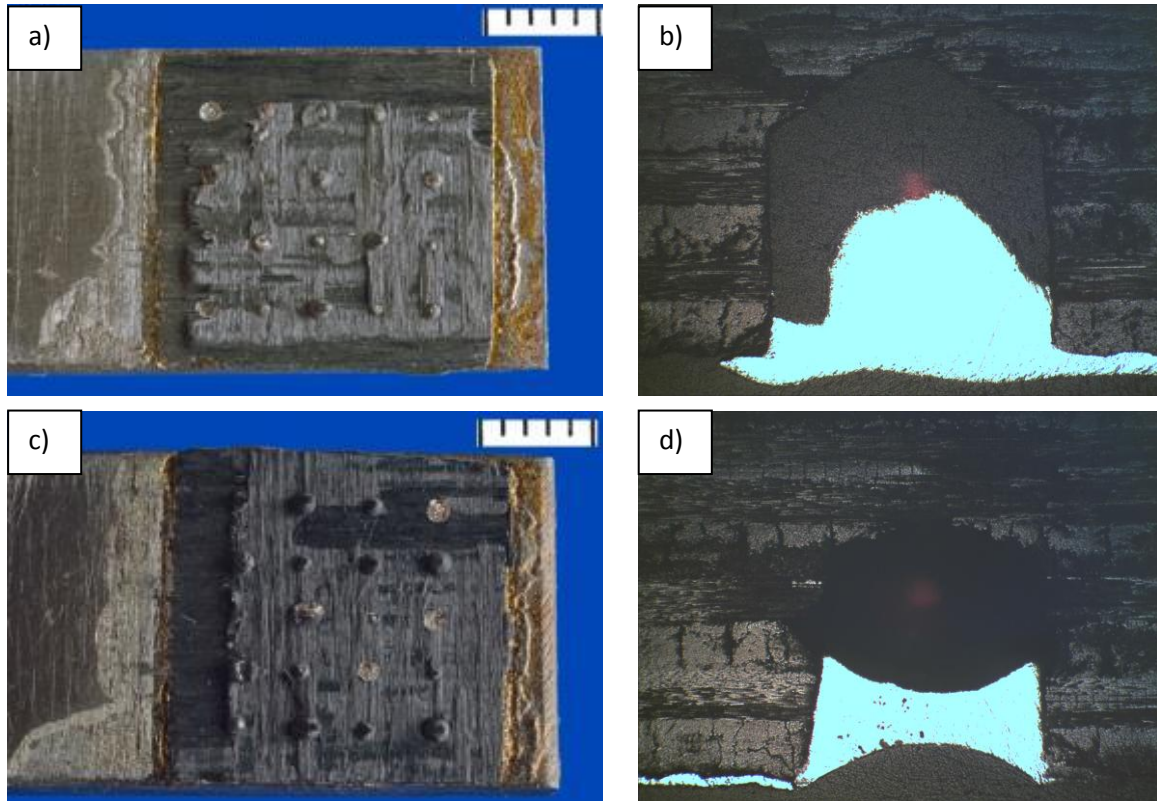


Figura 119: Probetas de cizalla con perforaciones. (a) y (c) superficie de fractura de probeta tipo CMC perforado/aleación de Ti, B1_D y A1_D respectivamente. (b) y (d) secciones transversales de las mismas probetas, B1_D y A1_D, mostrando las perforaciones sin un relleno completo.

Los “botones” se componen internamente del material de aporte Ag-Cu-Ti y externamente están cubiertos por el material CMC, que ha reaccionado con el Ti del metal de aporte. La Figura 120 presenta una superficie de fractura que muestra la morfología de un botón.



Figura 120: Superficie de fractura obtenida después de las pruebas del ensayo a cortadura de una probeta del tipo B1_D mostrando un “botón” metálico.

Teniendo en cuenta que el espesor medio de cada capa del CMC es de 0,25 mm, la perforación a profundidades de 0,4 y 0,7 mm alcanza la 2ª y 3ª capa. A su vez, la perforación a profundidades de 0,6 y 0,9 mm alcanza hasta las 4 primeras capas. La Figura 121 muestra un dibujo esquemático de la unión del CMC perforado a profundidades alternas de 0,6 mm y 0,9 mm y del CMC no perforado. En las uniones con piezas de CMC lisas la fractura se debe a su delaminación, la cual tiene lugar entre la 1ª y 2ª capa del CMC tal como se ha indicado en párrafos anteriores (Figura 121a). En el caso de uniones con CMC perforado la fractura involucra capas interiores, por lo cual el camino de la grieta es tortuoso y sigue varias etapas (Figura 121b).

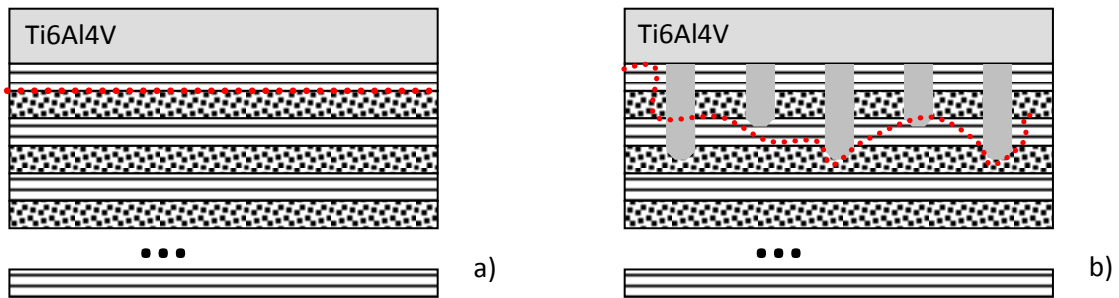


Figura 121: Esquema de la unión de la aleación de Ti con CMC. (a) Unión con superficies lisas (b) Unión con CMC perforado a distintas profundidades. La línea punteada roja describe la fractura en el CMC.

La forma de la fractura de estas uniones también se puede deducir de las curvas de carga-deformación que producen, representadas en la Figura 122. Las gráficas de fractura de las uniones con el CMC perforado muestran la resistencia más alta y exhiben una forma típica de los materiales compuestos donde se evidencian mecanismos de tenacidad típicos de materiales compuestos (microagrietamiento y desviación de grietas). Las uniones en las que usaron piezas de CMC lisas tienen una pequeña resistencia y una baja absorción de energía en la fractura, tal como indica el pequeño área bajo la curva carga/desplazamiento.

Una observación detallada indica que los escalones en las cargas que se aprecian en las gráficas se deben a las fracturas de las capas. Éstas tienen lugar en las gráficas obtenidas con todas las probetas, si bien en las probetas perforadas, al mantener un consumo de carga mayor para el avance de la grieta, no son tan notables como en el sustrato no perforado. Por otra parte, cabe destacar que en el caso de las uniones con el sustrato de CMC perforado los niveles de carga que se alcanzan después de que la mencionada fractura comience son superiores a los de las uniones con superficies lisas. Esto pone de relieve que el tipo de fractura que se obtiene en ambos métodos no difiere en un grado extremo, pero que en el caso de los sustratos perforados la caída de carga por fractura no alcanza los bajos niveles que se producen en los sustratos lisos, consumiéndose una energía muy superior en el avance de la grieta, tal como indica el gran área bajo la curva en comparación con las uniones en sustratos sin perforaciones.

La mayor tenacidad se obtiene en las probetas de perforaciones tipo B1_D, correspondientes a la Figura 122b. Ello se determina de manera cualitativa observando el área bajo la curva carga/desplazamiento en los tres casos representados en dicha figura, siendo netamente superior en el caso b.

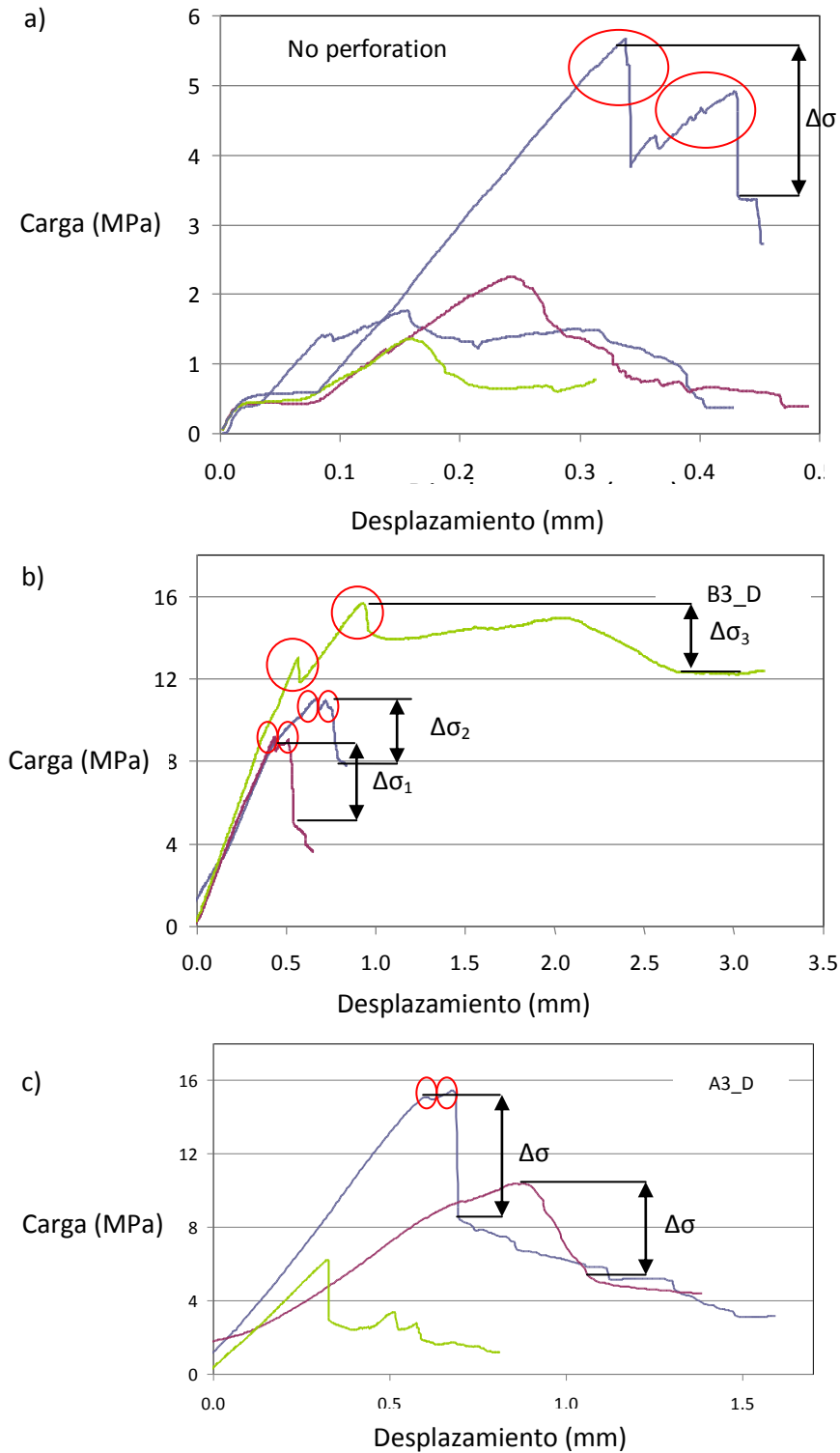


Figura 122: Gráfica carga/desplazamiento de las uniones del CMC con la aleación de Titanio. Los círculos rojos indican los picos asociados a las fracturas de cada capa del CMC a) CMC sin perforaciones, b) CMC con perforaciones en disposición del tipo B (profundidades alternadas dentro de una misma fila), profundidad 0,6-0,9 y diámetro 1mm, c) CMC con perforaciones en disposición del tipo A (filas de una misma profundidad), profundidad 0,6-0,9 y diámetro 1mm.

La razón de que la tenacidad aumente con el cambio de disposición se debe a la mayor dificultad a la que se enfrenta la grieta para avanzar. Las probetas tipo B tienen perforaciones en dos

profundidades diferentes, con lo que existe un gran número de inicios de grieta en distintas profundidades que conduce a un mecanismo de dispersión de la fractura en diversos frentes cuya confluencia es difícil, cuando no imposible. En principio, la fractura se inicia del mismo modo en todas las probetas, tanto en las de tipo A como en las de tipo B:

Cuando el componente se somete a una carga mecánica suficientemente elevada numerosas microgrietas se inician en las zonas localmente más débiles del CMC dentro de las perforaciones. Bajo carga, las microgrietas avanzan en las direcciones en que resulta más sencillo su avance (menor carga necesaria para ello). Todas van a avanzar a través del camino que menor esfuerzo requiera para su avance, siempre y cuando la tensión aplicada presente una componente en esa dirección. Por ello, cada microgrieta avanzará en direcciones “más o menos” alineadas con la dirección de la tensión aplicada, pero cada microgrieta tendrá una dirección diferente, cada una formando un ángulo propio con la dirección de la tensión aplicada.

En el caso de las probetas tipo A, en las cuales todas las perforaciones de una fila tienen la misma profundidad, las microgrietas avanzan con ligera diferencia entre sus ángulos, pero todas ellas prácticamente en el mismo plano. Por ello, habitualmente acaban uniéndose y formando un frente único, en un solo plano, el cual avanza rápidamente bajo tensión.

En el caso de las probetas tipo B se producen microgrietas en, al menos, dos planos diferentes, los cuales difícilmente pueden confluir dada la elevada resistencia mecánica en esa dirección. Adicionalmente, la distancia entre las perforaciones que acaban dentro de cada uno de estos planos es muy superior a la distancia que existe entre las mismas en los planos tipo A. Por ello, la confluencia entre las microgrietas que avanzan dentro de cada plano es más difícil que en el caso A. Todo ello conduce a que el tipo de probetas B presente una mayor resistencia que el Tipo A.

4.5.1.4 Análisis de los resultados mecánicos en uniones con distintos tipos de configuraciones de las perforaciones mediante aporte en formato pasta

El resumen de los resultados obtenidos en los ensayos a cortadura de las probetas producidas con aporte en formato pasta se compila en la Figura 123. La Tabla 42 indica además de los resultados las características relevantes de cada tipo de probeta.

La relación entre el tipo de probeta (y sus perforaciones) y el área total de unión así como el volumen total de las perforaciones es directa con la resistencia de la unión. Cuando el perímetro de las perforaciones aumenta, también lo hace el área de contacto de la intercara de unión y por consiguiente la resistencia de la unión. Aquí es importante recalcar que existe una ligera diferencia entre las probetas testadas con un área de unión de 15X15mm y las de 10X20mm, dado que las primeras (correspondientes a las del tipo B1_D analizadas en el primer apartado) alcanzan una mayor área de unión. Hay que recordar que la tensión residual se hace máxima en los puntos extremos de las secciones de unión, y que por lo tanto el valor máximo de la tensión

residual aumenta cuando la longitud del área de unión aumenta (sus extremos están más alejados).

Por otro lado, el aumento del volumen de las perforaciones, en caso de que estas perforaciones sean rellenadas de una forma eficiente, se traduce en un aumento del volumen de las partes metálicas formadas por el aporte, que por su naturaleza dúctil ayudan a disminuir las tensiones y a aumentar la resistencia de la unión.

Tabla 42: Características de los tipos de probetas con aporte tipo pasta ensayadas a cortadura.

Código Perforación	No perf.	B1_VD	B2_VD	B3_VD	B4_VD	C1,5_S	C1,5_D	C1,5_VD
Diámetro (mm)	-	0,5	1	1	1	1,5	1,5	1,5
Profundidad (mm)	-	0,4-0,7	0,4-0,7	0,6-0,9	1,1-1,4	0,4-0,7	0,6-0,9	1,1-1,4
Área de contacto de la unión (mm ²)	200	217,27	223,55	232,97	256,52	221,98	231,086	253,851
Vol. Perforaciones (mm ³)	-	2,01	8,6	11,78	19,63	18,16	20,14	33,39
Resistencia de la unión (MPa)	2,02	1,45	2,26	11,84	5,27	2,32	7,24	10,35

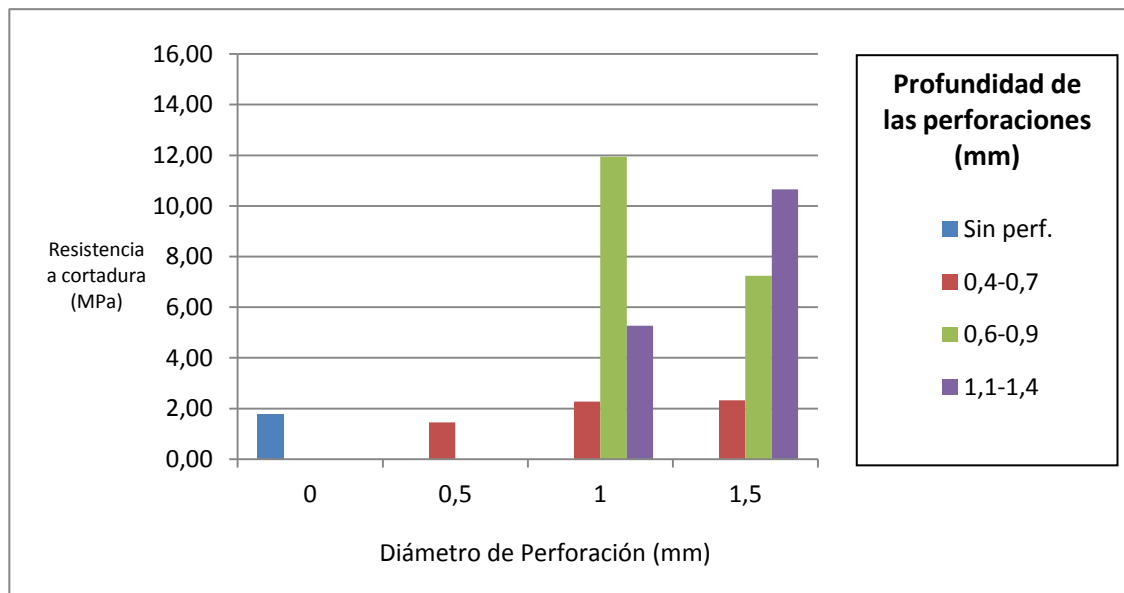


Figura 123: Relación entre la resistencia a cortadura de las uniones realizadas con el material de aporte Ticusil en formato pasta según el diámetro y profundidad de las perforaciones.

La perforación de baja profundidad de 0,4mm y 0,7mm tiene un efecto positivo (menos en el caso de B0,5_S) sobre la resistencia a cortadura, aunque no notable. Las probetas B1_S y C1,5_S, con los orificios de menor profundidad, no logran el relleno total de las perforaciones con el metal de aporte y la resistencia a cortadura es ligeramente superior a la del CMC no perforado.

En las probetas donde las perforaciones son de un diámetro pequeño (0,5mm), el tamaño de los granos de la pasta (325 mesh) resulta demasiado grande y dificulta el llenado completo de las perforaciones, quedando a falta de material de aportación. Con esta profundidad de las perforaciones de 0,7 y 0,4 mm, la rotura se produce por las capas cercanas a la intercara de unión, por lo que no existe una gran diferencia en la zona de rotura frente a las probetas realizadas sin perforaciones. Además al no producirse el llenado de las perforaciones el aporte solo reacciona con la parte plana del CMC, con lo que en la práctica se reduce el área de contacto, y la resistencia. El efecto de la perforación se hace notable e importante cuando aumenta la profundidad de los orificios a 0,6 mm y 0,9 mm.

Los valores de resistencia de los patrones de perforación más profundos, los de B1_VD (1,1-1,5mm), son inferiores a los de probetas con perforaciones de una menor profundidad. Una de las razones para esta disminución puede ser la dificultad de llenado de los orificios a través del formato de pasta, por la posible creación de huecos o burbujas de aire en la pasta debido a su difícil acceso. Por este mal llenado, por la imposibilidad de la inclusión de excedente de aporte como en el caso de las láminas o de un posible apelmazamiento más efectivo como en el formato polvo, el orificio inicialmente relleno de pasta no parte de un porcentaje del volumen del orificio completo. Además al contraerse al fundirse, hace que no llegue a rellenar todo el volumen del orificio de un modo aún más pronunciado. Ello es acorde con los resultados que se obtienen en el caso de las perforaciones de mayor diámetro (de 1,5 mm), donde el porcentaje de huecos o burbujas de las mismas ha sido menor, al tener un acceso más sencillo al orificio. Con ello se consigue un punto de partida para el aumento del volumen del botón creado, y aunque teóricamente al aumentar el diámetro del orificio la contracción es mayor, el resultado final de los distintos efectos (sobretudo el mayor volumen del orificio) es un botón del aporte con un mayor volumen. Este aumento del volumen del botón desemboca en una mayor capacidad para resistir las tensiones de la unión y de ejercer de ayudar a la resistencia de la misma.

El caso con los que se obtienen mejores resultados es con el patrón B1_D, consistente en perforaciones de 1 mm de diámetro y 0,6-0,9 mm de profundidad. En este caso se obtiene el mayor valor de resistencia a cortadura. Sin embargo se tiene una importante dispersión de los resultados obtenidos en distintas probetas, provocada por la falta de reproducibilidad del llenado de los orificios. Esta falta de reproducibilidad en el llenado, que supone el mayor fallo del formato del aporte para este caso, desemboca en unos resultados en los que los teóricamente más resistentes, los orificios más profundos, no consiguen obtener unos resultados óptimos.

4.5.1.5 Análisis de los resultados mecánicos de las uniones de distintos tipos de configuraciones en las perforaciones con el aporte en formato lámina y su comparación con el formato en pasta

La comparación entre los resultados obtenidos en probetas producidas con aporte en formato tipo lámina y en formato tipo pasta muestran globalmente que el formato de lámina conduce a

mejores resultados. La Figura 124 muestra los resultados promedio obtenidos en probetas producidas con los cuatro tipos de patrones (B1_VD, C1,5_S, C1,5_D y C1,5_VD) en los que se ha podido comparar el resultado de la resistencia a cortadura. Se fabricaron dos probetas para cada caso analizado.

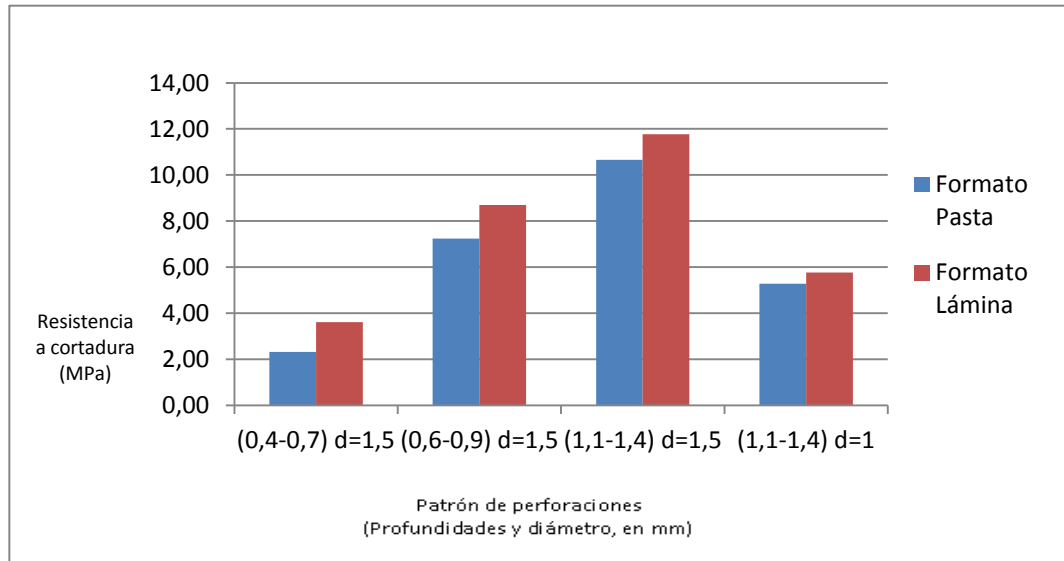


Figura 124: Comparación de la resistencia a cortadura en probetas con perforaciones producidas con aporte en el formato de lámina y en el formato de pasta.

La superioridad en la resistencia a cortadura de las uniones producidas con los aportes de formato lámina sobre las de pasta en las probetas de tipo C1,5_S (perforaciones de 0,4-0,7 mm de profundidad y 1,5 de diámetro), C1,5_D (0,6-0,9 mm de profundidad y 1,5 de diámetro), C1,5_VD (1,1-1,4 mm de profundidad y 1,5 de diámetro) y B1,5_VD (0,6-0,9 mm de profundidad y 1,5 de diámetro respectivamente) tiene 4 plausibles razones significativas:

En primer lugar el efecto anclaje de las protuberancias metálicas que encajan en las perforaciones provoca un aumento de la resistencia, que es superior debido al mejor llenado en este formato y el consiguiente aumento del número y volumen estos elementos respecto a probetas con perforaciones menores o con un formato de peor llenado.

En segundo lugar, cuanto mayor es el área de contacto mayor es la resistencia de la unión. Las variables de los patrones de perforación (diámetro y profundidad) afectan a este fundamental parámetro (ver Tabla 42).

En tercer lugar existe una relajación de tensiones en el sustrato debido a la presencia de las perforaciones. Por un lado tenemos el efecto de los cambios de dirección en el sentido de las tensiones en la intercara de unión (compresión en la zona metálica y tracción en la zona cerámica), el cual produce un alivio tensional. Por otro lado, la ductilidad del material de aporte (principalmente Ag-Cu) que rellena las perforaciones funciona de la misma manera, favoreciendo la relajación tensional. Cuanta mayor cantidad de material dúctil haya entre las intercargas de unión, es decir, cuanto más volumen ocupen las perforaciones, esta relajación será mayor, las tensiones residuales disminuirán y la resistencia de la unión aumentará. En este sentido es más importante el diámetro que la profundidad. Esto es lógico al pensar en el peso de

cada parámetro en el volumen de la perforación definida bajo la relación $V=h\pi r^2$, con el diámetro multiplicando en un grado superior. Estos hechos se ven reflejados en las gráficas de la Figura 125c y Figura 125d.

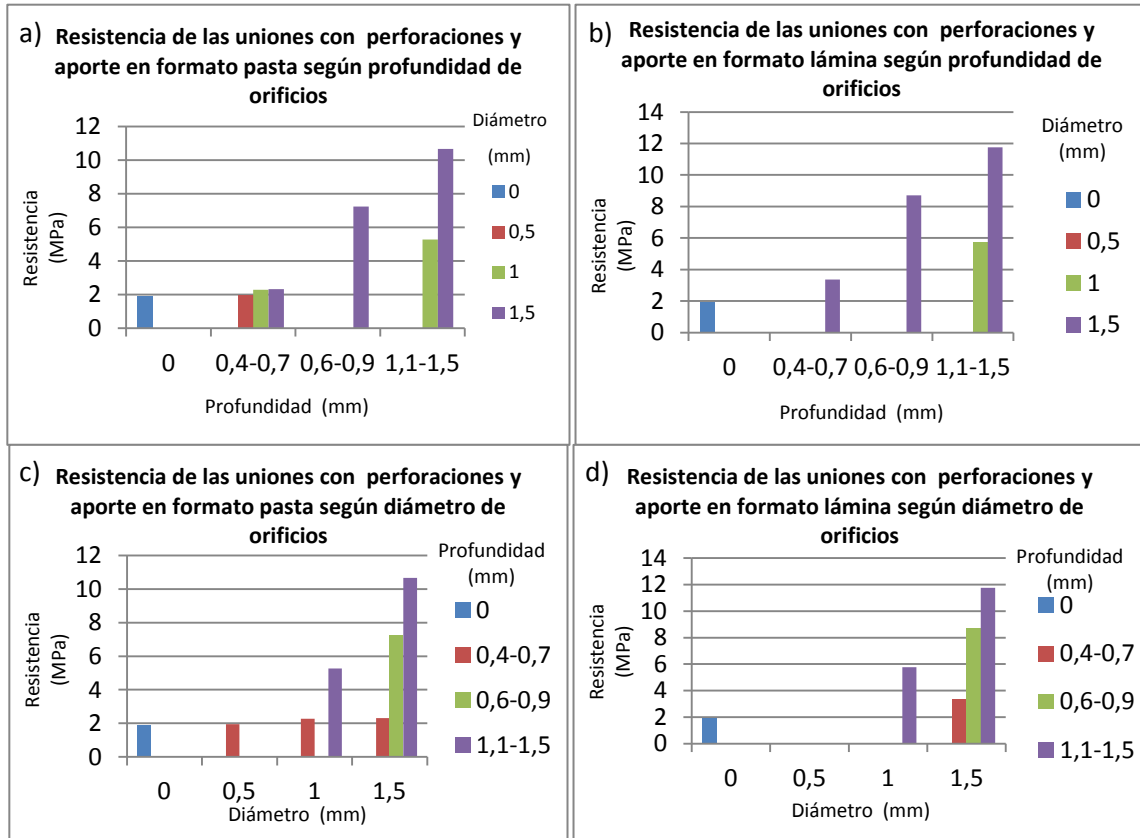


Figura 125: Resultados de los ensayos a cortadura de las uniones perforadas ordenados por las dimensiones de los orificios para: a) el aporte en formato pasta y ordenadas según la profundidad, b) el aporte en formato lámina y ordenadas según la profundidad, c) el aporte en formato pasta y ordenadas según el diámetro, d) el aporte en formato pasta y ordenadas según el diámetro.

Por cuarto y último lugar, la profundidad lleva a favorecer una mayor distancia de la fractura a la intercara de unión. Así, al llevarlo a una capa más alejada, pueden entrar en juego más capas en la trayectoria de la fractura que se oponen al avance de la misma, conduciendo a los mecanismos de microfractura y dispersión de grietas explicados en apartados precedentes.

Al no ser rellenadas las perforaciones por la pasta en un grado tan bueno como el que se obtiene con la lámina, las uniones con el aporte en pasta no consiguen la capacidad total de mejora que las perforaciones pueden aportar a la unión: El área de contacto no es la máxima posible, el volumen de aporte (metal dúctil) en la intercara no llega a ser completo, y es previsible que las microgrietas que inician la fractura no se produzcan en las capas más profundas sin un llenado de las perforaciones eficaz.

Por ello, la causa de la diferencia entre los resultados obtenidos entre las probetas producidas con aporte en pasta y las producidas con aporte en lámina es atribuida al distinto grado de relleno de los orificios perforados. En el caso del aporte en lámina el relleno de los mismos es casi completo. Se ha realizado una estimación cualitativa de la mejora del llenado, ver la Tabla

43, mediante análisis visual de las superficies de fractura de las distintas probetas. Se califican como perforaciones rellenas aquellas en las que con una inspección óptica simple se evidencia que existe una reacción en todo el "botón" de aporte. La reacción del metal de aporte con el CMC permite identificar por coloración si la reacción ha sido total o no. Si la coloración es oscura se determina que la reacción se ha producido. A su vez, en las perforaciones fallidas, por no estar completamente rellenas, los "botones" obtienen un color metálico en su superficie superior, al no alcanzar contacto con el CMC (ver Figura 126).

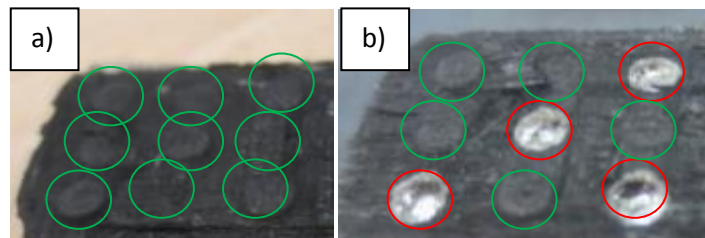


Figura 126: Superficie de fractura de las probetas (ambas imágenes de probetas del tipo C1,5_S) tras ser fracturadas en el ensayo de cizalla. Se aprecian los llenados de las perforaciones rodeados por colores, para correctos en verde y para defectuoso en rojo, correspondientes al mismo patrón (1,5 mm de diámetro y profundidad de 0,4 y 0,7 de manera alternada), empleando un material de aportación en formato de lámina (a) y en formato de pasta (b).

Después de inspeccionar visualmente las fracturas de todas las probetas ensayadas a cortadura, se descubrió que mientras que el número de los orificios de las uniones usando el formato de lámina que se llenan de una manera óptima es un 95%, cuando se emplea la pasta llega sólo hasta un 55% del total de los orificios fabricados. La Tabla 43 desgrena la cantidad de los orificios con defectos en el llenado para las probetas de cada formato de aporte. Como se ha expuesto en la sección introductoria, el exceso de material que el formato laminar posee asegura un mejor llenado, imposible con el formato de pasta por el desplazamiento de este cuando el utillaje ejerce la presión necesaria para el posicionamiento de las piezas (más adelante se analiza este aspecto). Este llenado tiene lugar en la práctica totalidad de los orificios disponibles, lo cual conduce a un aumento continuo de la resistencia al aumentar el diámetro y la profundidad de los orificios dentro de los márgenes estudiados en este trabajo.

Dado que el número de probetas analizadas de cada tipo no es muy grande, la dispersión estadística de los resultados medidos en cada tipo de componente es muy grande (ver Tabla 43), no siendo significativo su análisis. No obstante, cabe destacar que en las probetas donde el llenado fue deficiente (por ejemplo, tipo C1,5_S con resistencia promedio de 2,32MPa en el caso del aporte en pasta y tipo C1,5_VD con 11,86 MPa en aporte en lámina) la reproducibilidad de los valores de resistencia obtenidos en distintas probetas es muy grande, dado que todas ellas presentan la misma deficiente calidad. En la Figura 124 se resumen los valores que permiten comparar los resultados obtenidos con ambos formatos de aporte.

El uso de láminas produce mayor llenado de los agujeros que la pasta por diferentes motivos. El primero, debido a la propia composición del aporte ya que la pasta incluye compuestos orgánicos en un porcentaje aproximado al 10%vol. Al alcanzar las altas temperaturas del proceso se pierden estos compuestos y se crean huecos. En una unión entre superficies lisas estos huecos se rellenan con el material fundido ayudados por la presión durante el proceso,

pero en una superficie con perforaciones como las de este estudio el relleno de estos huecos es difícil. Por otro lado, las láminas contienen material en exceso, como se indicó en el apartado correspondiente a la fabricación de estas uniones, asegurando el completo llenado de los orificios.

Tabla 43: Relación del % del número de orificios con defectos en el relleno respecto del total de las perforaciones para cada formato de aporte y dimensiones de los orificios

Tipo de Probeta	Efectividad llenado total del aporte.				Dimensiones del patrón de perforación
	Lámina		Pasta		
	Relleno fallido	Desviación estándar Resistencia unión (MPa)	Relleno fallido	Desviación estándar Resistencia unión (MPa)	
C1,5_S	0%	0,42	40%	0,17	Prof. 0,7-0,4 D=1,5
C1,5_D	0%	1,5	26,33%	4,6	Prof. 0,6-0,9 D=1,5
C1,5_VD	16,7%	6,18	40%	2,5	Prof. 1,1-1,4 D=1,5
B1_VD	0%	1,08	100%	2,96	Prof. 1,1-1,4 D=1
Total tipo C	5,5%		36%		D=1,5
Total tipo B	0%		100%		D=1
Total	3,4%		45%		

La posibilidad de aumentar la cantidad de pasta de aporte incluida en las uniones para asegurar un mayor llenado hubiera producido dificultades a la hora de un óptimo posicionamiento de las partes, debido a la altura excesiva que hubiera alcanzado en la colocación de las piezas superiores. Así durante el proceso de braseado el movimiento relativo de las piezas hubiera sido perjudicial para una óptima unión. Otro factor limitante es el modo de ejercer la presión requerida durante el braseado. Un espesor del aporte aumentado (consecuencia de la mayor cantidad) provocaría una falta de presión durante el momento de la fusión del aporte, o en caso de ejercer una presión suficiente para el mantenimiento de esta presión durante el braseado, la pasta se desbordaría previamente durante la colocación de las piezas a unir.

Hay dos factores en los que las uniones con perforaciones de mayor profundidad se diferencian de las de menor profundidad. En primer lugar, la fractura se produce a través de la capa ubicada a la altura que alcanzan las perforaciones pico (en el caso de las perforaciones de 1,1-1,4 mm de profundidad se llega hasta la 5ª capa), por lo que se encuentra más alejada de la zona soldada que en uniones con perforaciones menos profundas. En segundo lugar, la resistencia de la unión aumenta debido a las mayores dimensiones de las perforaciones y su consiguiente relleno, llegando a valores superiores a la propia resistencia interlaminar del CMC, lo cual conduce a que la fractura se produzca en toda la extensión de la pieza (Figura 127) mostrando una delaminación que alcanza no sólo al área de unión, sino a la longitud completa de la probeta. En ocasiones esto tiene lugar en las capas correspondientes a los extremos de los botones más profundos, y en otras ocasiones tiene lugar en capas a las que no han llegado las perforaciones.

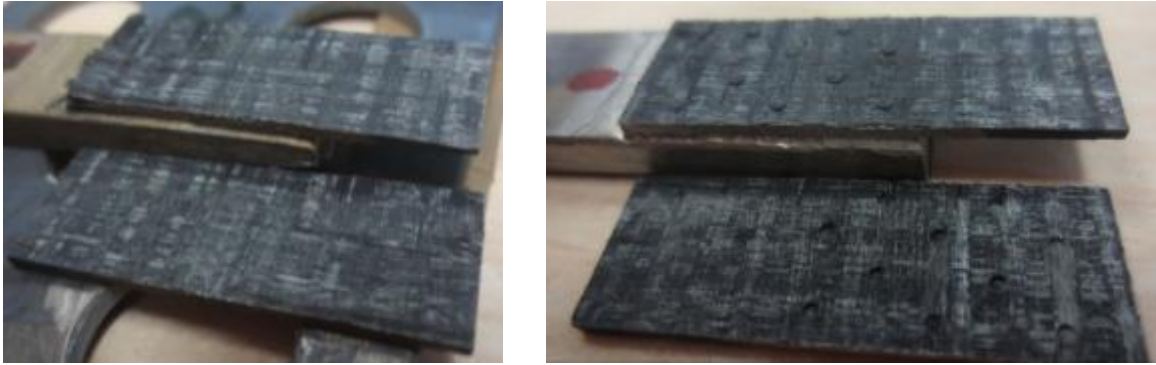


Figura 127: Superficie de fractura de las probetas C1,5_VD (izda.) y B1_D (dcha.), mostrando una fractura interlaminar fuera de las zona perforadas (izq.) por la sección completa del CMC y una fractura interlaminar por las zonas con perforaciones. (dcha.)

4.5.1.6 Resultados mecánicos con y sin perforaciones a diferentes temperaturas

Los ensayos realizados a diferentes temperaturas (RT, 350°C y 600°C) presentaron los resultados que se muestran en la Figura 128. La profundidad en la perforaciones (y el consiguiente volumen que estas ocupan) continúa siendo un factor fundamental para el incremento de la resistencia también a altas temperaturas (Figura 128a y b).

Se fabricó un número diferente de probetas según su temperatura de ensayo y tipo de configuración, como está definido en la Tabla 44. Para el caso de 350°C, la temperatura intermedia entre la ambiente y la máxima, se fabricaron menos muestras, dos probetas por cada tipo, por su único objetivo como valores comparativos. La temperatura máxima de ensayo (600°C) corresponde al límite térmico de la unión durante su empleo. Para determinar el comportamiento de las distintas uniones en esta temperatura de ensayo se fabricó un mayor número de muestras.

Tabla 44: Relación del tipo de probeta y la cantidad de muestras fabricadas para los ensayos a cortadura de las uniones perforadas y no perforadas a alta temperatura.

Tipo de Probeta	Dimensiones del patrón de perforación	Nº Probetas	
		350°C	600°C
Sin perfor.	-	2	5
B0,5_s	Prof. 0,7-0,4 D=0,5	2	2
B01_S	Prof. 0,7-0,4 D=1	2	2
C1,5_D	Prof. 0,6-0,9 D=1,5	-	5
C1,5_VD	Prof. 1,1-1,4 D=1,5	-	5

Los resultados obtenidos indican que con el aumento de la temperatura la resistencia de las uniones sin perforaciones se mantiene en unos parámetros constantes (a la temperatura intermedia disminuye ligeramente y a la temperatura máxima vuelve a aumentar), mientras que

las probetas con perforaciones donde el diámetro es mediano (tipo B1_S y B1_VD) se obtiene un aumento de la misma. Por otra parte, cuando la profundidad y el diámetro de las probetas es muy grande (C1,5_VD, el de mayor diámetro y profundidad) la resistencia a elevadas temperaturas es inferior a la que se obtiene a temperatura ambiente.

Por un lado, a mayor temperatura el aporte se vuelve más dúctil. Con ello se ayuda a que las tensiones residuales se relajen y a que la resistencia de la unión sea mayor (30% superior en el caso de probetas sin perforación y en el caso de probetas con perforaciones de 1mm de diámetro y 1,1-1,4mm de profundidad, B1_VD, y un 100% para el caso de probetas con perforaciones de de 1mm de diámetro y 0,4-0,7mm de profundidad, B1_S).

Por otro lado, la dispersión derivada de la variabilidad del relleno de las perforaciones conduce a que en algunas probetas no se determinase un aumento de la resistencia mecánica frente a la resistencia media determinada a temperatura ambiente (la cual se trataba, asimismo, de un dato estadístico con gran dispersión). Así, por ejemplo, cuando se observan los resultados obtenidos en probetas con perforaciones del tipo C1,5_VD (diámetro y profundidades de perforación máximos), la dispersión es muy grande, con un rango de valores que incluye desde 3 MPa hasta 11 MPa. Ello es atribuido a la gran dificultad en reproducir probetas con la misma cantidad de llenado en las perforaciones.

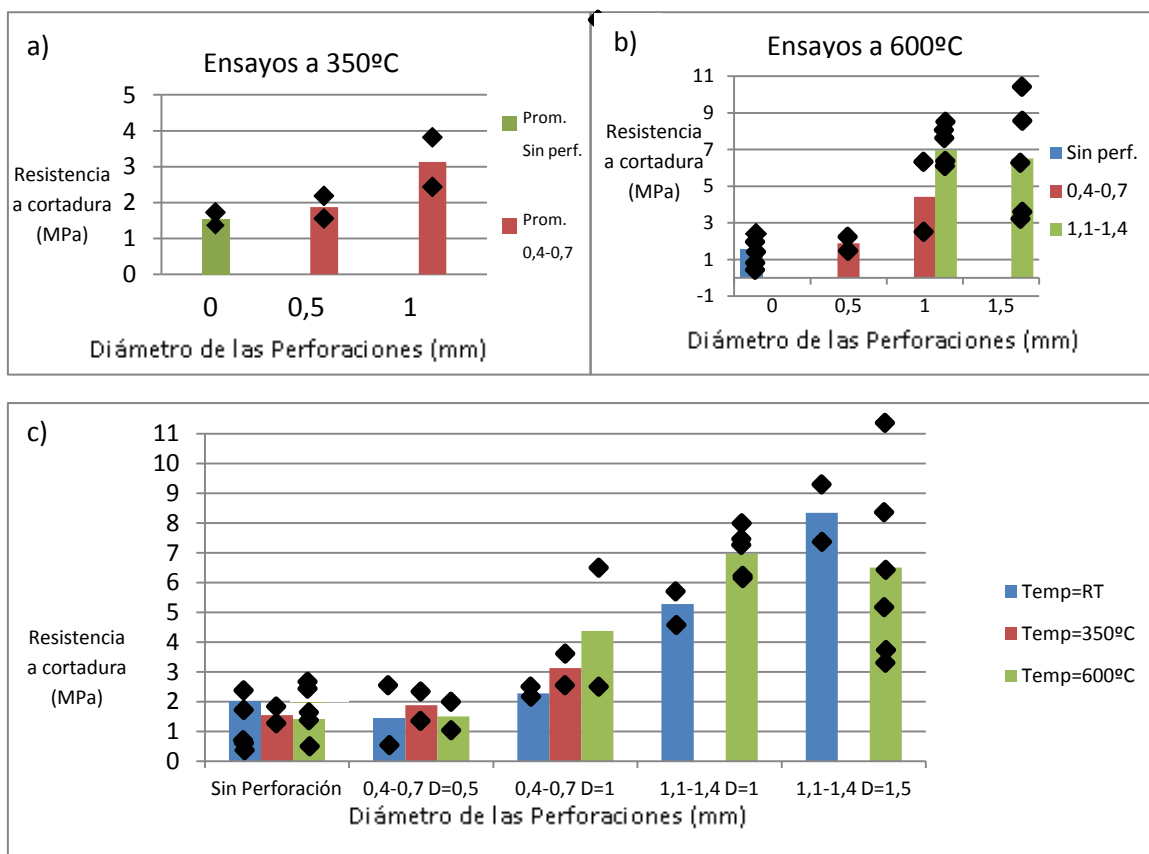


Figura 128: Resultados de los ensayos de las uniones Ti-CMC a diferentes temperaturas a) temperatura de ensayo 350°C b) temperatura de ensayo 600°C y c) Datos obtenidos a T ambiente, 350° y 600°C.

Para cuantificar estas dispersiones se pueden ver en la figura anterior todos los valores de los ensayos a cortadura realizados, siendo el valor promedio para el caso de 350°C, la temperatura

intermedia, en las uniones sin perforaciones una resistencia a cortadura de 1,55 MPa, para B0,5_S (0,4-0,7 mm prof. y 0,5 mm diám.) de 1,85 MPa y para B1_S (0,4-0,7 mm prof. y 1 mm diám.) de 3,13 MPa. La dispersión aumenta con el tamaño de las perforaciones, lo cual se atribuye a que estas probetas han sido fabricadas por medio del aporte en formato pasta, no siendo eficaz su llenado.

Para la temperatura máxima (600°C), tenemos las uniones sin perforaciones con una resistencia a cortadura de 2,66 MPa, B1_VD (1,1-1,4 mm prof. y 1 mm diám.) de 6,97 MPa y C1,5_VD (1,1-1,4 mm prof. y 1,5 mm diám.) de 6,51 MPa. Aquí el efecto es aún más pronunciado ya que se emplean perforaciones de la máxima profundidad. Incluso se evidencia que esta dispersión ha causado que el resultado de resistencia a cortadura de las uniones con perforaciones del tipo B1_VD, hayan superado en promedio a las de C1,5_VD, que por tener una perforaciones de mayor volumen deberían de suponer un mayor aumento para la resistencia de la unión. La gran dispersión derivada de la combinación de grandes perforaciones y el formato de aporte no tan eficaz en el llenado han llevado a un resultado menor en la probeta teóricamente más reforzada.

Para las probetas del tipo B a 600°C tenemos B0,5_S con una resistencia a cortadura de 1,50 MPa y B1_S con una resistencia a cortadura de 4,37 MPa. Vemos una menor desviación estándar cuanto menor relevancia tienen las perforaciones fabricadas en las probetas, en este caso por su menor profundidad.

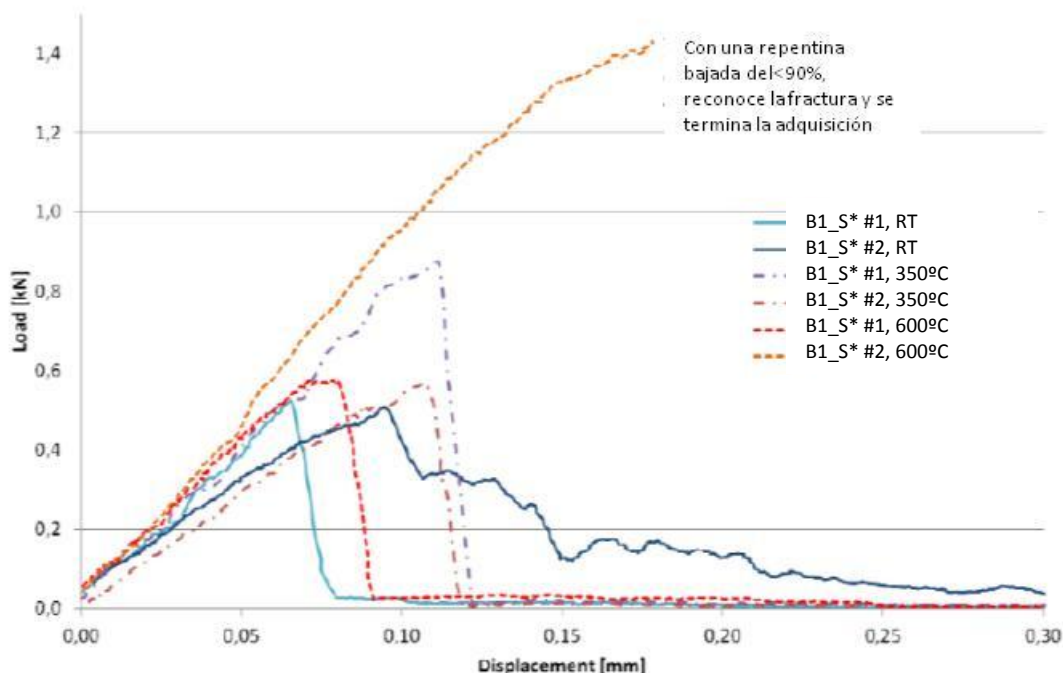


Figura 129: Curvas tensión-deformación de las uniones perforadas B1_S* (orificios de 1mm de diámetro, 0,4-0,7 mm de profundidad) ensayadas a distinta temperatura.

Las fracturas de las probetas ensayadas a estas temperaturas (350°C y 600°C) no muestran diferencias significativas respecto de las fracturas obtenidas a temperatura ambiente. Así,

algunas uniones fallan de manera frágil mientras que otras evidencian algo de plasticidad. No obstante, la gran dispersión de los resultados impide extraer conclusiones, o siquiera indicaciones sobre el efecto de la temperatura en el modo de fractura. En las curvas tensión-deformación (ver Figura 130) en las uniones que alcanzan un nivel de carga más importante, la fractura se produce con una bajada marcada de una manera frágil, como ha sucedido en las probetas de B0,5_S, B1_S* y en las probetas sin perforación.

4.5.1.7 Resultados de resistencia residual a temperatura ambiente en uniones ya ensayadas a alta temperatura.

Las probetas ensayadas a elevadas temperatura no fueron fracturadas hasta una rotura completa. Los ensayos en máquinas universales finalizan cuando la máquina advierte una disminución violenta de la carga. Si el material es frágil ello implica la rotura total. Por el contrario, si el material presenta algún mecanismo de tenacidad, la probeta no se fractura completamente. Esta es la situación con los materiales aquí estudiados. Las probetas fueron extraídas de la máquina tras la abrupta caída de carga y se seleccionó un tipo representativo de las probetas perforadas, C1,5_VD (máximo diámetro y profundidad de orificios), para ser ensayado posteriormente a temperatura ambiente para determinar la resistencia residual remanente en la muestra. Una muestra del aspecto que presentan las curvas tensión-deformación obtenidas de este modo se puede observar en la Figura 130, correspondiente a la probeta C1,5_VD, del tipo d=1,5mm y profundidad 1,1-1,4 mm ensayada a 600°C.

Es resaltable que después del ensayo a 600°C, el valor de la resistencia a cortadura (por ejemplo en la unión de d=1,5mm y prof.=1,1-1,4 mm, ≈ 2 MPa) es cercano al valor inicial de la unión sin ningún tipo de variación.

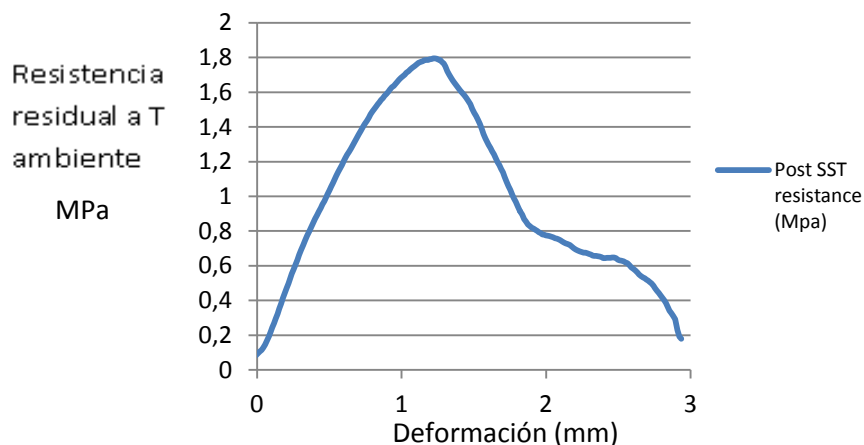


Figura 130: Resistencia residual a temperatura ambiente de una probeta ensayada a 650°C con unión del tipo d=1,5mm y profundidad 1,1-1,4 mm.

4.5.2 Microestructura de las uniones con CMC perforados

En el estudio microestructural de las probetas perforadas se han analizado diferentes secciones de las mismas, en las que se observa tanto el llenado de las perforaciones, como las reacciones creadas en las intercaras o las fases que componen los orificios rellenos. Además se hace un análisis de los posibles defectos como huecos o grietas, encontrados en estos elementos. Se comienza empleando uniones sin perforaciones como referencia para las que incluyen modificaciones en forma de perforaciones en el CMC.

La Figura 131 muestra la composición de las diferentes capas de la unión tipo entre la aleación de Titanio Ti6Al4V y el composite cerámico C/SiC braseada con el aporte metálico Ticusil, utilizado tanto en formato de pasta como en formato de lámina. El estudio microestructural de la unión sin perforaciones se muestra en el capítulo 3 del presente documento. En dicho capítulo se muestra que la mojabilidad del aporte Ag-Cu-Ti es buena con ambos materiales. Las uniones producidas son estructuralmente sólidas y ambas intercaras de la unión están libres de grietas.

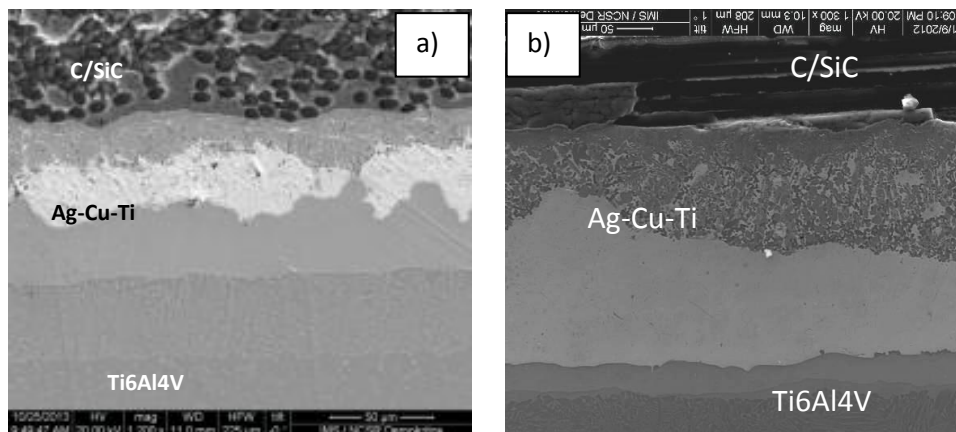


Figura 131: Sección transversal de la unión CMC/Ti6Al4V a) con el aporte Ag-Cu-Ti en forma de pasta. b) con el aporte Ag-Cu-Ti en forma de lámina.

La Figura 132 muestra una unión de CMC perforado /Ti. No se detectan defectos alrededor de la perforación. Las tensiones térmicas debidas a la diferencia del CTE con el material base no producen grietas aparentes. Las zonas grises-claras que se observan se corresponden con fases ricas en Ag, mientras que las más oscuras son zonas formadas por Ti_xCu . Esta última fase se encuentra en menor cantidad comparada con la unión sin perforaciones por el uso del Ti como metal activo en ambas intercaras de la unión lisa. Dado que en las fases cercanas a la intercara con el C/SiC se acumula una gran cantidad de Cu, la zona rica en Ag se queda en mayor cantidad en la zona central del aporte.

En la zona de relleno de las perforaciones se encuentran las fases compuestas por Cu y Ag. Se diferencian 2 tipos de fases, las ricas en Ag de un tono más claro y las zonas ricas de Cu de un

color más oscuro. Se forman cristales de TiCu de un color gris con los excedentes de tanto Ti como Cu, que no abundan porque la reacción prioritaria tiene lugar entre el Ti y el C/SiC.

Esta unión presenta una gran cantidad de zonas ricas en Cobre (Figura 132), tal como se puede ver en el mapeado (Figura 132c) de la intercara entre el aporte interno de la cavidad y el C/SiC, las zonas ricas en Ag son más abundantes en la zona del interior aunque existen también zonas ricas en Cu. Se observa también cómo cierta cantidad del elemento Cu reacciona con el Ti para formar TiCu, el cual difunde hacia la intercara del C/SiC. Como hemos visto anteriormente, cuanto más dúctil sea el interior de las cavidades mejores propiedades obtiene la unión, y en este caso que se componga en su mayoría por Cu y Ag lo facilita, quedándose el Ti en esta ocasión limitado a su reacción con la intercara del CMC.

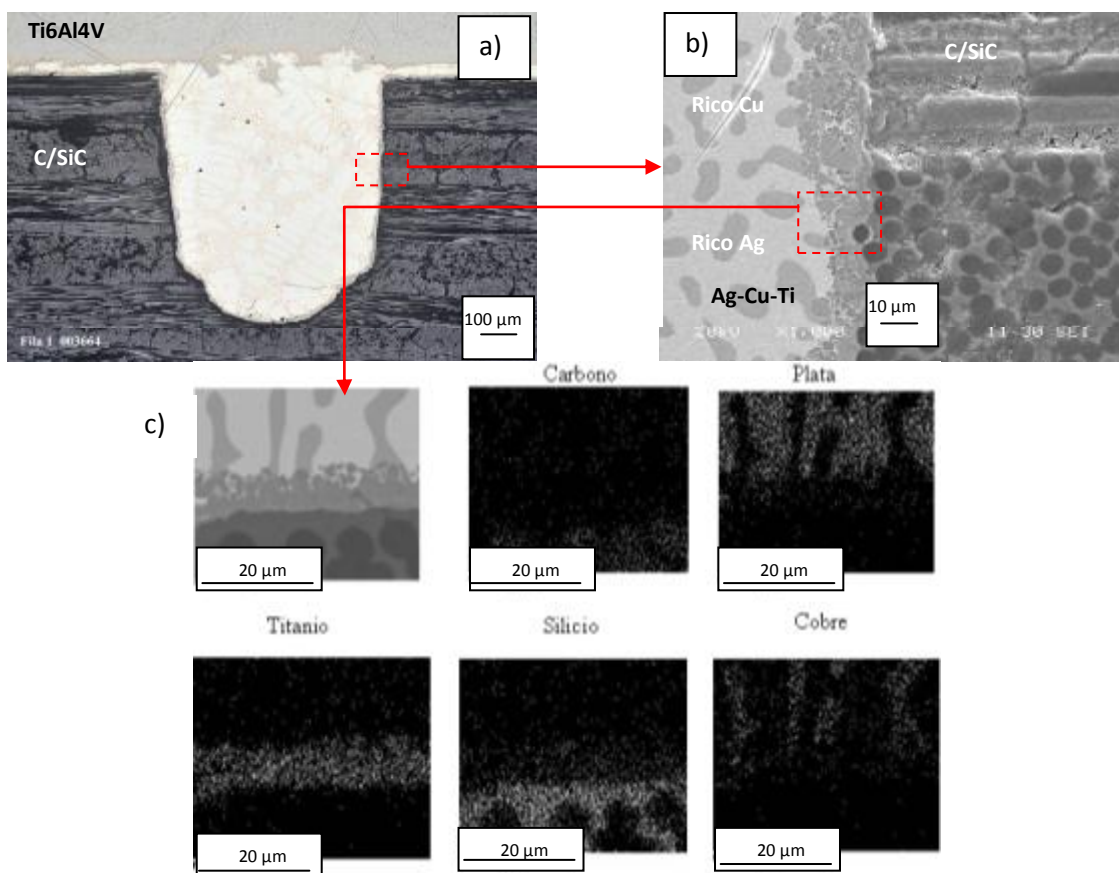


Figura 132: Sección transversal de la zona de la perforación en una probeta de unión CMC/Ti6Al4V usando el material de aporte Ag-Cu-Ti en formato de pastas) imagen general b) detalle de la interfaz de la misma. c) Mapeado del detalle de la intercara entre aporte y el C/SiC.

El análisis de secciones en las que existen algunas cavidades que no se rellenan de una manera completa no muestra diferencias reseñables respecto de las anteriormente explicadas.

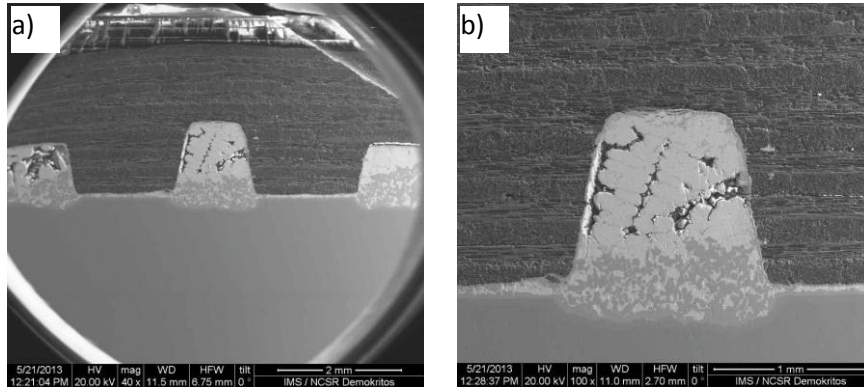


Figura 133: Imágenes de la a) sección de la unión SICARBON/ Ti6Al4V usando aporte Ag-Cu-Ti en forma de lámina y b) micrografía de la sección del C/SiC perforado de la unión con Ti6Al4V usando el aporte Ag-Cu-Ti en forma de lámina.

4.6 Conclusiones

El estudio realizado sobre las distintas variantes de las perforaciones efectuadas sobre el CMC con el fin de desarrollar un método de unión que provea un mejor comportamiento bajo esfuerzos térmico-mecánicos que el que se obtiene con las actuales uniones planas conduce a las siguientes conclusiones:

- Se ha desarrollado un método de unión entre el C/SiC y Ti6Al4V usando Ticusil como material de aportación, basado en la realización de perforaciones en el composite. El diseño de perforaciones, así como las profundidades y el diámetro de las mismas, han sido optimizados para mejorar la resistencia mecánica de la unión.
- Para obtener un aumento de la resistencia se requiere en primer lugar una adecuada fabricación de las cavidades, mediante herramientas de diamante que permiten un acabado adecuado ya que se evitan delaminaciones del C/SiC.
- Las perforaciones aumentan el área de unión entre aporte y C/SiC con el consiguiente aumento de la resistencia de la misma.
- El cambio en el signo de las tensiones entre las zonas perforadas/no perforadas de la intercara de unión ayuda a la relajación tensional.
- La naturaleza dúctil del aporte también consigue que estas tensiones producidas en la intercara de la unión se relajen. Por ello cuanto mayores son las dimensiones de las perforaciones, tanto en diámetro como en profundidad, la relajación de las tensiones es mayor. Aun así, el diámetro tiene un peso mayor en este efecto.
- Se estudiaron **2** patrones de perforación, consistentes en la distribución de los orificios con profundidades alternadas por filas, y alternadas en dos direcciones: tanto por filas como por columnas. De ellos, el patrón óptimo de perforaciones consiste en el que varía las profundidades alternadamente en dos direcciones.
- Se realizó un estudio comparativo de la respuesta mecánica y la composición interna de las uniones perforadas braseadas con aporte en lámina y de las producidas con el aporte en pasta. Para ello se realizaron probetas similares empleando los dos tipos de aporte, y se realizaron ensayos mecánicos y análisis metalográficos, alcanzándose las siguientes conclusiones. El aporte en lámina condujo a mejores resultados mecánicos en todas las uniones comparadas con las fabricadas con el aporte en pasta. La máxima resistencia conseguida en uniones con perforaciones de 1,5 mm de diámetro y profundidades alternadas de 1,1mm y 1,4 mm es de 11,86 MPa para aquellas probetas en que el aporte se empleó en formato lámina y de 10,66 MPa para las uniones realizadas con el aporte en formato de pasta. Esto es debido a que consigue un llenado más eficiente de las

perforaciones, su manipulación es más sencilla y por tanto ayuda a la repetitividad de las características de la unión.

- Las perforaciones realizadas a dos niveles de profundidad, situadas alternadamente, y en ambos casos con un nivel elevado de profundidad, mostraron una elevada tenacidad basada en la formación de numerosas microgrietas que se propagan diversificándose en distintos planos, situados a distintas distancias de la intercara, y en todos los casos alejados de la misma.
- El llenado de las cavidades con Ticusil como material de aportación se realiza de manera más eficiente en formato lámina que en forma de pasta (en esta la cantidad de material de aporte disminuye sobre lo colocado debido a la evaporación de la materia orgánica incluida en la pasta y produce defectos), con el consiguiente aumento en la resistencia de la unión. Se observa que, cuando se emplea el aporte en lámina con la cantidad aquí estudiada, la mayoría de las cavidades (un 96,6% del total) están rellenas mientras que cuando se emplea el aporte en formato pasta el relleno de cavidades es defectuoso, reduciéndose el número de cavidades rellenas completamente al 55% del total.
- Los ensayos a cortadura realizados a altas temperaturas demuestran el buen comportamiento de las uniones en estas condiciones aumentando la resistencia de las mismas. Esto sucede por la ductilidad aumentada del material de aporte en estas circunstancias y de la relajación tensional adicional que supone. Las condiciones de ensayo reprodujeron aquellas que se pueden encontrar durante un viaje espacial en los siguientes aspectos: Ensayos a cortadura en vacío a 3 temperaturas (RT, 350°C y 600°C). La resistencia mecánica de las uniones sin perforaciones disminuye a altas temperaturas (600°C) un hasta 30% de su resistencia a temperatura ambiente. Sin embargo para uniones con perforaciones, existen diferentes tipos de casos. Se encuentran aumentos en la resistencia en un 30% (0,4-0,7 mm de prof. y 1 mm de diám., 1,1-1,4 mm de prof. y 1 mm de diám.), producido por el alivio tensional que provoca la ductilidad del aporte de las perforaciones a alta temperatura, aunque para casos en los que las perforaciones son menores (0,4-0,7 mm de prof. y 0,5 mm de diám) este aumento es inapreciable. También encontramos disminuciones de resistencia de un %30 (1,1-1,4 mm de prof. y 1,5 mm de diám.) a alta temperatura, pero el origen se encuentra en la falta de repetitibilidad que el aporte en pasta provoca para grandes perforaciones.
- Cabe destacar que la resistencia residual de la unión perforada tras producirse la fractura es buena, retrasando el fallo catastrófico en este tipo de uniones. Se determinó que la resistencia residual de la unión perforada tras producirse la fractura (no catastrófica) es similar a la de una unión sin perforaciones (1,8 MPa), gracias a la dificultad para el avance de las grietas provocadas por las perforaciones.

5. Pruebas en condiciones de reentrada

5.1 Introducción

Como resultado del estudio de las dos líneas de trabajo para la optimización del proceso de unión se determina que, en el presente estado de desarrollo, el comportamiento mecánico de las piezas de C/SiC perforadas permitirá obtener mejoras que podrían ser suficientes para el desarrollo de las uniones en naves de reentrada, mientras que en el caso de las uniones realizadas con aporte modificado sería necesario un desarrollo adicional para poder ser empleadas. En ambas vías se ha logrado aumentar la resistencia de la unión frente a la unión sin modificar, aunque no han sido unos resultados igualmente satisfactorios.

Mediante la adición de cargas en el aporte Ticusil se consigue un valor máximo de resistencia a cortadura de 3,53 MPa, el cual se alcanza empleando el aporte modificado con 15%vol. de fibra de Carbono y 7,5%vol. de Titanio. Esto constituye un aumento de un 250% en la resistencia a cortadura de la unión respecto al uso del aporte comercial en polvo (Ticusil) sin ninguna carga. Se ha podido demostrar que con la modificación del material de aportación el CTE de la mezcla resultante es menor que el material metálico original y la diferencia con el CTE del material base más frágil, el C/SiC, disminuye, siendo este efecto satisfactorio para el incremento de la resistencia. Sin embargo, se advierten diversos problemas derivados de la inserción de una cantidad importante de cargas, como por ejemplo la reducción del área real de contacto. Adicionalmente, el grado de desarrollo experimental llevado a cabo no incluye la optimización del proceso de fabricación para conseguir una dispersión homogénea que asegure la reproducibilidad que exigen los procesos industriales, y aún más un proceso destinado a asegurar la reentrada de un vehículo espacial.

La línea de trabajo para la mejora de la unión mediante la realización de perforaciones en el CMC es técnicamente más sencilla, pudiéndose asegurar una buena reproducibilidad en su ejecución, y por tanto obteniendo productos fiables. Partiendo de un valor de 2 MPa en las uniones con láminas de aporte comercial Ticusil para unir componentes de Titanio con componentes de C/SiC sin perforar, se llega a alcanzar 11,86 MPa en una configuración de perforaciones en el C/SiC con profundidades alternadas (de 1,1-1,4 mm y un diámetro de 1,5 mm). Esto constituye un aumento de un 500% en la resistencia a cortadura.

La posibilidad de combinar ambos métodos se descarta dado que el elevado porcentaje de carga en el aporte impide el adecuado llenado de las cavidades del C/SiC, disminuyendo la eficiencia del método, o incluso siendo contraproducente.

Por ello, se implementa la solución basada en piezas de C/SiC perforadas para la realización de pruebas experimentales que simulan las severas condiciones de servicio. Se han expuesto en capítulos anteriores la caracterización mecánica de las uniones desarrolladas con esta solución, tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura (650°C). Sin embargo, hasta ahora no

se han reproducido las extremas condiciones simuladas de la reentrada del vehículo espacial a la atmósfera. Estas se incluyen en el presente capítulo. Los ensayos se realizan exponiendo las soldaduras a repetidos ciclos de choques térmicos en los que se alcanzan las temperaturas máximas a las que van a estar sometidas durante su uso en servicio, en los TPS, tal como se explicó en el primer capítulo. Estas soldaduras se ensayan con distintos niveles de integración: la unión aislada, la unión dentro de una loseta del TPS a pequeña escala y, por último, la unión dentro de una loseta de un TPS a escala real. Los resultados de estos ensayos son los presentados en este capítulo.

Las fuentes de calor empleadas en estos ensayos de choque térmico son cuerpos negros radiantes generados por inducción para el caso de las uniones aisladas y de los semiprototipos a subescala del TPS. Para las losetas del TPS de dimensiones finales se empleó el calentamiento por IR. Tras los ensayos, las probetas son estudiadas microestructuralmente y superficialmente para evaluar los daños que pueden presentar tras los ensayos.

Estos ensayos de choque térmico consisten en un ciclo térmico con una subida de temperatura muy agresiva y posterior bajada, que se repite un cierto número de veces para constatar la resistencia y capacidad reutilizable de las muestras ensayadas a estas condiciones.

A su vez, con objeto de evitar que las perforaciones alcanzasen puntos demasiado próximos a la superficie exterior del C/SiC, donde se pueden alcanzar unas temperaturas superiores a los 1800°C, y teniendo en cuenta la elevada conductividad térmica de este material, se decidió limitar la profundidad de las perforaciones a valores de 0,4-0,7mm. En este caso se mantuvo el principal factor de aumento de resistencia: el diámetro, por lo que se seleccionó un diámetro de perforación de 1,5 mm (con una resistencia a cortadura calculada en el anterior apartado de 3,62 MPa, un 80% mayor que el de la unión sin C/SiC perforado). Este diseño es empleado para la fabricación de los TPS que posteriormente serán sometidos a ensayos en condiciones de reentrada.

Las losetas que contienen las uniones estudiadas deben de soportar vibraciones que tienen lugar durante el viaje espacial, tanto en el despegue como en la reentrada. Por ello, se han realizado ensayos de resistencia frente a las vibraciones. Los ensayos mecánicos de vibraciones se han realizado con muestras de TPS a escala real, reproduciéndose los esfuerzos previsto en servicio.

Para estudiar los efectos de las vibraciones presentes durante el viaje espacial se hace uso de un banco de ensayo vibratorio donde al comparar la respuesta vibracional del conjunto de las losetas durante los ensayos, tanto a alta como a bajas frecuencias, se identifican los posibles desperfectos producidos en el acto.

5.2 Estado del Arte sobre los ensayos de reentrada

Los materiales que componen los vehículos de reentrada e hipersónicos deben cumplir unos requisitos muy restrictivos. Estos vehículos, sin tener en cuenta su diseño específico, requieren superficies de control con bordes de ataque afilados para ser maniobrables a velocidades hipersónicas. Los bordes de ataque de radio pequeño son susceptibles de un mayor calentamiento aerotérmico que los menos afilados, excediendo estos bordes los 2000°C (196) (197). Los materiales presentes en el TPS deben enfrentarse a los máximos de temperatura generados cuando un vehículo se adentra entre los gases de la atmósfera terrestres. Por ejemplo, para temperaturas por encima de los 1200°C, los materiales cerámicos como el SiC tienen características muy importantes en el ámbito de la resistencia a la oxidación al formarse un cristal de borosilicato superficial que los protege de la oxidación (198) (199) (200) (201).

A su vez, durante el viaje de un vehículo espacial se deben de soportar cargas de naturaleza mecánica, en este caso dinámicas, como las cargas acústicas y de vibraciones que se dan con mayor agresividad en situaciones críticas como el despegue.

Para determinar el tipo de ensayo más adecuado para la recreación de condiciones extremas se han revisado los antecedentes bibliográficos en este campo. Las pruebas de choque térmico permiten evaluar los efectos producidos sobre el material por el rápido cambio de temperatura, origen de tensiones térmicas, que pueden derivar en daños o fallos catastróficos. Por otro lado están los ensayos de vibraciones, los cuales recrean las cargas dinámicas a las que se pueden enfrentar los materiales durante el viaje espacial.

Diseño de los ensayos de un TPS

La primera fase de desarrollo de los TPS incluye el diseño y su verificación, incluida la simulación del comportamiento. En la segunda fase se realizan los ensayos de los componentes, en primer lugar ensayos en tierra, tras lo cual se procede a los ensayos en vuelo cuando todo lo anterior haya sido satisfactorio. El requerimiento de un diseño seguro dicta la necesidad de una revisión de los vehículos espaciales tras cada iteración del proceso de 3 pasos: Ensayo/Adquisición de información/Rediseño (202) (203) (204; 205).

Las cargas mecánicas y térmicas que el TPS deberá soportar durante el uso en servicio están localizadas en el perfil de la misión tipo, en la Figura 134.

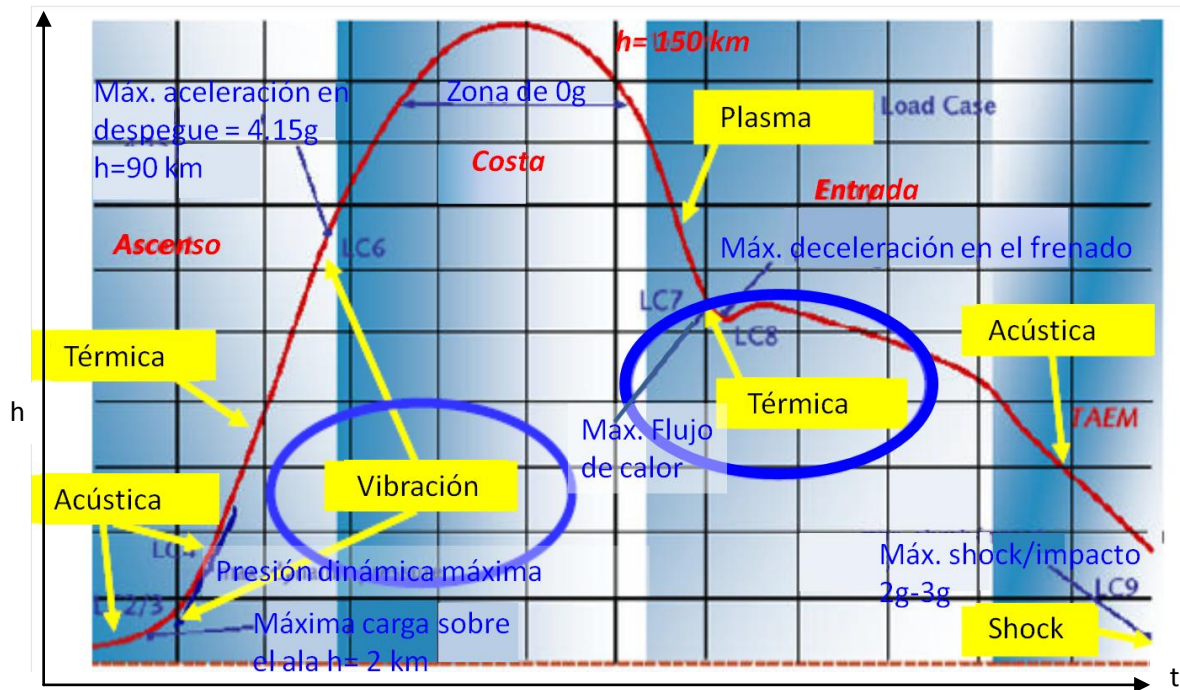


Figura 134: Esquema de la típica distribución de las cargas durante el viaje espacial en los ejes altura/tiempo. Imagen adaptada de (206).

Para simular las condiciones reales de reentrada a la atmósfera, los túneles de viento son una herramienta de investigación válida. Están desarrollados para ayudar en el estudio de los efectos del movimiento del aire alrededor de objetos sólidos. En un túnel de viento, el objeto o modelo a ensayar permanece estacionario mientras se propulsa aire u otro gas alrededor de él. Los túneles del viento generan una alta entalpía y fuertes flujos de gas disociados que reproducen el calentamiento en servicio de los vehículos en contraste con otros procesos como el horno de alta temperatura, donde el gas atmosférico se considera en equilibrio térmico con la probeta del ensayo. Estos ambientes aerotérmicos reproducen la reentrada y conllevan grandes gradientes de temperatura entre las superficies de la muestra, específicamente en la capa externa y en los bordes (207) (208). Saliendo del ámbito experimental, existen programas capaces de simular parcialmente el entorno del flujo real hipersónico (p.ej. el Expert de la ESA), pero hasta el momento actual se requiere la experimentación real para validar los modelos numéricos. La validación requiere un ensayo en condiciones de reentrada simulada, usando instalaciones capaces de simular al menos la entalpía representativa total, presión y flujo de calor, aunque no puedan simular completamente la trayectoria del viaje en los términos de números de Mach y de Reynolds (209). Solo un restringido número de instalaciones en todo el mundo cuenta con equipamiento de estas características. Por otro lado, la oxidación y la erosión no pueden ser fielmente reproducidos en condiciones de laboratorio, por lo que en el pasado se procedió a realizar ensayos de materiales en vuelos de reentrada. Las primeras experiencias se llevaron a cabo en las cápsulas rusas FOTON. Aquí fue ensayado el primer componente de TPS fabricado con C/C-SiC, ensayado satisfactoriamente bajo condiciones de reentrada reales (210).

Por ello, normalmente se procede a realizar los denominado “ensayos en tierra”, consistentes en una batería de pruebas donde se introducen las cargas en su situación más severa. La Tabla 45 (211) incluye los diferentes ensayos que se llevan a cabo para determinar las propiedades de

los TPS de un vehículo de reentrada bajo las condiciones de uso, en este caso para el vehículo SHEFEX (siglas de "Sharp Edge Flight Experiment", un experimento conducido por el centro aeroespacial alemán DLR). Se trata de ensayos mecánicos (vibración y acústicos) y de flujos de calor (por plasma y térmicos). Estos ensayos se realizan en un orden secuencial: primero los ensayos mecánicos y después los térmicos. La verificación en tierra comienza con el ensayo de losetas aisladas, sin el efecto de las influencias tridimensionales, como las particularidades laterales.

Tabla 45: Definición de los diferentes ensayos que se llevan a cabo para determinar el comportamiento de los TPS (211).

	Objetivos del ensayo
Ensayo de vibraciones	Caracterización de una loseta de TPS bajo cargas mecánicas de vibración.
Ensayos acústicos	Caracterización de una loseta de TPS bajo cargas mecánicas acústicas.
Ensayo térmicos	Caracterización de una loseta de TPS bajo cargas térmicas
Ensayos de plasma	Caracterización de las fases inter-loseta de un TPS bajo cargas térmicas.
Ensayos de vibración	Caracterización de un grupo de losetas que forman un TPS bajo cargas mecánicas de vibración.
Ensayos térmicos	Caracterización de un grupo de losetas que forman un TPS bajo cargas térmicas.

Los ensayos de vibraciones permiten simular las cargas que tienen origen en el lanzamiento (despegue y aceleración) y en la reentrada a la atmósfera, y caracterizan mecánicamente las uniones braseadas.

Los ensayos térmicos pueden realizarse a una única loseta aislada o al grupo completo de losetas que forman el TPS. Los ciclos térmicos que se emplean son aquellos determinados por la simulación: definen un flujo de calor (puede ser estacionario o transitorio) y proveen de los datos sobre las condiciones de ensayo que se deberán emplear (temperaturas y rampas de calentamiento/enfriamiento). Un típico ciclo térmico se muestra en la Figura 135.

Estos ciclos, llamados de choque térmico por la agresividad del gradiente térmico que impacta con el material, simulan el comportamiento térmico que un panel soportaría en condiciones de reentrada, manteniendo las condiciones de temperatura máximas en cada uno de los ciclos.

Estos ensayos son importantes por distintas razones. Además de la propia caracterización de los componentes, sirven para otros objetivos tales como demostrar los efectos del escalado en estos componentes, o proveer información acerca de la correlación entre las simulaciones y el análisis experimental, o comprobar la capacidad de introducir cambios en los modelos existentes sin tener que realizar un completo desmantelamiento.

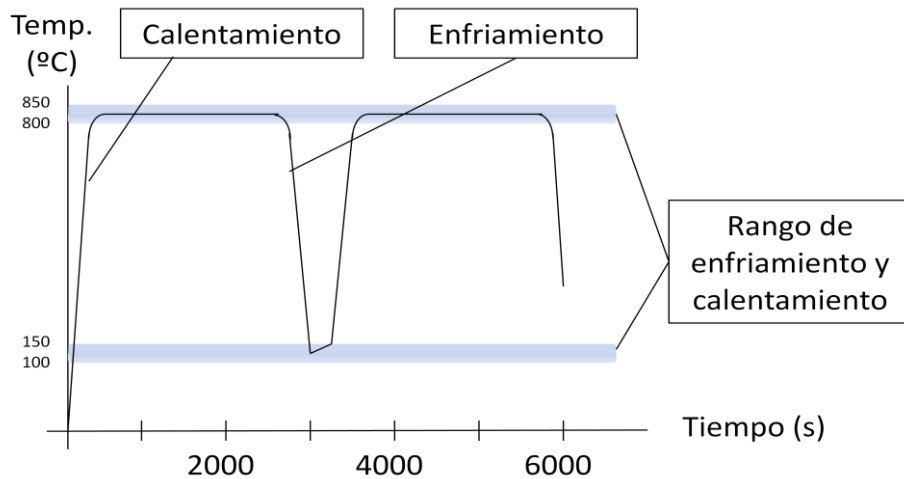


Figura 135: Gráfica de un ciclo térmico típico en los ensayo de reentrada (figura adaptada y traducida de la referencia (211)).

Características de los ensayos térmicos para condiciones extremas

Los materiales refractarios ligeros, que deben soportar altas temperaturas son habitualmente cerámicos, por tanto de naturaleza frágil, sin ductilidad. Las roturas por choque térmico son características de materiales frágiles sometidos a fuertes gradientes de temperatura, como es el caso de los vidrios y cerámicas refractarias. En estos materiales, la resistencia al choque térmico es un parámetro fundamental de diseño.

Para estimar su capacidad de resistir las condiciones de choque térmico se emplea el denominado *índice analítico de resistencia al choque térmico* (212). Este parámetro se encarga de estimar el inicio del agrietamiento de los materiales bajo condiciones extremas (donde el número de Biot, $Bi=hH/k$ es infinito, siendo h el coeficiente de transferencia de calor en la superficie, en W/m^2K , H la longitud característica, en m, y k la conductividad térmica del material del cuerpo, en W/mK).

En el caso de materiales refractarios para servicio a alta temperatura ($>1000^\circ C$) el índice analítico de resistencia al choque térmico, I_r responde a la ecuación 10. Permite comparar materiales con fiabilidad, y su valor depende tanto de características mecánicas como de las propiedades térmicas del material:

$$I_r = k \cdot R / \alpha E C_e \quad \text{Ecuación 10)}$$

Siendo:

k es la conductividad térmica
 R , la carga de rotura
 α , el coeficiente de dilatación
 E , el módulo de Young
 C_e el calor específico

Una alta conductividad térmica favorece la conducción y la rápida eliminación de los gradientes de temperatura en el material.

Una carga de rotura R elevada permite soportar tensiones más altas sin fractura. Las tensiones por dilatación o contracción son proporcionales a αE , por lo que una reducción en este factor permite reducir la dilatación o contracción y, por ende, las tensiones térmicas generadas. Un calor específico elevado C_e hace que, para una misma cantidad de calor suministrada al material, éste almacene mayor cantidad, la cual deberá ser evacuada. Una baja conductividad térmica hace que la tempera en la superficie aumente en gran medida mientras que el interior no se encuentra afectado. Ello contribuye a aumentar el gradiente térmico entre la superficie y el centro de la pieza y, por tanto, disminuye la resistencia al choque térmico. La resistencia al choque térmico de un material depende directamente de la conductividad térmica k e inversamente del coeficiente de dilatación α y del calor específico C_e .

Existen varios métodos para la determinación de la resistencia al choque térmico, según geometrías o condiciones del material analizado (213). Además, hay ensayos de choque térmico distintos según la ubicación del gradiente más pronunciado en el perfil de temperaturas: el choque térmico frío y el choque térmico caliente. En el caso de la recreación de la reentrada, se realizan ensayos de choque térmico con un gradiente de temperaturas elevado durante el calentamiento. El enfriamiento se realiza libremente, al contrario que en ensayos de choque térmico frío, donde la refrigeración se realiza por medio de baño de agua u otros métodos análogos.

La fuente de calor empleada en los ensayos de choque térmico puede variar. Las fuentes principales empleadas para la evaluación tanto de materiales aislados como de un grupo ensamblado de en los TPS, incluyen métodos como Jet-arco, horno, llama oxiacetilénica o dispositivos radiantes:

- El Jet-Arco, es un proceso de calentamiento en el que se emplea un arco de plasma para impactar un gran pulso de calor sobre la superficie del material. Simular las condiciones de reentrada supone el empleo de grandes cantidades de flujos de gas y electrodos de calentamiento (214), por lo que es un experimento muy costoso.
- El método de la llama oxiacetilénica es la técnica más simple y con un menor coste. Permite un estudio del comportamiento del material a elevada temperatura, temperatura mayor que la que se obtiene en un horno, con una atmosfera oxidante (215). Consiste en la aplicación de una llama producida por una mezcla de Oxígeno y acetileno al aire libre durante un tiempo corto (puede aproximarse a los 60 segundos (216)).
- El horno permite realizar tratamientos térmicos rápidos. En este caso es posible extraer las piezas previamente calentadas y someterlas a enfriamientos rápidos mediante, agua, aire o aceite. Sin embargo uno de los principales problemas del horno es que no puede llegar a una temperatura tan alta como las anteriores en atmósfera oxidante.

Otras limitaciones operacionales de los TPS consisten en erosión y sublimación del material constituyente, que afecta a la durabilidad del mismo.

Existe también un fenómeno de oxidación/nitruración, debido a la interacción entre el TPS y el Oxígeno/Nitrógeno. Los ensayos térmicos, que consisten en ciclos que alcanzan altas temperaturas en una atmósfera determinada, pueden reproducir estos efectos y se realizan

habitualmente sobre las zonas más exigentes y críticas como suelen ser las zonas correspondientes al borde de ataque y morro (217).

En diferentes estudios (218) (219) se realizan los ensayos térmicos introduciendo el calor desde el eje perpendicular a la loseta y desde un eje lateral. Los ensayos de choque térmico se realizan en el eje perpendicular, con niveles especificados por la NASA.

El tipo de ensayo que se lleva a cabo en este trabajo se realiza dentro de cámaras que trabajan como hornos, mediante una fuente de calor radiante. Para reproducir las variaciones de temperatura experimentadas en la reentrada se han empleado cilindros de Carbono (empleadas como cuerpo negro radiante para la primera etapa de los ensayos de choque térmico en este estudio). Para el estudio de la segunda etapa se han empleado lámparas de cuarzo, las cuales no requieren de refrigeración para aplicaciones de un corto período de tiempo. Estas lámparas requieren un adecuado suministro de potencia y un voltaje controlado para poder ser precisos en la regulación del flujo de calor ejercido. Estas lámparas pueden situarse en diferentes configuraciones lo que conduce a que sea un método de una gran versatilidad.

Características de los ensayos de vibraciones

Una predicción precisa de las cargas dinámicas que va a tener que soportar el vehículo requiere un modelo analítico. Este modelo se alimenta de valores de características dinámicas (frecuencias y modos de vibración) obtenidas a través de un ensayo de vibraciones (GVT). En el ensayo de un TPS deben de montarse acelerómetros en las losetas. La transmisibilidad de las losetas debe de ser evaluada para determinar si la frecuencia de respuesta medida representa el comportamiento dinámico real de la estructura (220).

Las pruebas de vibración estructural ayudan a localizar fenómenos vibracionales reales y permiten realizar un mejor diseño de las estructuras. Los ensayos se realizan en las condiciones más drásticas permisibles por el material (221).

Las vibraciones presentes en el viaje espacial, que principalmente se dan en el lanzamiento y la reentrada, se ensayarán en bancos de pruebas en los que se ejercerá un acople de todas las vibraciones presentes durante el viaje. Tras la determinación de todas las cargas vibracionales, se ensayarán losetas de TPS completas, debido a la importancia de los ensamblajes en las frecuencias naturales de los elementos a ensayar. En este caso no tiene sentido el realizar ensayos con uniones aisladas o TPS a subescala.

5.3 Desarrollo experimental

En este apartado se detallarán las características de los ensayos realizados para demostrar la idoneidad del diseño y del comportamiento de las uniones de forma individual, y con un TPS al completo. Los ensayos planteados simulan las condiciones que deben soportar dichos componentes durante un viaje espacial.

5.3.1 Planteamiento de los estudios realizados

Las muestra fabricadas en los distintos estadios (probetas, semiestructura y TPS completo) serán sometidos a ensayos que simularán las condiciones de vida de estos materiales.

Como se puede ver en la Figura 136, las cargas estudiadas en el estado del arte se pueden recrear en dos tipos de ensayos, choque térmico y vibraciones.

Los ensayos de choque térmico a realizar sobre las uniones y el TPS tendrán parámetros distintos, para conocer su comportamiento en distintas posiciones de la cubierta de la nave. Como se explicó anteriormente, las condiciones de contorno de los TPS varían en función de la posición de las mismas en la superficie de la nave. Concretamente se estudiarán las zonas trasera, frontal y el borde (la primera de menor temperatura, la segunda de temperatura intermedia y la tercera de temperatura máxima). Estos ensayos contendrán la repetición de los ciclos térmicos para comprobar las características de reutilización de los elementos a ensayar.

Además estas cargas diferenciadas serán ensayadas en muestras de diferente escala: primero una unión aislada, después un TPS de pequeñas dimensiones y por último un prototipo del TPS a escala completa.

Mientras que los dos primeros tipos de muestra, por su menor tamaño, serán ensayados en hornos de cámaras de reentrada en los que la fuente de calor es un cuerpo negro radiante, en los TPS completos se utilizará un emisor IR para realizar estos ensayos.

Pruebas en condiciones de reentrada

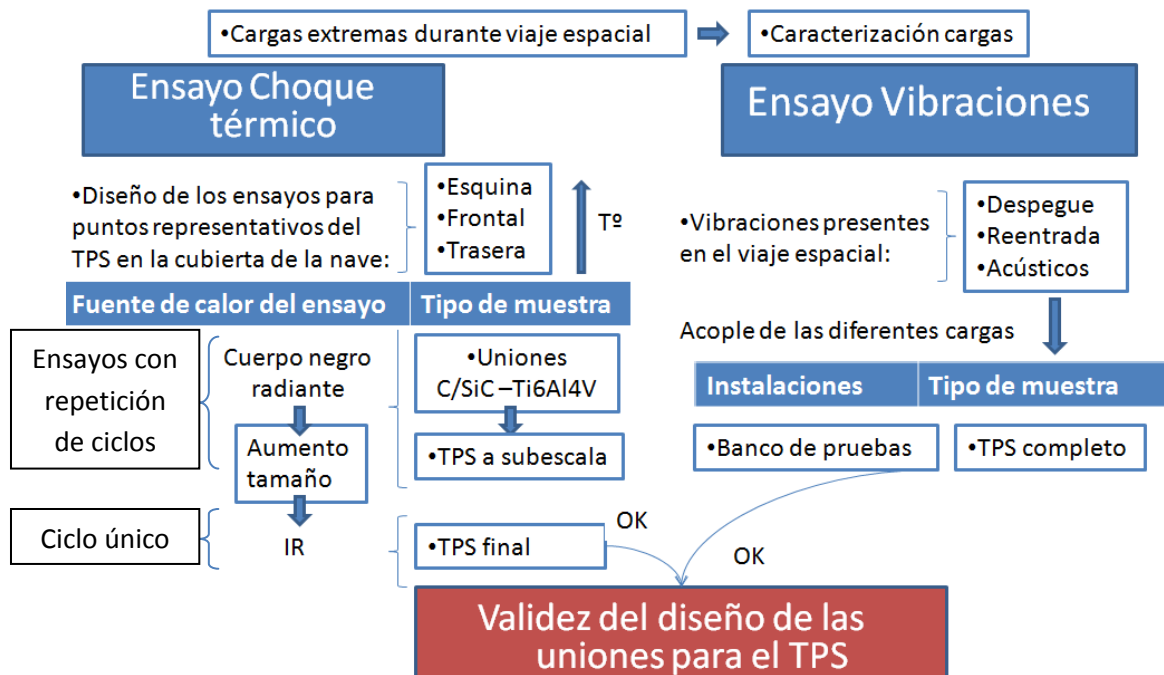


Figura 136: Esquema de los ensayos realizados para comprobar la idoneidad de los diseños de uniones y TPS elegidos para soportar las condiciones extremas de los viajes espaciales.

5.3.2 Ensayos de reentrada de choque térmico

Las cargas térmicas a las que las uniones desarrolladas van a estar expuestas en los ensayos derivan de los datos de la misión del VTA (vehículo de transferencia automatizado). Estos datos relacionan diferentes puntos de la superficie exterior del vehículo espacial con un valor del flujo de calor que soportan en situaciones críticas de reentrada.

La Figura 137 muestra las cargas de los denominados puntos de control de la superficie exterior del VTA. Existe un mayor número de puntos de control sobre la zona cercana al borde por ser la más exigente, con un mayor ángulo de ataque. En el perfil obtenido de la estructura proveniente de la nave tipo, se puede observar el límite entre las zonas diferenciadas frontal y posterior.

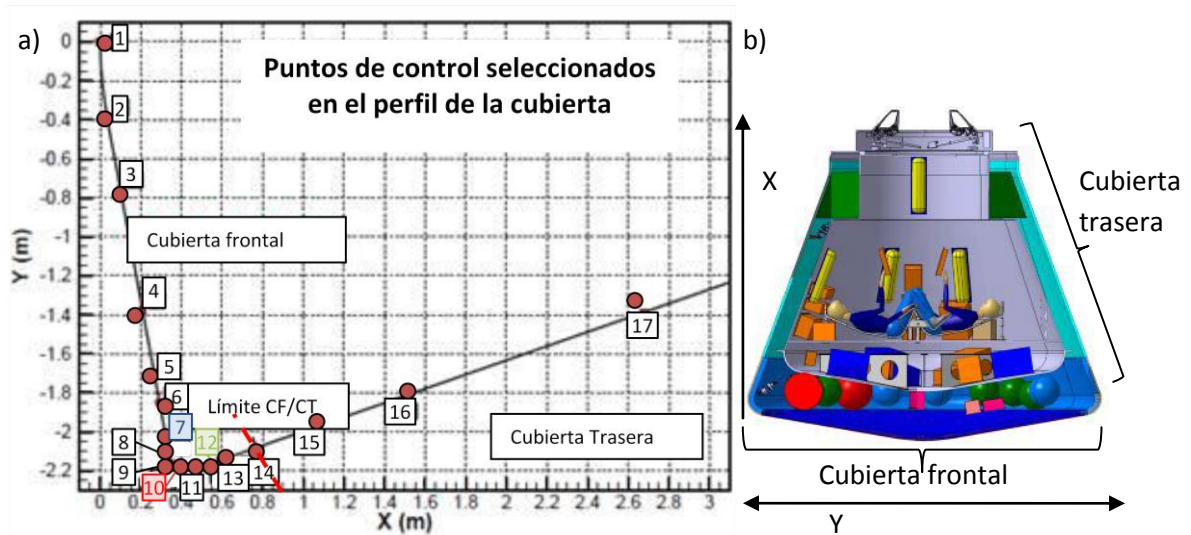


Figura 137: a) Localización de los distintos puntos de control en el perfil de la cubierta exterior del VTA, con los números representativos de cada zona estudiada de la cubierta están representados en color (frontal en azul, esquina en rojo y trasera en verde), y b) un esquema de las diferentes partes de la cubierta de la nave y representación de los ejes utilizados en la gráfica anexa (206).

Diversos estudios previos publicados han simulado (206) los flujos de calor que deben de soportar estos puntos de la cubierta exterior durante el periodo que dura la reentrada a la atmósfera, teniendo en cuenta el calentamiento por la resistencia aerodinámica originada por la rozadura de la nave con la atmósfera. Variables como el ángulo de impacto, la velocidad y las características del flujo en el que se sumerge la nave (en este caso los gases atmosféricos) definen el flujo de calor de cada punto. Las curvas de flujo de calor calculadas en las simulaciones (206) están representadas en la Figura 138.

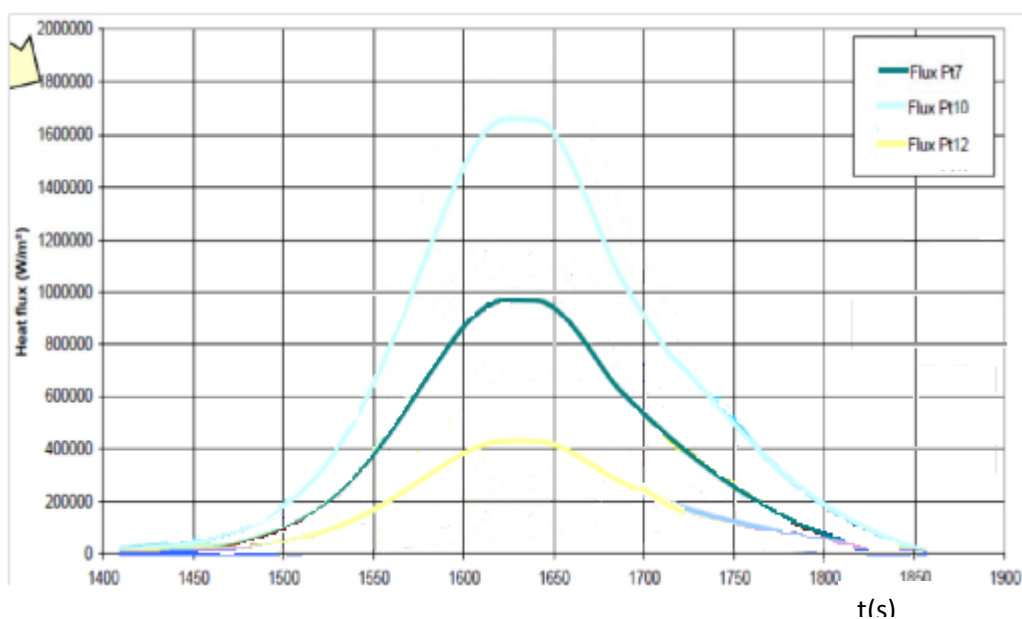


Figura 138: Flujo de calor de los puntos números 7, 10 y 12 seleccionados de la cubierta (206).

Estos puntos se pueden dividir en tres grupos. Por una parte los puntos que se refieren a la parte trasera de la cubierta, entre los que está el #12 indicado en la Figura 137, los cuales deben soportar una moderada carga térmica. Los puntos que forman parte de la parte frontal de la cubierta están representados por el #7 en la misma figura. Estos sufren una carga térmica mayor que el anterior grupo. Los puntos de los bordes de la cubierta, entre los que se encuentra el #10 en la figura indicada, están sometidos a un flujo de calor que asciende hasta los $1,6 \text{ MW/m}^2$ y alcanza una temperatura de hasta 2100°C (Figura 140).

Procedimiento de ensayo

En el presente trabajo se han realizado ensayos de choque térmico que emulan las condiciones de los puntos 7, 10 y 12 citados en el párrafo anterior. Los ensayos se realizaron en las instalaciones de AAC (Austrian Aircraft Corporation, Hörsching, Austria) donde se encuentra una cámara para emular las condiciones de reentrada (WRK). En ella se reproducen las condiciones extremas de este tipo de situaciones.

Previamente a detallar el equipamiento y el modo de realización de los ensayos se introducen a continuación diversos aspectos fundamentales de los mismos con el fin de dar una mayor claridad:

El modo de recreación de estas cargas térmicas consiste en un ensayo realizado mediante un cuerpo negro radiante de grafito.

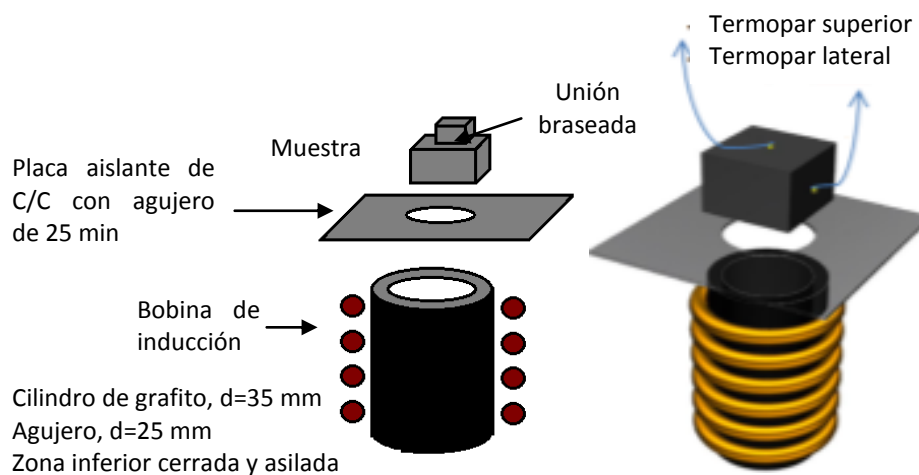


Figura 139: Disposición del ensayo térmico en las cámaras de reentrada.

Este se compone de:

- Tubo de grafito encargado de emitir el flujo de calor requerido como cuerpo negro radiante, siendo calentado por inducción a través de la bobina que le rodea.
- Aislamiento de la muestra usando placa cerámica de C/C. La abertura fue de $d=25\text{mm}$ en los primeros ensayos y de $d=38\text{ mm}$ en los posteriores.
- Termopar colocado en la parte superior de la muestra.
- Termopar colocado en un lateral de la muestra.

Las condiciones de los ensayos dependen de los puntos seleccionados en el perfil.

Los puntos más relevantes sirven de representación y control de cada una de las zonas de la cubierta de la nave. En cada punto relevante de la cubierta, se han calculado las curvas del perfil de temperaturas para el ensayo con un cuerpo negro radiante, utilizando la ley de Planck ecuación (11), para los radiadores de cuerpo negro y la ley de Stefan-Boltzmann (ecuación (12)).

$$I(\nu, T) = \frac{2h\nu^2}{e^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad \text{Ecuación 11)}$$

I(ν,T) es la Radiancia espectral (la intensidad de la radiación emitida por un cuerpo negro) con una cierta temperatura T y frecuencia
h es la cte. de Planck
c es la velocidad de la luz
k es la constante de Boltzmann
ν Es la frecuencia
T es la temperatura absoluta del cuerpo

$$P = \sigma T^4 \quad \text{Ecuación 12)}$$

P es la potencia efectiva hemisférica total
σ es la cte. de Stefan-Boltzmann

$$\sigma = 2\pi^4 k^4 \frac{2\pi^4 k^4}{15c^2 h^3} \quad \text{Ecuación 13)}$$

Teniendo en cuenta tanto los valores de emisividad como de absorción de los materiales involucrados, se obtiene el perfil de las temperaturas de los puntos seleccionados que el controlador de temperatura de la cámara de ensayos de reentrada debe cumplir, aplicando para ello los flujos de calor a estos puntos de la cubierta.

Los TPS desarrollados en este proyecto no están diseñados para su uso en la zona de borde de ataque, donde las temperaturas que se alcanzan en la reentrada, así como los flujos de calor, son extremos, pero se ensayaron también en estas condiciones para comprobar si la unión desarrollada (así como los materiales empleados) podrían soportar unas condiciones tan extremas.

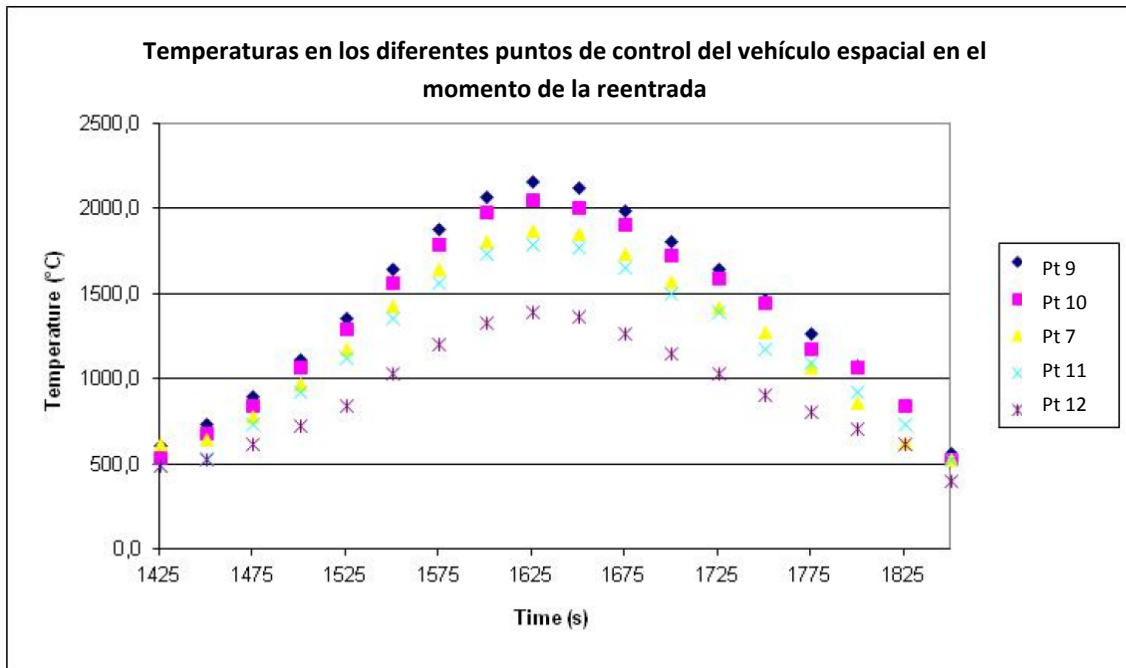


Figura 140: Perfiles térmicos correspondientes a los diferentes puntos de la cubierta en el momento de la reentrada. Entre ellos los aparecidos en las curvas de la Figura 138 (206).

Los ensayos se dividen en 3 tipos, en los que la escala de las probetas va aumentando (Tabla 45, Figura 141 y Figura 142):

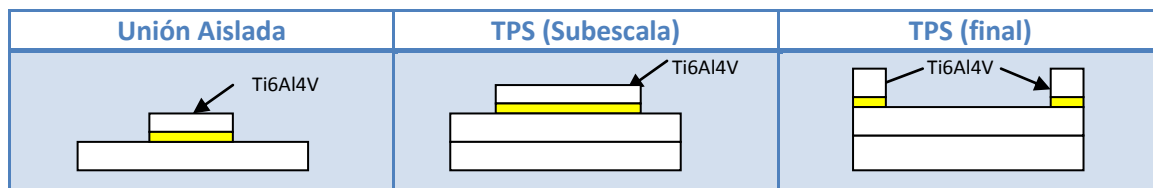


Figura 141: Tipos de muestras ensayadas correspondientes a diferentes escalas. En color amarillo se indica la unión Ti6Al4V con C/SiC a través del Ticusil como material de aportación.

En primer lugar, se parte desde la unión básica. Se realiza el ensayo únicamente con los elementos que toman parte en la unión. Se realiza en probetas de dimensiones pequeñas y los ciclos térmicos aplicados a la zona de braseado se definen por la T^a definida en las simulaciones realizadas en trabajos previos dentro del proyecto SMARTEES (UE, FP7, ref. 26274).

El segundo tipo de ensayos se realiza con elementos adicionales que conforman la parte del TPS que ejerce como aislante. Las probetas que se emplean son de dimensiones menores que las de una loseta real, podrían ser consideradas como semiprototipos. En este caso, aunque toda el área del CMC está perforada siguiendo el patrón definido, únicamente la zona central es zona de unión. El control térmico de los ensayos se realiza en el exterior del semiprototipo, concretamente en la zona lateral y la T^a a la que se somete la soldadura depende de los elemento aislantes que se hayan instalado en la probeta.

El tercer, y último, tipo de ensayo se realiza sobre una loseta entera, incluyendo la parte aislante y los soportes adicionales. Consisten en 4 soportes que están instalados en las esquinas de la loseta. Los ciclos térmicos para estos prototipos serán de origen similar a los de la etapa previa.

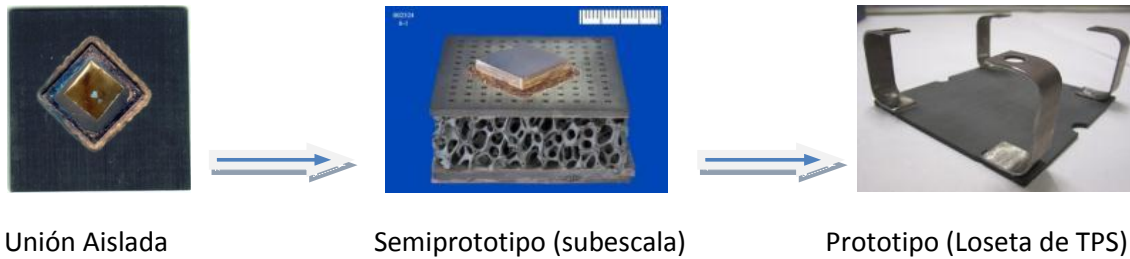


Figura 142: Probetas de choque térmico de los tres tipos realizados en este trabajo.

Los ensayos realizados han seguido las condiciones que se indican en la Tabla 46. Los puntos de control representativos de cada zona (cubierta trasera, cubierta frontal y esquina) caracterizados previamente están definidos por sus correspondientes cargas térmicas. Estas cargas térmicas definen los parámetros de los ensayos de cada caso (abreviados como LC1 para la cubierta trasera, LC2 para la cubierta frontal y LC3 para la zona del borde).

Tabla 46: Características del ensayo térmico de cada zona del perfil de la cubierta (206)

Requerimientos		Unión Aislada		TPS(Subescala y final)		
		Caso 1 (LC1)	Caso 2 (LC2)	Caso 1 (LC1)	Caso 2 (LC2)	Caso 3 (LC3)
Puntos de control		#12	#7	#12	#7	#10
Localización del punto de control		Cubierta trasera	Cubierta frontal	Cubierta trasera	Cubierta frontal	Borde
Cargas Térmicas	Flujo máximo de calor (MW/m ²)	0.3	0.8	0.3	0.8	1.6
	Max. Temperatura estimada en la zona de unión (°C)	675	850	680	850	1000
	Max. Presión (Pa)			1.8 x 10 ³	2.1 x 10 ⁴	1.8 x 10 ⁴

Los perfiles de temperaturas de cada ensayo se determinaron de los flujos de calor definidos para las condiciones de reentrada que se muestran en la Figura 144:

- El punto #7 se corresponde con la parte frontal de la cubierta (como el #6 y #8).
- El punto #10 es correspondientes al borde (como el #9 y #11).
- El punto #12 corresponde al situado en la parte trasera.

Todas las pruebas fueron realizadas en el banco de ensayos de AAC (Austrian Aircraft Corporation, Horsching, Austria), configurado específicamente para la recreación de las condiciones de reentrada. La configuración básica de los ensayos es la que se muestra en la Figura 139.

Las imágenes de la Figura 143 muestran las instalaciones de AAC, donde se han llevado a cabo los ensayos. El equipo empleado consta de un horno por inducción con actuadores para realizar

ensayos mecánicos, posibilidad de control de la atmósfera (en vacío o con diferentes gases) y un pirómetro en la puerta del horno encargado de tomar los datos de la temperatura de la pieza ensayada.

El ensayo se realiza para analizar el efecto que provocan los ciclos térmicos previamente seleccionados sobre las piezas. Una vez realizados los ensayos, se lleva a cabo un análisis visual y metalográfico. Estos análisis permiten evaluar la presencia de defectos como grietas o reacciones indeseadas que afectarían a las uniones en concreto y al TPS en general en su uso provocando fallos de diversa magnitud.

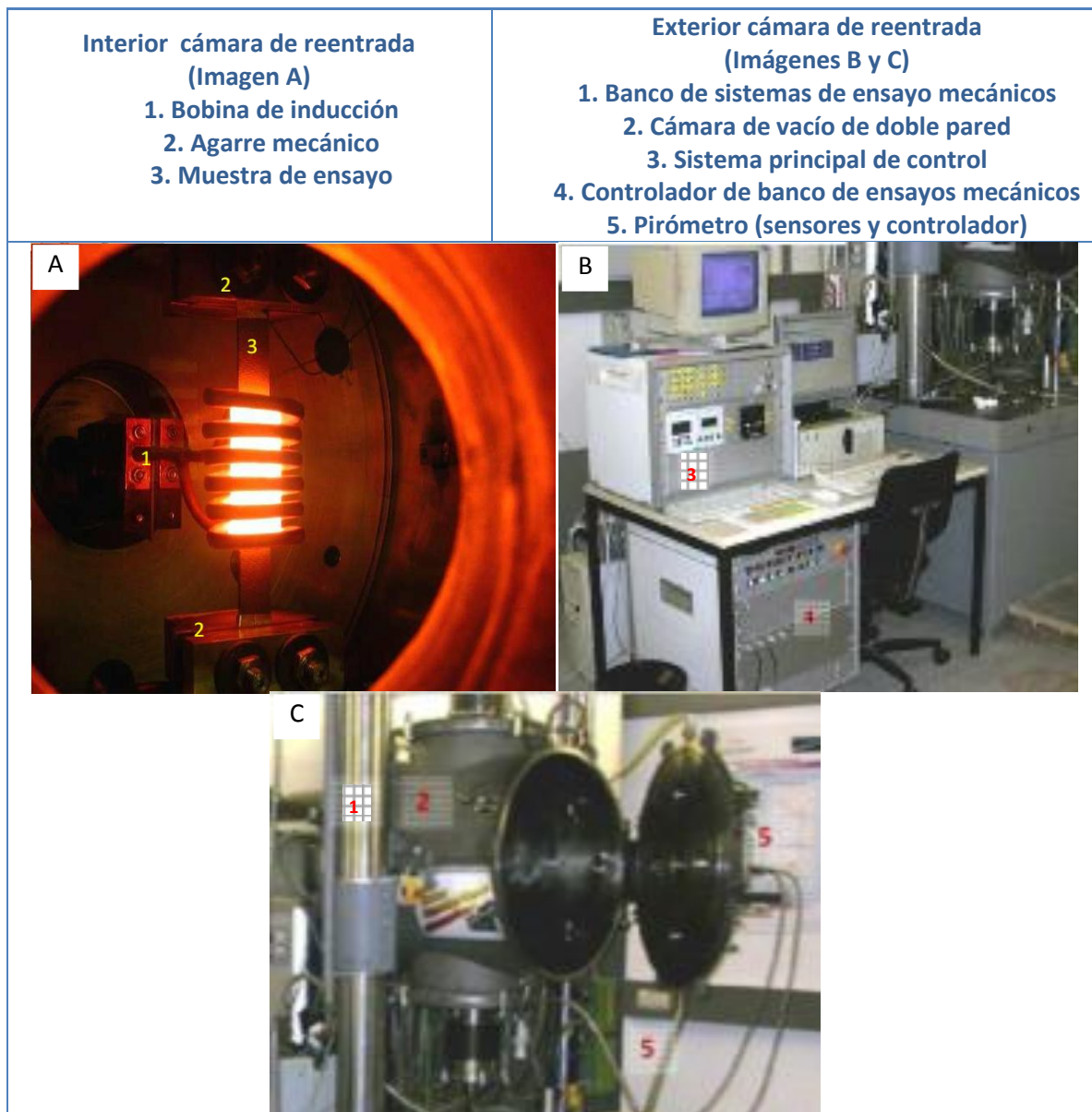


Figura 143: Equipo de ensayos de reentrada (AAC, Austrian Aircraft Corporation, Horsching, Austria).

Las probetas se posicionan dentro de la cámara de ensayo de reentrada tal y como se indica en la Figura 139, con la superficie inferior sobre la apertura de la lámina de C/C (apertura de menores dimensiones que la probeta que se posa sobre la lámina) que sirve de apoyo para la muestra. En este caso el agarre mecánico no es necesario por la ausencia de esfuerzos

mecánicos que ejercer sobre las muestras. Además, en caso de usarse amarres mecánicos, el efecto que las dilataciones producen a las altas temperaturas del ensayo podría provocar daños no deseados en las muestras.

Los termopares colocados en la muestra son del tipo N y se encuentran situados en el lateral (lo que consistiría el lateral del TPS) y en la parte superior de la muestra (a su vez, el interior del TPS). Sin embargo, el control de la temperatura en el proceso de ensayo se realizó a través del pirómetro óptico, pto. 5 en la Figura 143.

Debido al complicado proceso de fabricación y al limitado material disponible, cada tipo de ensayo sólo fue testado en una muestra, y cada muestra sólo fue ensayada con un único tipo de ensayo.

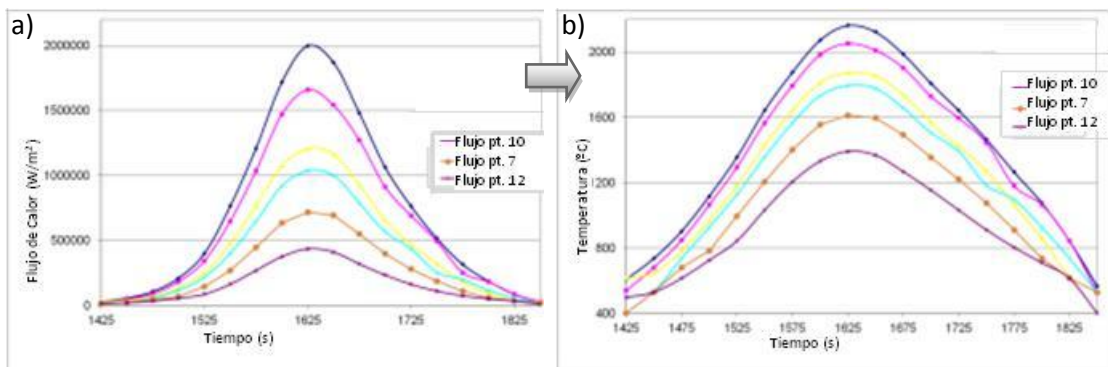


Figura 144: Perfiles de a) flujos de calor y b) temperatura correspondientes a puntos de referencia diferentes de la cubierta de la nave (206).

Como se puede observar en la Figura 145 los ensayos se realizaron empleando una rampa térmica que se ajusta a las curvas de flujo térmico calculado para cada punto en la simulación.

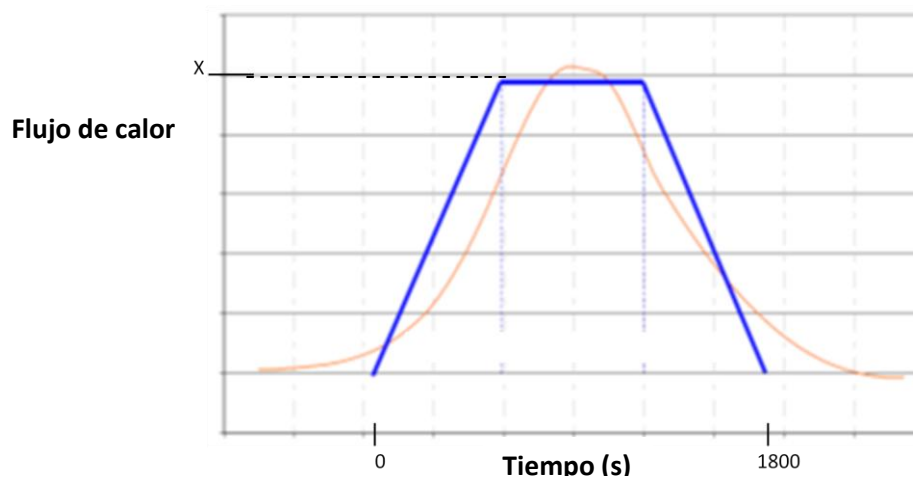


Figura 145: Recreación de las fases del perfil del flujo de calor teórico en naranja, con un valor máximo x según el ensayo a realizar, y el empleado durante el ensayo de la reentrada, más simplificado, en azul (206).

La rampa térmica seleccionada consiste en el calentamiento con un aumento del flujo de calor constante, la estabilización del flujo de calor y el enfriamiento de nuevo a una velocidad constante. El aumento del flujo de calor que se emplea en cada probeta se ajusta al punto de control predefinido. De esta manera se consigue representar la curva definida para cada punto. En la Figura 138 observamos que un ciclo de reentrada tiene la duración de 1800s, la cual se emplea como referencia para la realización de todos los ensayos térmicos, independientemente de cuáles sean las condiciones de flujo y máxima temperatura a ensayar.

Después del término de cada ciclo de duración característica de 30 minutos, correspondiente al tiempo que necesita este material para reducir su temperatura desde la máxima prevista hasta que adquiere una baja T^a cercana al ambiente, se inicia el próximo.

5.3.2.1 Ensayo de choque térmico con unión básica.

El primer estudio de la unión se realizó con unas muestras de uniones básicas compuestas por una pieza de C/SiC de dimensiones de 50x50x3,4 mm³ perforada con orificios de 1,5 mm de diámetro y 0,4-0,7 mm de profundidad, y dos láminas de 15x14x0,1 mm³ de Ticusil como material de aporte para la unión con la placa fina (15x14x0,8 mm³) de Ti6Al4V. La unión braseada de los elementos se realiza acorde con los parámetros descritos en el capítulo 4 (T^a de braseado de 930°C, tiempo de mantenimiento de 10 minutos). Las rampas de braseado son las empleadas en los ciclos de braseado definidos en los capítulos anteriores, aplicando 0,2 MPa de presión durante el proceso de braseado de forma que se asegure una unión óptima. Para ejercer la presión requerida durante los ciclos de braseado se empleó el utillaje que se muestra en los capítulos 3 y 4.

El ensayo se realizó conforme al procedimiento anteriormente explicado. En estos ensayos el flujo de calor está dirigido a la parte de C/SiC de la unión, como en el caso real, de donde proviene el flujo de calor.

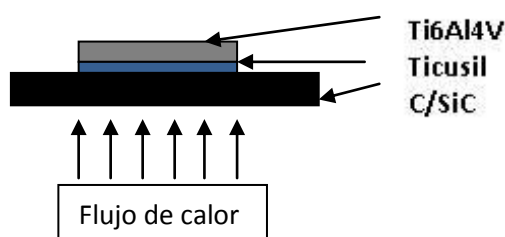


Figura 146: Configuración de las muestras del tipo "básico" para los ensayos del choque térmico.

Las muestras se posicionan dentro de la cámara de reentrada como se ha mencionado previamente, sin anclajes y con la pieza de C/SiC sobre el orificio de la placa aislante de C/C. Los termopares se posicionan sobre la unión, pudiendo caracterizar las temperaturas que soportan durante el ensayo completo.

Se realizaron las pruebas de reentrada para dos casos de carga térmica (se utiliza la abreviatura LC, *load case*) que se corresponden con las temperaturas en la superficie del CMC: El primer caso corresponde a la configuración LC1 (zona trasera) y el segundo caso a la LC2 (zona frontal).

En la Figura 147 podemos apreciar la forma de cada uno de los ciclos térmicos efectuados según la temperatura registrada por el termopar colocado en la zona de unión. Cada uno de estos ciclos tiene una duración total de unos 30 min, repitiéndose el proceso 50 veces.

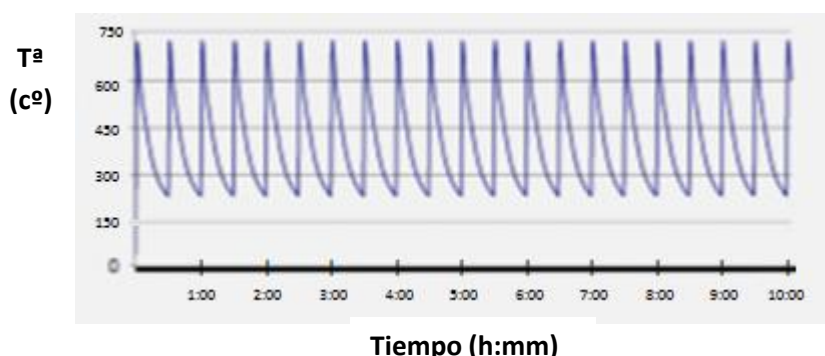


Figura 147: Perfil de temperaturas registradas en la intercara de unión Ticusil-Composite durante los ensayos de choque-ciclado térmico para el caso de carga LC1.

Las pruebas han sido realizadas a una presión ambiental en la cámara de ensayos de $\sim 10^{-2}$ mbar.

Los ensayos realizados para la zona trasera, LC1, alcanzan una temperatura máxima de 675°C en el ensayo, mientras que en las probetas del segundo caso, para la zona frontal LC2, la temperatura alcanzada es de 840°C.

Cada ciclo de choque térmico tiene 2 fases: la primera fase de calentamiento con una rampa de calentamiento elevada hasta alcanzar la temperatura máxima de ensayo, que según el caso de carga que se requiera será 675°C o 840°C. La segunda fase consiste en un enfriamiento libre que termina cuando cada uno de estos ciclos alcanza los 30 minutos de duración desde el inicio del calentamiento. Al pasar este tiempo, se vuelve a comenzar el calentamiento del siguiente ciclo hasta completar los 50 fijados. Este punto de reinicio del calentamiento (tras 30 minutos de enfriamiento libre) se da a una temperatura de unos 300°C-250°C según el caso de carga.

Después de realizar los ensayos, se preparan probetas metalográficas de cada unión, seccionando las muestras transversalmente, embutiéndolas en resina metalográfica y puliéndolas para poder observar la estructura interna de las probetas tras el ensayo.

5.3.2.2 Choque térmico con Semiprototipo de TPS.

Las siguientes probetas preparadas para soportar el ensayo de choque térmico representan el sistema de TPS completo, formado por una parte aislante de 50x50 mm² que contiene en su

zona exterior un aislante térmico denominado "multicapa de SiC", encargado de soportar las condiciones extremas de la superficie exterior. La multicapa de SiC está unida a un sándwich en el que las partes de C/SiC actúan como pieles y una espuma de SiC con un relleno de lana de fibra corta cerámica actúa como núcleo del sándwich. Por último esta capa de C/SiC (del sándwich) con las perforaciones incluidas se brasea con una placa de Ti6Al4V, mediante el aporte Ticusil, tal como se muestra en la Figura 148.

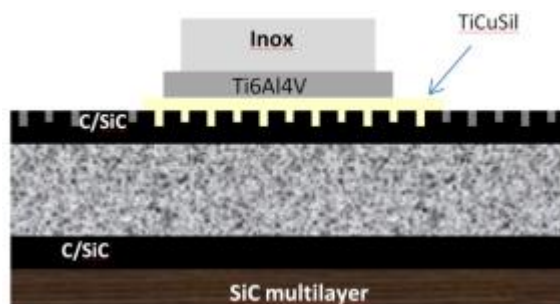


Figura 148: Probeta del tipo "semiprototipo" para el ensayo de choque térmico.

Es decir, estas probetas se componen de (tomando la Figura 148 como referencia, desde la parte inferior hacia arriba):

- Una pieza de SiC multicapa.
- Una pieza de CMC.
- Espuma de SiC rellena de lana de fibras cortas cerámicas.
- Pieza de CMC completando el sándwich. Medidas: 50x50x1,5mm. Perforaciones de 1,5mm de diámetro y 0,4-0,7 mm de profundidad en toda la superficie.
- Metal de aporte Ticusil en formato lámina. 2 láminas de 14x15x0,1mm. Ubicado en el centro de la pieza.
- Placa de Ti6Al4V. Medidas 15x14x0,8mm.
- Pieza auxiliar de acero inoxidable (utilizada en el montaje de fabricación de la unión). Después del ciclo de braseado se desecha, aunque solo en uno de los casos, debido a la unión no deseada creada durante el ciclo de braseado en las demás muestras.

Las uniones se realizaron conforme a los procedimientos descritos en la capítulo anterior (Tª de braseado de 930°C con un tiempo de mantenimiento de 10 minutos). Las rampas son las mismas que en los ciclos de braseado de las secciones anteriores. También se aplicaron 0,2 MPa de presión durante el proceso de braseado de forma que aseguran una unión óptima. De acuerdo con el procedimiento establecido se emplearon 2 láminas de Ticusil de 15x14mm de área y 0,1mm de espesor). Para estas uniones se utilizó el mismo utillaje (Figura 149 dcha.) empleado para las probetas básicas y para las probetas de unión para la caracterización mecánica.

Se fabricaron cuatro probetas de esta escala para ensayos de choque térmico. Cada probeta fue ensayada en una de las cuatro condiciones diferentes que se diseñaron para este tipo de ensayos y que se detallarán posteriormente.

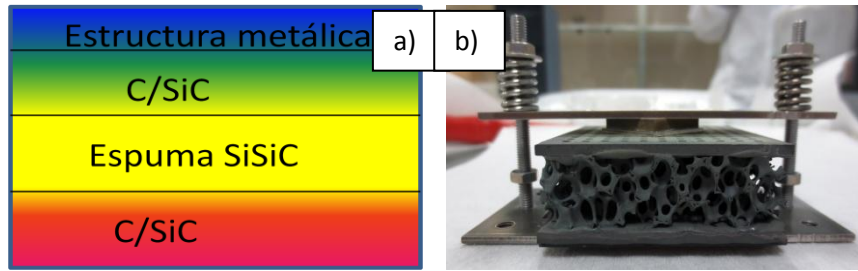


Figura 149: Izda.) Esquema de la distribución térmica en el TPS durante ensayo de choque térmico. Dcha.) Probeta en proceso de fabricación en el utillaje producido para ello.

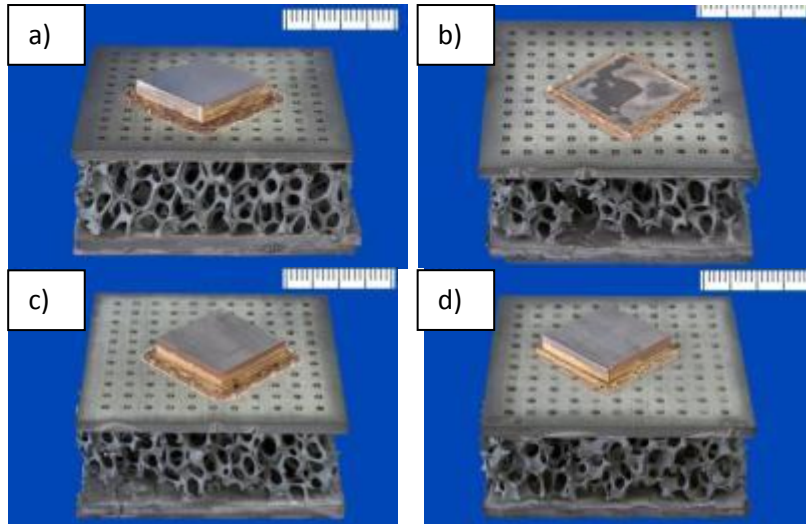


Figura 150: Probetas tipo "semiprototipo" fabricadas para las pruebas de choque térmico identificadas como: a) #1, b) #2, c) #3 y d) #4 .

El posicionamiento de estas probetas dentro de la cámara de ensayo es igual al de las probetas básicas, con la parte del SiC multicapa sobre el orificio de la placa aislante de C/C.

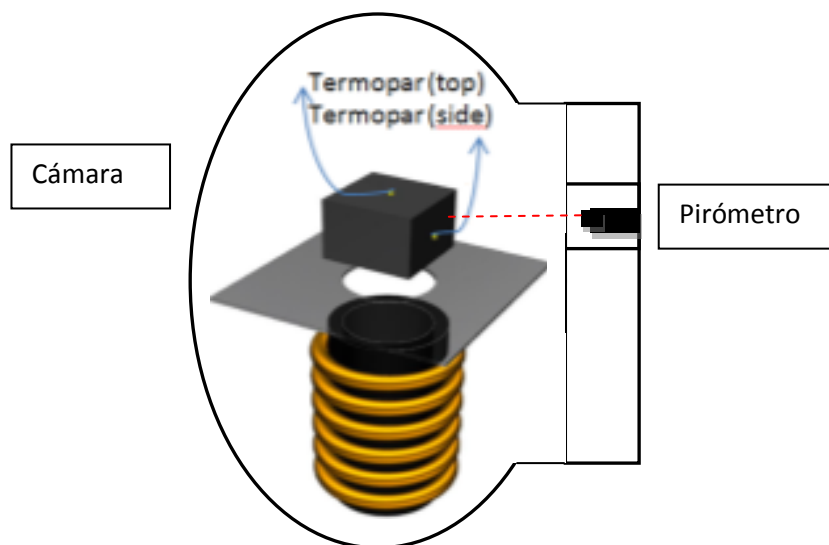


Figura 151: Esquema del posicionamiento de la pieza en el horno para el ensayo de choque térmico, localización de los termopares de medida y del pirómetro óptico (en la puerta de la cámara).

Los termopares de control y medida del ensayo se posicionan del mismo modo que en los demás tipos de ensayo. Un termopar en el lateral de la muestra y otro en la parte superior de la muestra, sobre la pieza de Ti6Al4V. El control de las temperaturas del horno se realiza con el pirómetro de la cámara de reentrada (pto. 5 en la Figura 143).

Los ciclos térmicos tienen, nuevamente, una duración total de 30 minutos. El calentamiento se realiza en un tiempo que dura entre 60 a 100 segundos, dejando un enfriamiento libre. Cada probeta fue sometida a un ciclo de carga térmica diferente. Cada una de las probetas se enfrenta a un número diferente de ciclos de choques térmicos. Algunas probetas han sido sometidas a combinaciones de distintos ciclos, tal como se resume en la Tabla 47 y se explica a continuación. Las temperaturas se refieren a las teóricas esperadas en el ensayo en la zona soldada. Los puntos de control que se referencian en esta descripción se definen en la Figura 137.

***Probeta #1:** Se somete al caso de carga térmica LC1, referido al pto. de control #12, con T^a máxima de 685°C. Han sido realizados 100 ciclos con las condiciones mencionadas, en una atmósfera de vacío.

***Probeta #2:** Se somete al caso de carga térmica LC1, referido al pto. de control #12, con T^a máxima de 685°C. Han sido realizados 100 ciclos con las condiciones mencionadas en una atmósfera de 40 mbar de presión de aire.

***Probeta #3:** Probeta testada excediendo las condiciones de diseño de la carga térmica LC1, se somete primero al caso de carga LC1, referido al pto. de control #12, con T^a máxima de 685°C, realizando 100 ciclos en vacío. Después se somete al caso de carga LC2, referido al pto. de control #7, con T^a máxima de 850°C, realizando 40 ciclos en vacío.

***Probeta #4:** Probeta testada en vacío bajo las siguientes condiciones: Primero se somete a 50 ciclos de la carga LC1, referido al pto. de control #12, con T^a máxima de 685°C. Después se somete a 50 ciclos de la carga LC2, referida al pto. de control #7, con T^a máxima de 850°C. Por último se somete a 50 ciclos de la carga LC3, referida al pto. de control #10, con T^a máxima de 1000°C.

Tabla 47: Lista de ensayos de choque térmico para semiprototipos.

# Probeta	Caso de carga	T ^a máx. (C°)	Nº Ciclos	Atmósfera
1	LC1 (pto.#12)	685	100	Vacío
2	LC1 (pto.#12)	685	100	40 mbar
3	LC1 (pto.#12)	685	100	Vacío
	LC2 (pto.#7)	850	40	Vacío
4	LC1 (pto.#12)	685	50	Vacío
	LC2 (pto.#7)	850	50	Vacío
	LC3 (pto.#10)	1000	50	Vacío

Las probetas fueron inspeccionadas visualmente sin haber finalizado el número total de ciclos de choque térmico. Asimismo, fueron nuevamente inspeccionadas tras concluir todas las repeticiones en cada condición de ensayo. Además, la superficie de la probeta referencia #3,

ensayada en las condiciones más exigentes de las que soportan 100 ciclos LC1 (soporta 40 ciclos adicionales del LC2), es analizada composicionalmente.

5.3.2.3 Choque térmico con prototipo final. Losetas de TPS.

La última etapa de evaluación de la soldadura consiste en la fabricación de prototipos más próximos al componente real que se usará en servicio, los cuales son ensayados a choque térmico.

El ensayo de choque térmico presenta una configuración similar a la detallada en el apartado previo, pero con losetas del tamaño del TPS real. En este caso se utiliza un diseño con las dimensiones reales de las losetas que se emplean para el aislamiento térmico del vehículo espacial. La solución que compone este estudio consiste en una zona aislante, formada en su última capa por el C/SiC, unido al material estructural Ti6Al4V mediante Ticusil con una configuración consistente en unas patas situadas en cada una de las 4 esquinas de las muestras, tal como se indica en la Figura 152, por lo que existen 4 uniones en cada muestra. La superficie de unión que presenta cada una de ellas es de 15mm x 14mm.

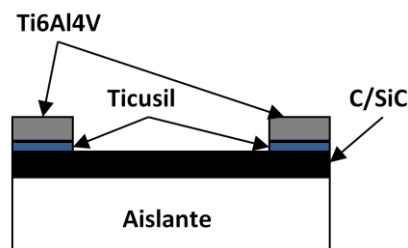


Figura 152: Vista lateral de la configuración de las muestras de tamaño de un TPS real a fabricar.

Sin embargo, debido a la dificultad de fabricar una loseta a tamaño real se realizaron 2 tipos de probetas, con diseños parecidos pero con pequeñas modificaciones. La primera probeta se realizó con finalidad meramente demostrativa, con el fin de demostrar que era posible fabricar un TPS completo, a escala real, mediante los ciclos térmicos de braseado necesario para ello, y con la inclusión de elementos diferentes, como la patas de Ti6Al4V, además de todos los componentes que forman el TPS. Esta probeta no fue ensayada posteriormente. Este primer prototipo (Figura 152) consiste en:

- Zona aislante previa a la soldadura (superficie de 150x150mm), compuesta por la misma subestructura que en el prototipo a subescala: placa multicapa de SiC, sándwich de C/SiC-espuma de SiSiC-C/SiC
- Placa de C/SiC (superficie de 150x150mm).
- Patillas de Ti6Al4V soldadas al C/SiC con el material de aporte Ticusil (4 patillas, con un área de unión de 14x15 mm cada una).

Su fabricación consistió en el mismo proceso que en anteriores casos, se repitieron las características de los ciclos térmicos y de las preparaciones de los materiales. El único cambio fue la adecuación del diseño de los utillajes empleados para ello. Los utillajes diseñados para ejercer presión durante el ciclo térmico a las anteriores muestras (en concreto, uniones aisladas y semiprototipos a subescala del TPS) exigían a la probeta de unión unas dimensiones limitadas (ver Figura 58). Ya que en el prototipo final la loseta tiene unas dimensiones de 150x150 mm, este diseño se adecuó dimensionalmente, manteniendo un sistema análogo de presión. En vez de una única zona de presión se pasó a 4, una en cada esquina. Como se puede identificar en la Figura 153, el sistema de presión del utillaje, con muelles, es el mismo empleado en los capítulos anteriores. La ubicación de las patas de Titanio en las esquinas del TPS (que coinciden con las zonas perforadas del C/SiC) marca la posición de las piezas de presión. Para la realización del prototipo se insertaron termopares en dos de los cuatro subelementos (de las esquinas opuestas) que componen las probetas, monitorizando las temperaturas alcanzadas en cada zona. Durante el proceso de braseado no existieron problemas de reactividad o degradación entre los diferentes elementos del TPS en el proceso de braseado, produciéndose prototipos adecuados.

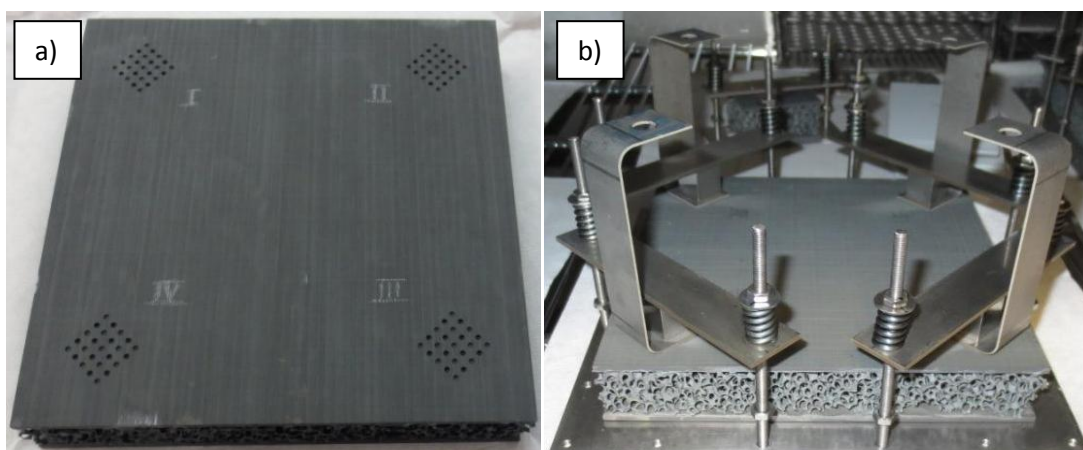


Figura 153: a) Las 4 zonas de unión perforadas sobre la placa de C/SiC perteneciente al sándwich aislante, antes del montaje b) Imagen de la loseta montada con el utillaje para el braseado de C/SiC-Ti4Al6V.

El segundo tipo de probeta se realizó para adecuar el tamaño de la loseta a las pruebas de choque térmico por IR a las que iban a ser sometidas estas muestras. Se realizaron tres probetas de este tipo, que fueron sometidas a ensayos de acuerdo a las condiciones que se explican más adelante.

Este tipo de probeta mantiene la misma estructura pero cambia respecto al anterior en el tipo de aislamiento, ya que en este caso es del tipo ablativo. Es decir, conforme avanza el ensayo de choque térmico disminuye el tamaño de las capas de material aislante por la ablación del mismo. Para el espesor representativo de una capa de material aislante de vuelo (en la simulación de ~ 10 mm), la duración del ensayo podría ser muy grande y el gradiente de temperaturas en la zona de unión podría no ser alcanzado fácilmente, debido al aislamiento excesivo. Por ello se limita su dimensión aunque la muestra de IR es plenamente representativa de una loseta operacional. Se compone de:

- Material aislante (4 – 3 mm, superficie de 100x100mm).
- C/SiC (2,5 mm, superficie de 100x100mm).
- 2 láminas de 0,1mm de espesor de Ticusil (14mmx15mm) para la unión con cada soporte de Ti6Al4V.
- 4 Soportes de Ti6Al4V de 0,8mm de espesor y superficie 14mm x 15mm, en el área de unión.
- IFI (aislamiento flexible interno) (40 mm). Como relleno del volumen que se encuentra entre la parte inferior de las patillas (la unión con el C/SiC y la parte superior (atornillada con el Aluminio).
- Aluminio (2 mm) Pieza atornillada a las patillas de Titanio.

Por último 4 patillas de Titanio con forma de L deben soldarse en el CMC para mantener un espesor constante para el aislante de la subestructura. Las uniones se llevaron a cabo conforme al procedimiento anterior: Se realizaron perforaciones de 1,5 mm de diámetro y 0,4 y 0,7 mm de profundidad. La temperatura y tiempo de braseado fueron los mismos que en los anteriores casos. Las rampas son las mismas que en los ciclos de braseado definidos en las secciones anteriores. También se aplicaron esta vez los 0,2 MPa que aseguran una unión óptima y por otra parte se utilizaron 2 láminas de Ticusil de 15x14mm de área y 0,1mm de espesor. Debido a que en este caso la posibilidad de rebose no existía se ha optimizado la cantidad de aporte utilizado para cada unión. El tipo de utillaje de la Figura 153b también es el empleado para este proceso.

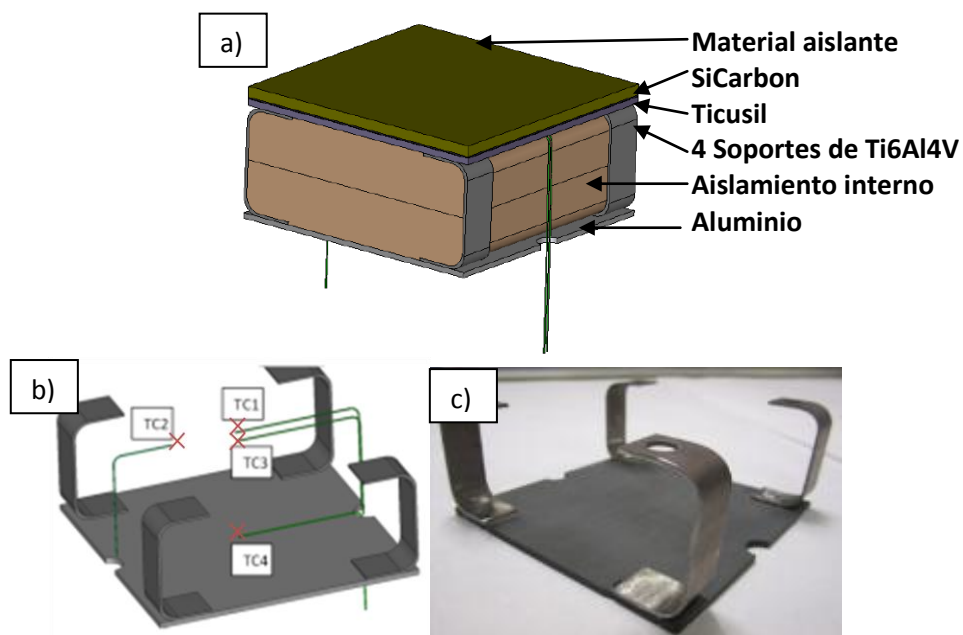


Figura 154: Imágenes del a) diseño propuesto para la probeta IR, b) localización de los termopares y c) fotografía de la muestra con las uniones C/SiC-Ti6Al4V realizadas antes incluir todos los demás elementos del TPS.

Una vez terminada su fabricación, el prototipo incorpora 4 termopares. Dos de ellos estarán en la intercara entre el aislante y el CMC, uno en el centro y otro descentrado con el objetivo de identificar el gradiente térmico radial debido al flujo de calor no-homogéneo, las propiedades anisotrópicas del material y el sistema de refrigeración del soporte. La temperatura registrada

por los dos termopares más alejados indica, a su vez, la T^a del elemento de C/SiC partícipe de la unión braseada, aunque este valor sea superior que el presente en las capas intermedias de braseado durante el ensayo.

Estas losetas fabricadas con las nuevas dimensiones para los ensayos de IR mantienen la misma configuración de la Figura 152. El único cambio es debido al tipo de aislante utilizado, ablativo en este caso, pero no tiene relación directa con los componentes de la soldadura ensayada.

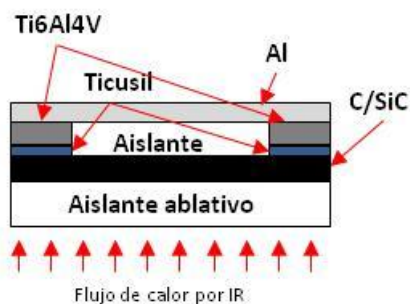


Figura 155: Esquema de la configuración del ensayo de choque térmico por IR para losetas de TPS.

Ensayos de choque térmico de IR con el prototipo TPS

El objetivo de las pruebas de IR sobre los TPS completos fue la investigación experimental del comportamiento termomecánico de la muestra completa, y más concretamente de la zona de unión, analizando los posibles defectos derivados del agresivo cambio de T^a y de la diferencia de coeficiente de expansión térmica entre sus componentes. En este caso la fuente de calor fue la radiación producida por el conjunto de las lámparas de cuarzo que se pueden observar en la Figura 156. Las dimensiones de la pieza no permitían un ensayo mínimamente homogéneo en cuanto a la aplicación del flujo de calor en la cámara de reentrada y se optó por el sistema descrito al proveer espacio para el ensayo de la loseta completa del TPS.

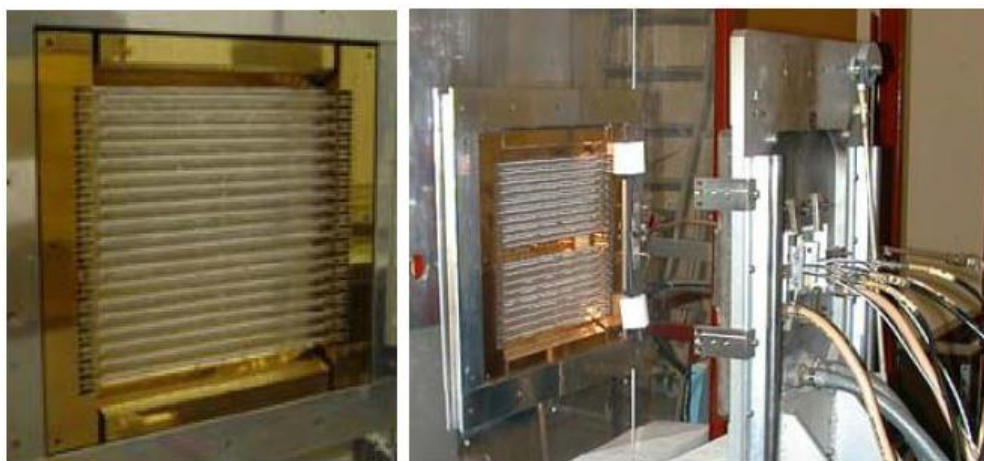


Figura 156: Imágenes de la vista lateral de la lámpara IR y el horno utilizados en los ensayos.

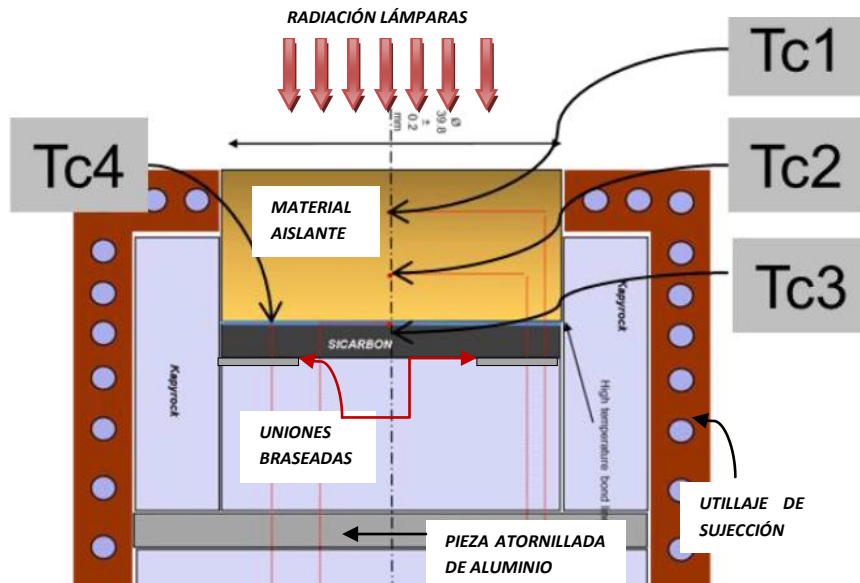


Figura 157: Esquema simplificado de una probeta de C/SiC en el soporte para los ensayos de choque térmico por IR.

En el caso de la soldadura el termopar que mejor representa las temperaturas alcanzadas en las uniones braseadas es el TC3. Las posiciones de cada termopar se definen en la Tabla 48.

Tabla 48: Especificaciones de la profundidad de los termopares y colocación diagonal para la probeta de IR.

Referencia del TC	TC Profundidad (mm desde la cara exterior)	TC distancia desde el eje (mm)
TC1	5	2
TC2	6	0
TC3	8	0
TC4	8	15

La Tabla 49 detalla las características de las 3 pruebas de IR realizadas. Cada una de las 3 muestras fabricadas ha sido sometida a un tipo de ensayo térmico relacionado con un caso de carga. Cada uno de los ciclos se inicia calentando durante un tiempo (60 segundos en unos casos, 100 segundos en otro), tras lo cual se comienza el enfriamiento libre. En total el ciclo dura 30 minutos. En este ensayo las muestras no soportan repeticiones de los ciclos, y es una única subida y enfriamiento libre posterior el que se da durante el ensayo térmico.

Tabla 49: Características de los ensayos IR realizados

Referencia de los ensayos IR	Duración del ensayo (s)	Tmax @Unión (°C)
IR-1 (Baja)	60	777
IR-2 (Intermedia)	60	856
IR-3 (Alta)	100	1100

Estas 3 pruebas se diferencian entre sí en el nivel de carga térmica que se ha ejercido en cada una. Las cargas baja, intermedia y alta se corresponden con las muestras IR-1, IR-2 e IR-3 respectivamente.

En este caso, el modo de analizar los resultados ha sido la inspección visual de las 3 muestras ensayadas.

5.3.3 Ensayos de vibraciones en reentrada

En este apartado se detalla el tipo de ensayo al que se sometieron las losetas del TPS fabricadas a tamaño real. Sus dimensiones exteriores son de 100x100mm. Estos ensayos consisten en la recreación de las cargas mecánicas dinámicas de las condiciones reales de uso.

Tal y como se ha visto en el estado del arte, las fases más exigentes desde la perspectiva de las cargas mecánicas para la cubierta de un vehículo espacial son el lanzamiento (despegue y aceleración) y la reentrada. Los más importantes esfuerzos en estas etapas son recreados para los TPS. No se va a ahondar en este documento en las condiciones vibratorias dado que corresponden al trabajo realizado por CTA (Centro de Tecnologías Aeronáuticas, Miñano) en el proyecto HYDRA (UE, FP7, ref. 283797). De acuerdo a las condiciones allí definidas, se definieron las condiciones de ensayo que se indican más adelante.

Las cargas mecánicas como aceleraciones, cargas acústicas y de vibraciones son causadas por el lanzador y ocurren durante el ascenso y el descenso en ciertos periodos. Durante el ascenso, el grueso de las cargas mecánicas sucede mucho antes que las cargas térmicas. Este hecho es, en principio, igualmente válido para el descenso. Las cargas térmicas son en su mayoría de un nivel bajo cuando las cargas mecánicas alcanzan el máximo. Como consecuencia, los ensayos mecánicos pueden ser desacoplados del ensayo térmico.

Las cargas de vibración y acústicas son las predominantes y por ello fueron testadas para comprobar el correcto desarrollo del TPS fabricado. Se ha realizado una monitorización de las cargas para diferentes lanzadores y misiones de reentradas.

Estas pruebas fueron realizadas siguiendo las instrucciones operativas de CTA bajo NORMA de ECSS-E-ST-10-03-C. Los requisitos de vibración y acústicos ensayados fueron considerados para tres de los lanzadores principales de este tipo de vehículos: Volna, Vega y Ariane 5 SG (222).

Como condición inicial se seleccionó la especificación de Volna (al ser la menos exigente). Para las condiciones que fija este tipo de lanzador, se realizaron los ensayos previamente definidos en los tres ejes X, Y e Z. Al superar dichas condiciones, se sometió a las especificaciones diseñadas para Ariane 5 SG, más restrictivas, únicamente en el plano X.

Se ensayaron 2 únicas muestras. Estas fueron situadas a la vez en el banco de ensayos, y se sometieron a distintas condiciones de ensayo. Cada muestra es un ensamblaje TPS completo, tal como se puede observar en la Figura 158. Un caucho espaciador se posicionó entre las dos

muestras para evitar potenciales colisiones por la vibración en el eje X (la peor configuración para la patilla de Ti6Al4V).

En la Figura 158a se puede observar cómo funciona el banco de pruebas que ejerce las vibraciones en las 3 dimensiones, mediante un adaptador móvil del plato que sujeta las muestras a ensayar, mientras que el agitador es un elemento fijo.

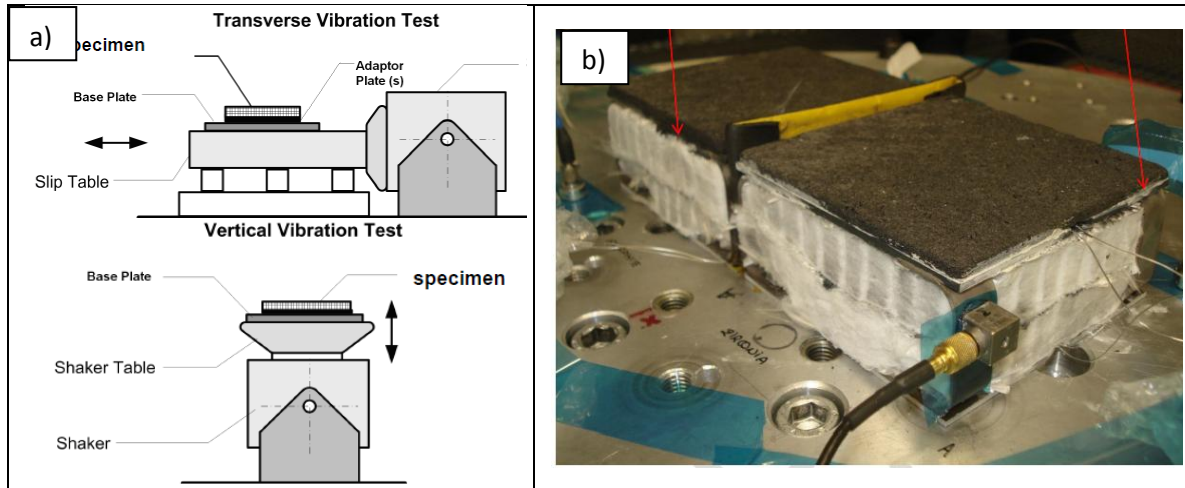


Figura 158: Imágenes de a) el esquema de la configuración del ensayo y b) Dos muestras situadas en el banco de pruebas (223).

La Figura 158 muestra las diferentes configuraciones utilizadas durante las pruebas. Se fabricó un adaptador específico para alojar y encajar los ensamblajes en la zona del agitador, y se emplearon tornillos M6 con sistema de antibloqueo.

Equipamiento de las pruebas

El control de la excitación de entrada se realizó empleando 2 acelerómetros piloto en cada ensayo de acuerdo con la siguiente estrategia: el nivel estaba definido por el valor medio de los acelerómetros piloto.

Un acelerómetro triaxial fue situado en cada muestra para medir la respuesta en términos de aceleración (sujeta a la parte trasera de la patilla de Ti6Al4V): ver la Tabla 50 y la Figura 159.

Tabla 50: Posiciones y ejes de los acelerómetros.

Acelerómetro	Función	Posición	Ejes	
			Ejes de Acce.	Ejes de muestra
Monoaxial #1	Control	C1	1	Ejes del ensayo
Monoaxial #2	Control	C2	1	Ejes del ensayo
Triaxial #1	Medida	A	1	Y
			2	Z
			3	X
Triaxial #2	Medida	B	1	Y
			2	Z
			3	X

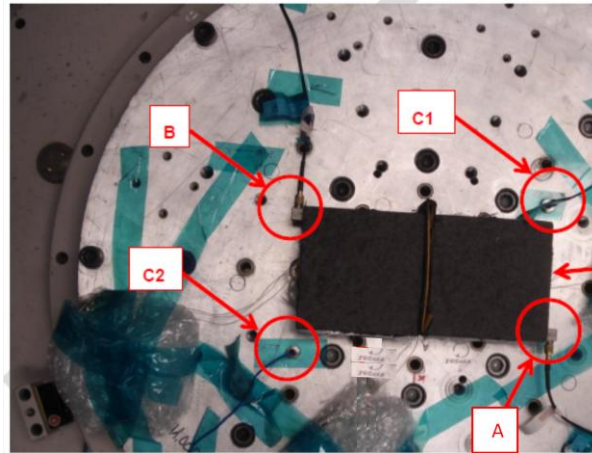


Figura 159: Imágen de la posición de los acelerómetros de control (C1 y C2) y de medida (A y B) en el ensayo de vibraciones.

Condiciones del ensayo y procedimiento

Las muestras fueron instaladas en el agitador y ensayadas de acuerdo con los niveles de las especificaciones del ensayo definidas. Estas se sometieron a dos tipos de ciclos en los que a los TPS se les ejercía cargas vibratorias: por un lado un barrido sinusoidal de nivel bajo y por otro lado barridos de frecuencia a diferentes niveles aleatorios en los 3 ejes ortogonales, X, Y e Z.

Los ciclos de cargas de nivel bajo se encuentran intercalados con los otros ciclos de mayor nivel de carga (los referentes a los aleatorios de los ejes Z, X e Y), y representan un ciclo control para detectar posibles defectos producidos por los ciclos de mayor nivel (Tabla 51). Estos defectos se pueden detectar a través de la comparación de las medidas de los ciclos de carga de nivel bajo que se han realizado antes y después de los ciclos de carga de nivel superior. Si los ciclos de carga han producido algún efecto sobre la muestra en forma de grietas o fracturas, la medida de los ciclos de niveles de carga bajo será diferente. En la Tabla 52, la Tabla 53 y la Tabla 54, se presentan los niveles de ensayo aleatorios en los ejes Z, Y e X respectivamente. Representan los ciclos que ejercen una mayor carga sobre las muestras, y los que prueban la capacidad de resistencia a las vibraciones de las mismas. La Tabla 55 muestra los valores de estos ciclos para los parámetros de la misión Ariane, más exigente que la Volna con la que se ha trabajado en los ciclos definidos en las anteriores tablas.

Tabla 51: Condiciones del ensayo de vibraciones. Bajo nivel sinusoidal

Ejes Z , Y e X	
Banda de frecuencia (Hz)	Nivel Bajo
5 -2000	0.5 (g)
Velocidad de barrido	2 octavas/min

Tabla 52: Ensayos de vibración. Niveles de ensayo aleatorios en el eje Z.

Eje Z (Niveles Volna)			
Banda de frecuencia (Hz)	Nivel intermedio	Nivel intermedio	Nivel completo
20	-12dB	-6dB	0.0004 g ² /Hz
100			0.1656 g ² /Hz
400			0.1656 g ² /Hz
2000			0.0004 g ² /Hz
Nivel total	2.2 grms	8.77 grms	4.39 grms
Duración	30 seg.	120 seg.	30 seg.

Grms (root-mean-square):Energía o nivel de aceleración de la vibración aleatoria. g²/Hz: Densidad espectral de la aceleración.

Tabla 53: Ensayos de vibración. Niveles aleatorios en el eje Y.

Eje Y (Niveles Volna)		
Banda de Frecuencia (Hz)	Nivel intermedio	Nivel completo
20	-6dB	0.0004 g ² /Hz
100		0.00828 g ² /Hz
400		0.00828 g ² /Hz
2000		0.0004 g ² /Hz
Nivel total	2.4 grms	2.4 grms
Duración	120 seg.	30 seg.

Tabla 54: Ensayos de vibración. Niveles aleatorios en el eje X.

Eje X (Niveles Volna)		
Banda de frecuencia (Hz)	Nivel intermedio	Nivel Completo
20	-6dB	0.0004 g ² /Hz
100		0.00828 g ² /Hz
400		0.00828 g ² /Hz
2000		0.0004 g ² /Hz
Nivel total	2.4 grms	2.4 grms
Duración	120 seg.	30 seg.

Tabla 55: Ensayos de vibración. Niveles aleatorios en el eje X (Ariane 5)

Eje X (Niveles A5-SG)		
Banda de frecuencia (Hz)	Nivel intermedio	Nivel completo
20	-6dB	0.0913 g ² /Hz
100		0.273 g ² /Hz
400		0.273 g ² /Hz
2000		0.069 g ² /Hz
Nivel total	10.03 grms	20.05 grms
Duración	120 seg.	30 seg.

La Tabla 56 muestra el orden de los ensayos vibratorios efectuados sobre el TPS completo. Se puede apreciar la aparición intercalada de los ensayos de bajo nivel como control, y a su vez los ensayos de nivel aleatorio para cada uno de los ejes.

Tabla 56: Orden de los ensayos.

Ejes de ensayo	Descripción del ensayo
Ensayo eje Z	Bajo Sine(Tabla 51)
	Aleatorio -12dB (Volna)
	Aleatorio -6dB (Volna)
	Bajo Sine
	Aleatorio ensayo total (Volna)
Ensayo eje Y	Bajo Sine
	Aleatorio -6dB (Volna)
	Bajo Sine
	Aleatorio ensayo total (Volna)
	Bajo Sine
Ensayo eje X	Bajo Sine
	Aleatorio -6dB (Volna)
	Bajo Sine
	Aleatorio ensayo total (Volna)
	Bajo Sine
	Aleatorio -6dB (A5-SG)
	Bajo Sine
Aleatorio ensayo total (A5-SG)	
	Bajo Sine

5.4 Resultados

A continuación se detallan los resultados de los ensayos previamente descritos: tanto para los ensayos de choque térmico para uniones aisladas, para semiprototipos y para losetas del TPS a tamaño real, así como para los ensayos de vibraciones para losetas a tamaño real.

5.4.1 Ensayo de choque térmico con unión básica

Las probetas compuestas por uniones básicas de Ti6Al4V y C/SiC perforado con láminas de Ticusil como aporte, tras ser fabricadas y ensayadas en repetidos ciclos de choque térmico previamente detallados, se estudian de acuerdo a las siguientes etapas: primeramente se lleva a cabo una inspección visual y posteriormente un estudio metalográfico de la unión, para conocer el estado de las muestras.

Las imágenes de la Figura 160 muestran las uniones antes y después de los ciclos de choque térmico. Se puede observar la oxidación de la aleación de Ti tras las pruebas térmicas incluso a pesar de que el vacío en la cámara es del orden de 10^{-4} mbar.



Figura 160: Probetas ensayadas a choque térmico antes y después del ensayo (50 ciclos).

La observación de la sección transversal de las uniones (Figura 161) muestra una pequeña deformación que también se observa en las uniones después de su fabricación: este efecto es compartido entre las cargas térmicas sufridas en el ensayo y las tensiones residuales del proceso de fabricación, que alcanza una temperatura superior que la del ensayo (930°C braseado y 680°C-840°C los ensayos respectivamente), capaces de deformar la placa de Titanio debido a su pequeño espesor (0,8 mm).

La unión que experimentó la mayor carga térmica (LC2) presenta algunas grietas alrededor de las perforaciones del CMC, estas grietas son como las analizadas en el capítulo anterior, siguen el recorrido marcado por las perforaciones, y no prosiguen su camino hacia la superficie. Son consecuencia de las tensiones que el choque térmico ejerce sobre la unión. El estudio de las secciones transversales (Figura 163) muestra que la microestructura de la soldadura no ha sido influenciada por los ciclos térmicos.

Las uniones CMC/Ti soportaron 50 ciclos de choque térmico, y las secciones analizadas microestructuralmente presentaron una estructura sin signos de recristalización en el área de soldadura.

El análisis microestructural de la sección transversal de las probetas muestra (Figura 161b) cómo ha sido el llenado de las perforaciones. Como se puede observar, si bien no existe un relleno perfecto en todas las cavidades, se obtiene un buen llenado en la gran mayoría de los orificios. Así mismo, tras soportar las tensiones de cada choque térmico, se aprecia la mayor curvatura que se produce en la probeta del segundo caso (la Figura 161b, se corresponde con la configuración LC2, que consiste en 50 ciclos de 840°C) respecto a la del primer caso (la Figura 161a, se corresponde con la configuración LC1, que consiste en 50 ciclos de 680°C). La deformación se considera debida a la diferencia de CTE entre ambos materiales (a compresión el Ti6Al4V y a tracción el C/SiC).

En la sección analizada de la probeta ensayada en configuración LC1 se observa la presencia de una grieta que recorre la periferia de la perforación, pero al limitarse su recorrido a continuar esta trayectoria, no logra formar una grieta que se propague sobre los planos longitudinales, y termina su recorrido en el material de aporte, el cual parece realizar funciones de sumidero de las grietas.

Por otra parte, se observa que para los dos tipos de configuraciones ensayadas se presentan grietas interlaminares en el C/SiC. Estas grietas son debidas a la diferencia de CTE entre el material metálico y el composite, creando grietas entre estos dos materiales, que discurren paralelas a la unión (Figura 161a).

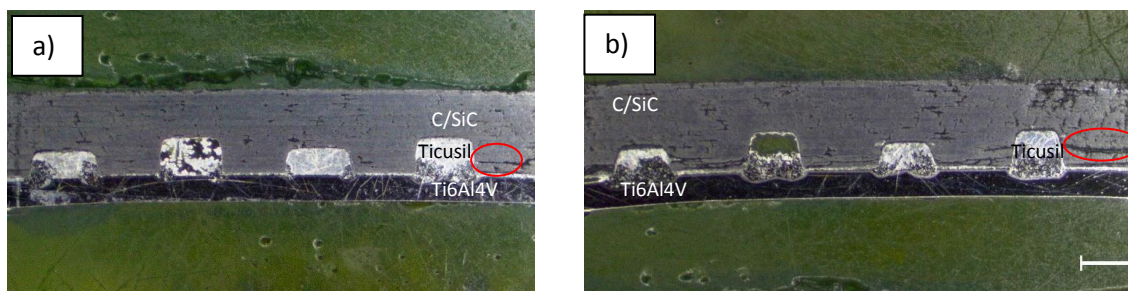


Figura 161: Secciones transversales de las uniones C/SiC - Ti6Al4V después de 50 ciclos de choque térmico a) ciclos tipo LC1 a 680°C y b) ciclos tipo LC2 a 840°C. En rojo se indican las grietas interlaminares que desembocan en los orificios rellenos de aporte.

Se observa, así mismo, un cambio en la microestructura de las zonas internas de relleno de las perforaciones. En las muestras ensayadas bajo mayor carga térmica (Figura 162 b, caso de carga LC2, T^{a} máxima 840°C) se forma una estructura con una distribución de fases uniforme, encontrando en la mayor parte de la zona del aporte fases de composición AgCu debido a una mayor difusión del Titanio, desapareciendo la mayor parte de las fases de TiCu_x (de color oscuro en la Figura 162a), así como la mayor parte de las fases muy ricas en Ag (de color blanco en la Figura 162a).

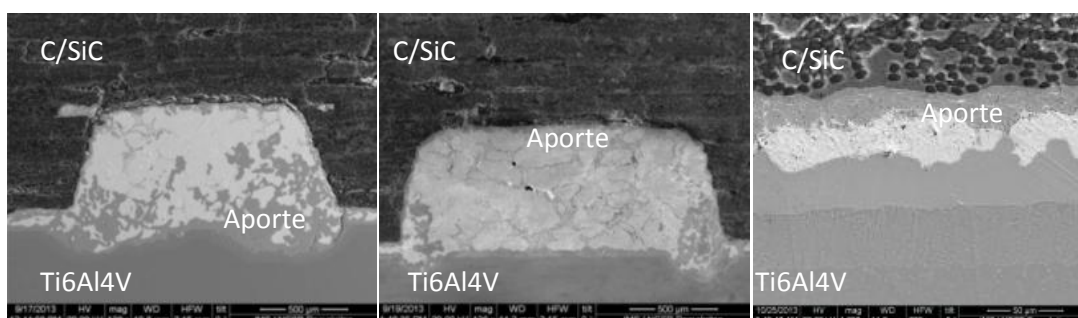


Figura 162: Secciones transversales de las uniones C/SiC - Ti6Al4V después de 50 ciclos de choque térmico. (Izda.) tipo LC1. (Centro) tipo LC2. (Dcha.) Unión sin perforaciones, no ensayada.

En la Figura 163 se presenta el análisis composicional (EDX) de las distintas fases presentes en la probeta ensayada en condiciones LC1. En este estudio efectuado mediante microscopía electrónica de barrido, se profundiza en la composición de cada una de las fases que componen el análisis de la sección transversal de la muestra. Se pueden diferenciar las siguientes fases: comenzando desde el material base de Titanio (aleación Ti6Al4V) se observa una capa rica en Titanio con un porcentaje pequeño de Cobre, para pasar a capas con una mayor cantidad de Cobre y una última capa, la más abundante en el relleno de la perforación, compuesta por fases ricas fundamentalmente en Cobre y Plata. Como se comentó anteriormente, las fases ricas en Plata, más claras, son sensiblemente menos abundantes que en los análisis microestructurales de las uniones que no han sido ensayadas con ciclos de choque térmico, puesto que las altas temperaturas que sufre la muestra provocan reacciones del Ag con los demás elementos (Cu y Ti), y deja de encontrarse en su forma elemental.

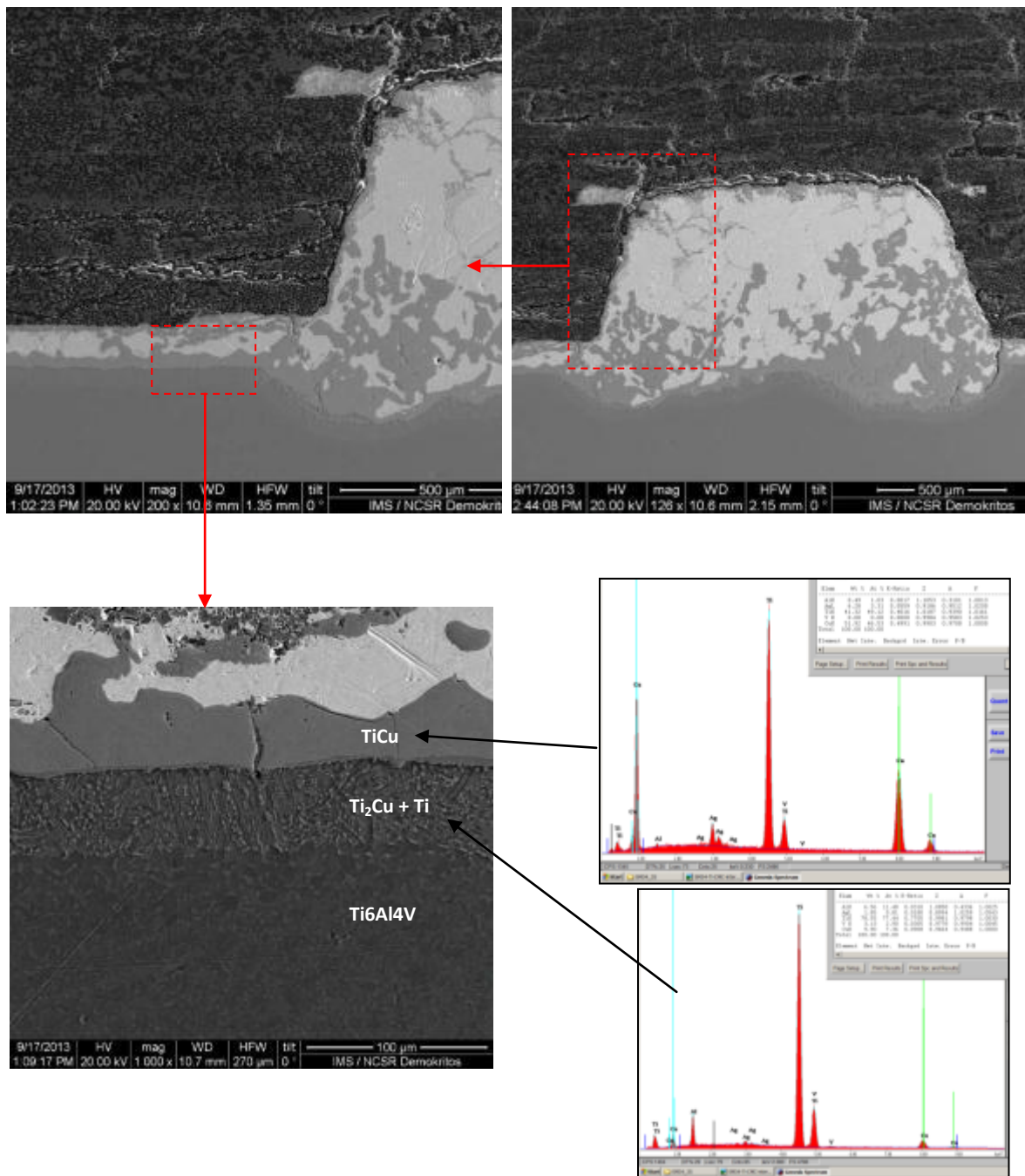


Figura 163: Analisis (EDX) de la sección transversal de la unión tras los 50 ciclos termicos tipo LC1.

5.4.2 Ensayo de choque térmico con un TPS a sub-escala

Los sub-prototipos ensayados fueron inspeccionados visualmente. Adicionalmente a las inspecciones visuales de las muestras ensayadas con ciclos de choque térmico, se realizó la caracterización microestructural de una de las muestras.

La Figura 164 muestra imágenes de las 4 probetas ensayadas en las condiciones de choque térmico previamente descritas.

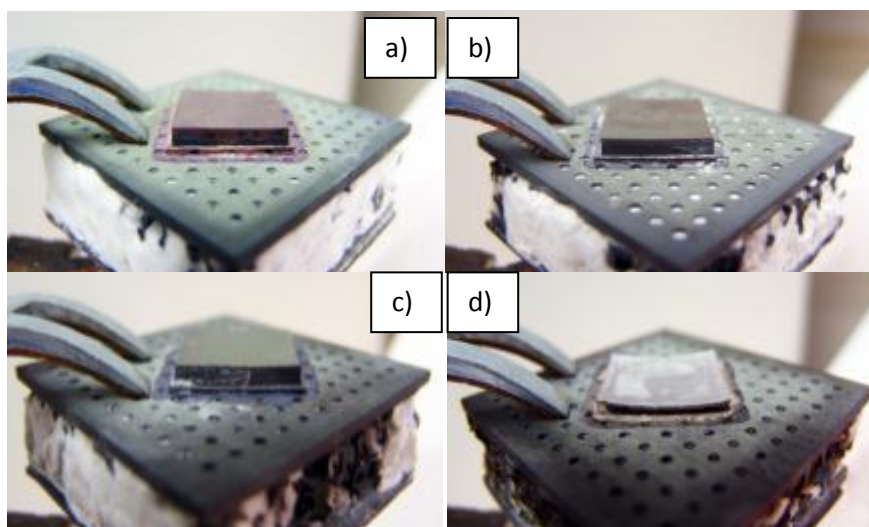


Figura 164: Probetas después de realizar los ensayos de choque térmico: a) Nº 1, b) Nº2, c) Nº3, d) Nº4.

Una primera inspección de las probetas, una vez concluidos los ensayos, indica que no existe ninguna degradación relevante, tal como se puede apreciar en las fotografías de la Figura 164. A pesar de realizarse ensayos más allá de las cargas de diseño, las probetas sólo fueron ligeramente afectadas. Se realizó un estudio metalográfico para la caracterización composicional de la superficie superior de la unión de aquella probeta que se consideró relevante. Esta superficie seleccionada contiene todos los componentes de la unión, desde el C/SiC hasta el acero inoxidable del utillaje. Debido a que se eligió el análisis de la superficie para el estudio de la composición de las diferentes capas, no hubo que realizar una preparación de las muestras posterior al ensayo.

Concretamente, en la Figura 167 se presenta la vista superior de una de las probetas ensayadas (probeta 3), así como la localización esquemática de la zona de la que se extrajeron las probetas metalográficas para el estudio de la unión.

La inspección visual de las 4 probetas permite extraer las siguientes observaciones:

La inspección visual de la probeta #1 no indica ningún defecto reseñable. La temperatura registrada en la parte superior de la cara frontal (en el SiC multicapa) durante el ensayo, es decir frente al susceptible de grafito, fue de $1180 \pm 10^\circ\text{C}$ durante todos los ciclos. En la parte inferior de la cara frontal, la temperatura caía hasta los $1030 \pm 10^\circ\text{C}$, y en la parte posterior de la placa de Titanio (la zona de soldadura), se registró una temperatura de $690 \pm 10^\circ\text{C}$. Esta temperatura es relevante en relación a la supervivencia de la soldadura, teniendo en cuenta que el metal de aportación tiene su T^a sólido en 780°C . La Figura 165 muestra el aspecto de la probeta antes y después del ensayo de choque térmico, donde al no observar una degradación reseñable se da por válido el diseño de la muestra #1 para las condiciones del ensayo. Se puede observar que la curvatura adquirida por la placa de Titanio es inapreciable.

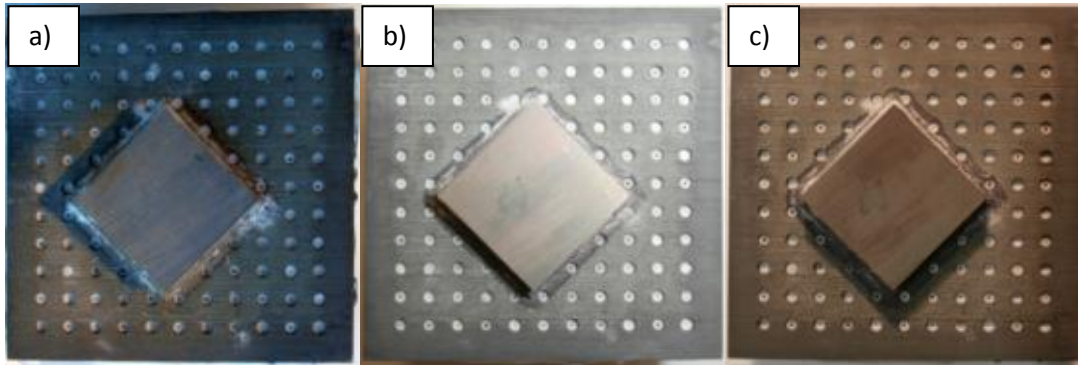


Figura 165: Probeta #1. a) Sin ensayar, b) después de 20 ciclos de choque térmico, c) después de 100 ciclos de choque térmico.

La inspección visual de la probeta #2 tampoco indica ningún efecto destacable provocado por el ensayo. Esta probeta fue ensayada con 40 mbar de presión de aire, lo cual condujo a una disminución en los valores de las temperaturas medidas (un efecto previsible): $850 \pm 20^\circ\text{C}$ en la cara superior y $680 \pm 20^\circ\text{C}$ en la unión de CMC-Ti. La desviación de la temperatura alcanzada entre las diferentes repeticiones de los ciclos es ligeramente más alta comparada con los ensayos bajo vacío. La principal conclusión que se extrae de la inspección es la inexistencia de degradación ni aparición de grietas, y por lo tanto la soldadura no ha resultado afectada. Se puede observar que la curvatura adquirida por la placa de Titanio es inapreciable.

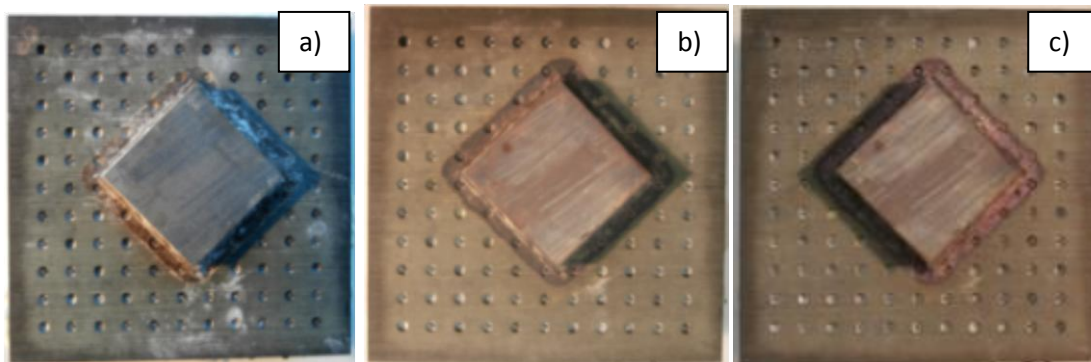


Figura 166: Probeta #2. a) Sin ensayar, b) después de 20 ciclos de choque térmico, c) después de 100 ciclos de choque térmico.

La inspección visual de la probeta #3, mostró la presencia de grietas muy finas alrededor del Titanio, así como una mayor rugosidad superficial que la originaria, donde pueden observarse estas zonas agrietadas. No hubo por otra parte una pérdida visible de la integridad de la unión. Se puede observar igual que con las anteriores probetas que la curvatura adquirida por la placa de Titanio es inapreciable.

La observación de la sección superficial en el microscopio electrónico de barrido muestra las composiciones presentes en estas zonas. En la Figura 167 se presenta la localización esquemática de la superficie analizada.

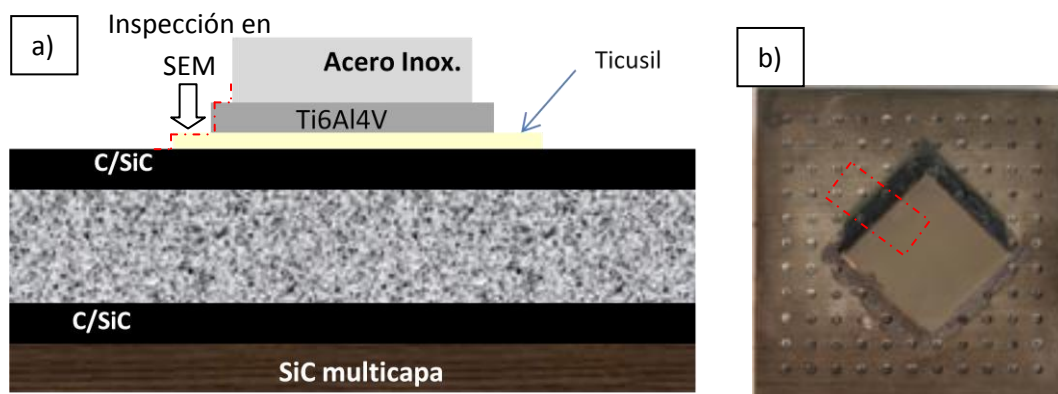


Figura 167: a) Localización de la zona de análisis superficial llevado a cabo en el SEM. b) Probeta nº 3 tras el ensayo de choque térmico, con la zona del análisis marcada por un cuadrado rojo discontinuo.

La micrografía indica una estructura graduada, formando capas (Figura 168). El análisis de las mismas se muestra en la Figura 169. Podemos distinguir las siguientes zonas:

En primer término se encuentra la zona 1, correspondiente al C/SiC. Adyacente a la zona 1 se encuentra la zona 2, con una mayor cantidad de Plata y la zona 3 donde hay mayor contenido de Cu, así como algunos otros elementos procedentes de la aleación de Titanio (también se han identificado algunas partículas de Fe en este área, posiblemente proveniente del utillaje de acero utilizado durante la fabricación de la muestra). Debido a las dudas en el origen de estos elementos se llevó a cabo un amplio número de análisis en diversos puntos de la zona, todos ellos dentro de la capa de Titanio, obteniéndose los mismos resultados.

En la zona 4 el Titanio es claramente el elemento principal, con presencia de Cobre. Esto sucede porque se forma la capa que en este tipo de uniones aparece junto al Ti6Al4V, formada por $TiCu_x$. Aquí es donde vemos que existen algunos defectos superficiales, como zonas de esta fase agrietadas. Sin embargo no supone un defecto que influya en las propiedades de la unión por la lejanía de la zona de contacto.

La zona 5 está formada principalmente por la pieza de Ti6Al4V y algunos otros componentes procedentes del Ticusil. Por último, la zona 6 es el acero inoxidable procedente del utillaje. Con este análisis podemos encontrar que las fases que se encuentran en esta probeta son las mismas que se encuentran en el análisis microestructural de una unión braseada que no ha sido sometida a ensayos de choque térmico.

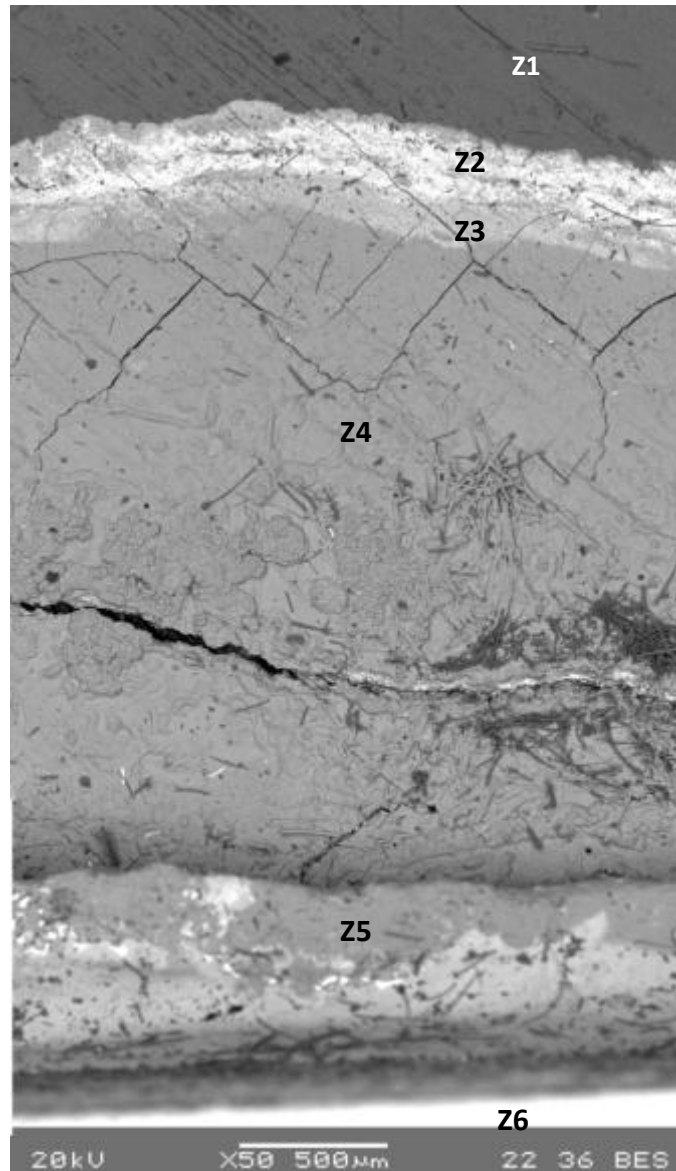


Figura 168: Superficie de la probeta #3 con las diferentes zonas en las uniones Ti-CMC.

El análisis composicional de la superficie de la probeta #3, la cual ha soportado unas condiciones más restrictivas entre las del tipo LC1 (100 ciclos LC1, de 680°C) +40 ciclos LC2 (de 840°C), indica que esta composición también sigue intacta.

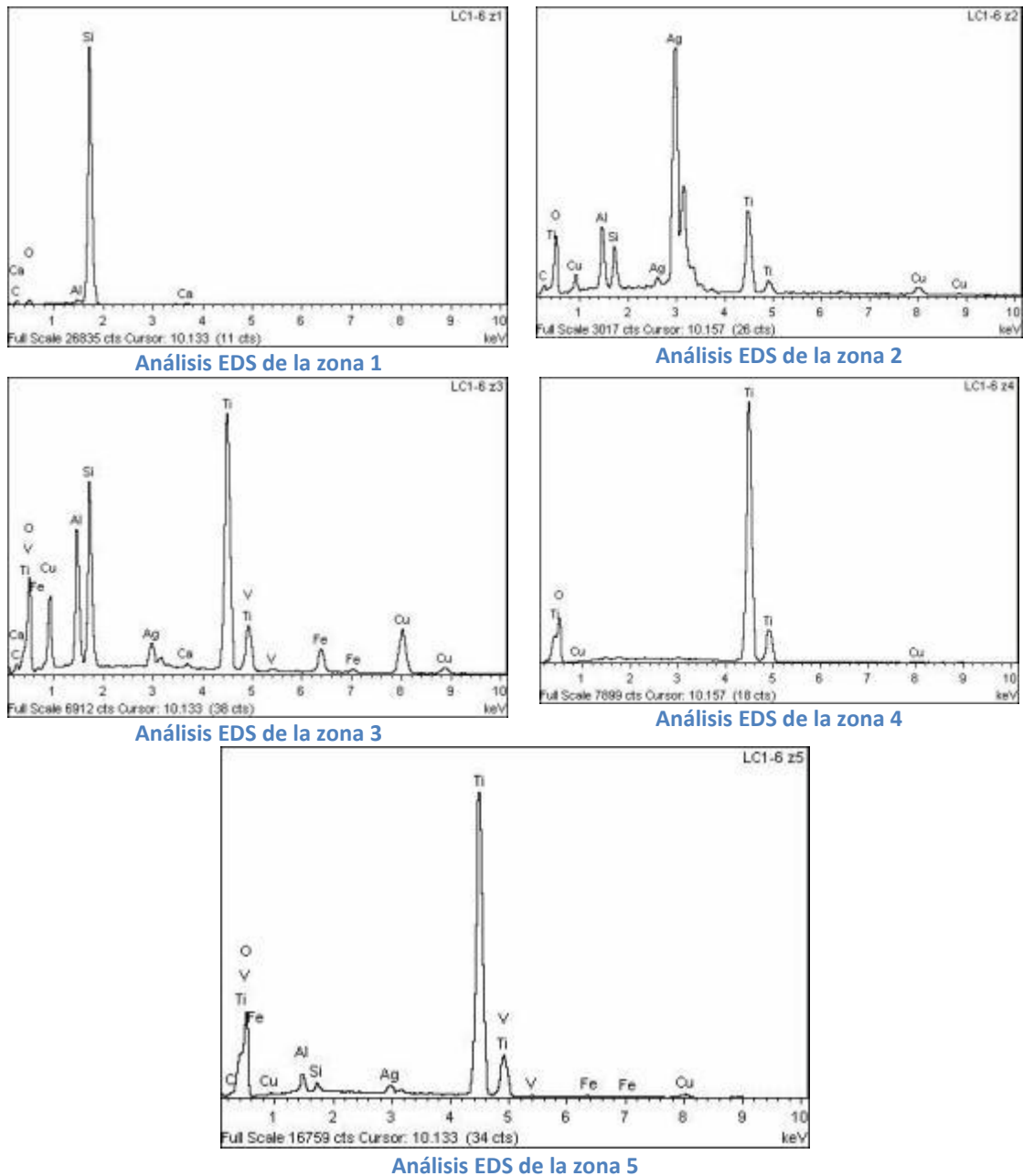


Figura 169: Análisis de las composiciones de las distintas zonas encontradas en la superficie de la muestra N°3

La inspección visual de la probeta #4, ensayada en condiciones más exigentes que las anteriores, muestra en primer lugar que también consiguió superar el ensayo de choque térmico, tal como puede apreciarse en las imágenes de las Figura 170 y Figura 171. En la zona de la unión, como ha sucedido con las anteriores probetas, no se han producido daños que afecten a la integridad de estas probetas, no encontrándose aparición de grietas. No obstante, se puede observar en este caso que la curvatura adquirida por la placa de Titanio es mucho mayor que en los demás ensayos, debido a las elevadas temperaturas alcanzadas en este caso. Es importante reseñar que, a pesar de la deformación del Titanio, la unión mantiene su integridad. Un detalle que diferencia a esta probeta de las demás, aunque no tiene relación directa con la zona de unión, es el grado de degradación de la espuma aislante dentro del sándwich, que es el mayor de entre todas las probetas. Esta pérdida del aislante ha podido producir un aumento de las

temperaturas aún mayor que el previsto, y efectos como el comentado de una mayor curvatura de la placa de Titanio.

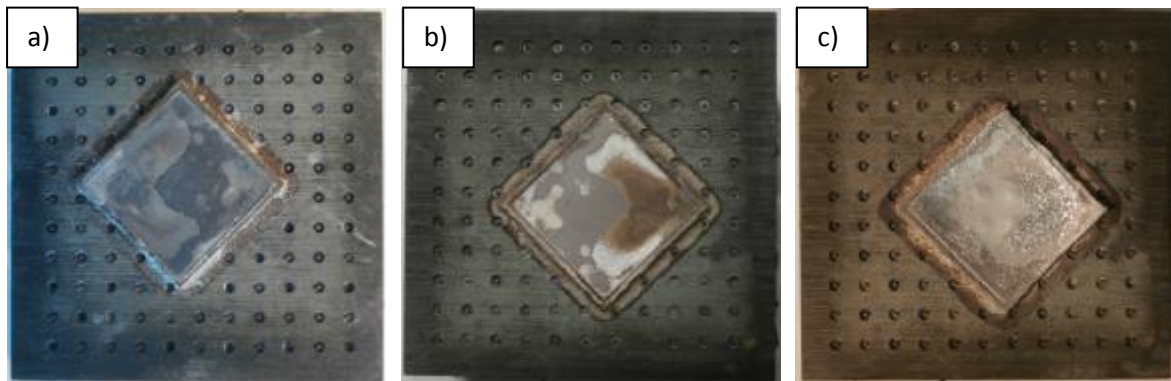


Figura 170: Probeta #4. a) Sin ensayar, b) después de 50 ciclos perfil #12 a 685 °C, c) después de 50 ciclos adicionales del perfil #7 a 850 °C y 50 ciclos del perfil #10 a 1000 °C

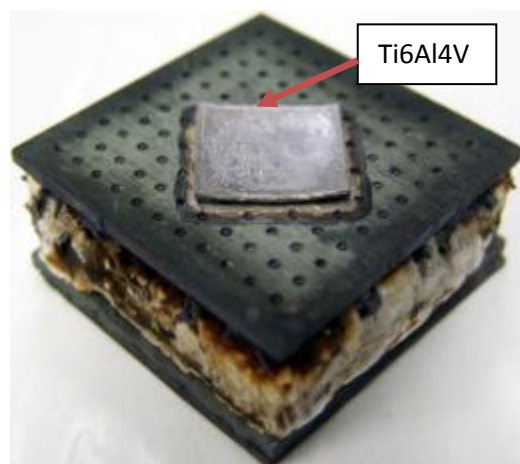


Figura 171: Imagen de la Probeta #4 después del ensayo completo de choque térmico. Temperatura máxima en el suscepto, 1.794°C. Se observa la flexión de la pieza de Titanio. Temperatura máxima en la unión 1000°C.

5.4.3 Ensayo de choque térmico con una loseta del TPS

En el caso de los ensayos de choque térmico mediante las lámparas de IR, cabe destacar que tras la inspección visual todas las probetas soportaron las cargas térmicas de los ciclos sin que la integridad de los TPS se viera afectada.

Para la probeta IR-1, la temperatura de la pared del TPS (medida con un pirómetro calibrado con 1 como emisividad) muestra un valor cercano a los 800°C, ver Figura 172. La temperatura medida en la zona de unión parece ser espacialmente homogénea (menos de 50°C de diferencia con la pared). Del mismo modo, el gradiente térmico a través del CMC es bajo. Esto era previsible teniendo en cuenta la elevada conductividad térmica del material y su pequeño espesor.

Más de 13 minutos después de la prueba, la temperatura de la cara posterior (Termopar TC4, correspondiente al exterior de la placa Aluminio, Figura 172), alcanza los 37°C aunque inmediatamente después vuelve a declinarse la temperatura.

En el ejemplar IR1 antes y después de la exposición radiante no se observó ninguna desunión en el TPS, sin embargo estos ensayos no fueron posteriormente complementados con ensayos mecánicos.

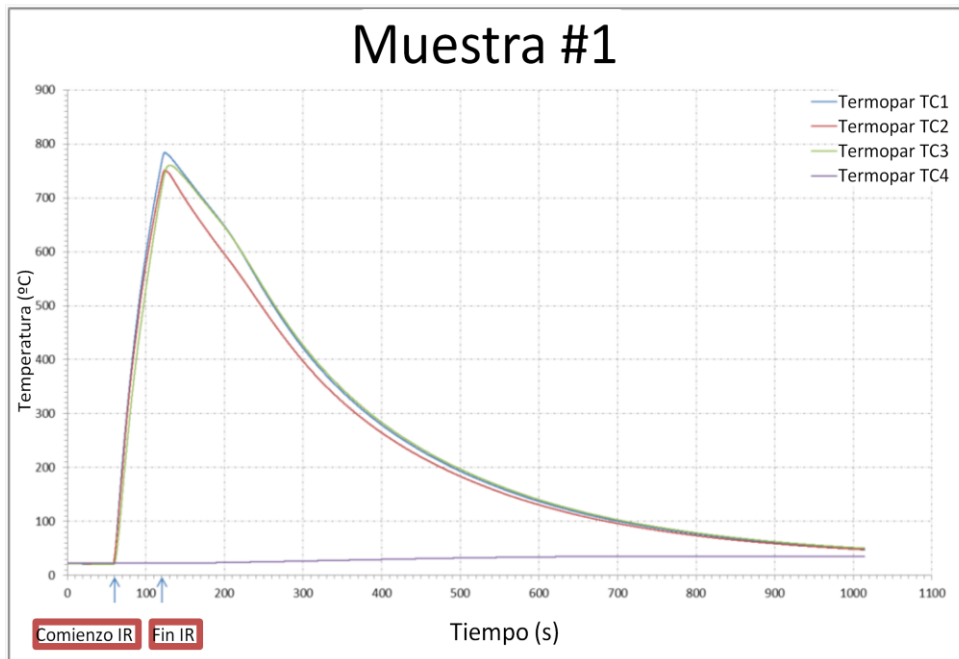


Figura 172: Temperatura medida por los 4 termopares para la probeta IR-1 durante un choque térmico.

En este caso la temperatura de la soldadura no llega a los 800°C por lo que es lógico que la integridad de las uniones continúe tras el ensayo, como hemos visto en anteriores ensayos a una menor escala. En el caso de la muestra IR-2 los resultados fueron igual de positivos. En el caso donde la carga térmica fue mayor, la probeta IR-3, la temperatura que alcanza la zona de unión supera los 1000°C durante más de 30s, tal como se muestra en la Figura 173. A pesar de ello, no se observó ningún despegue de las uniones, pero como en el anterior ensayo, es difícil cuantificar su comportamiento mecánico debido a la falta de cargas externas presentes.

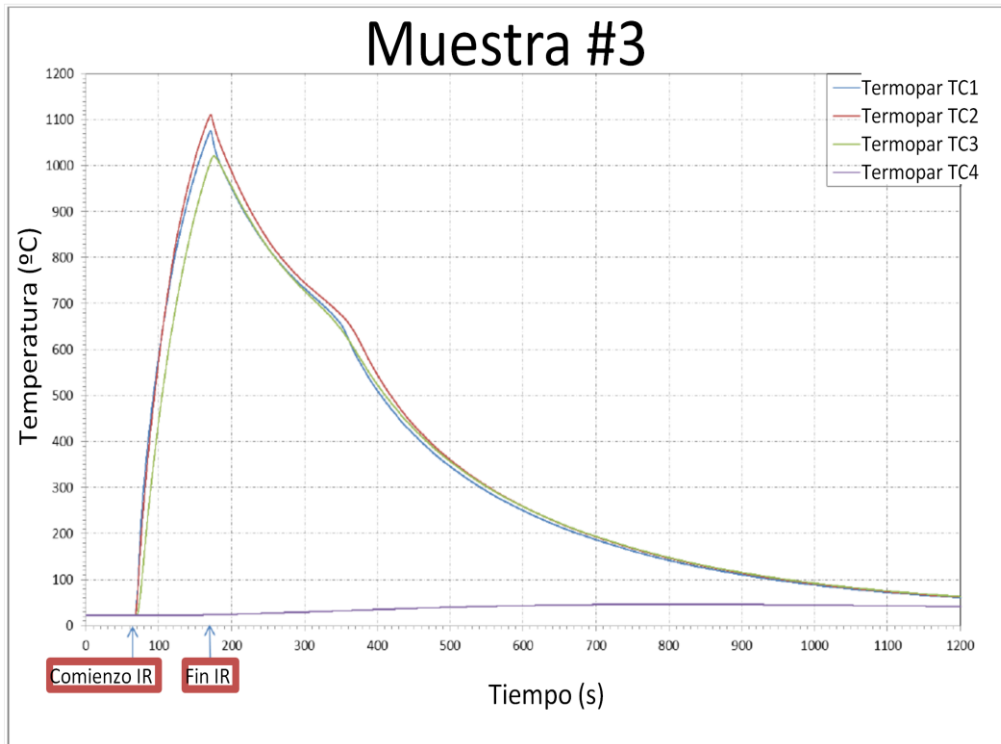


Figura 173: Temperaturas de los 4 termopares para la probeta IR-3 durante el choque térmico.

La unión de la muestra IR-3 (T^{max} ensayo de 1100°C) consiguió mantener su integridad después de soportar estas temperaturas. Aunque en principio era previsible que el metal de aporte debiera de haberse soltado por sobrepasar la temperatura en la que el aporte funde, perdiendo cualquier tipo de sujeción, el ensamblaje resultó compacto bajo inspección visual tras la prueba. Sin embargo, la razón por la que la integridad de la unión no se ve afectada, aparte de la falta de cargas mecánicas externas, podría deberse a la formación de nuevas fases (intermetálicas en este caso) entre el Ti6Al4V y el C/SiC con el material de aportación, las cuales presentarán un punto de fusión muy superior al del aporte base. Adicionalmente, no puede descartarse que, al encontrarse cada una de las 4 áreas de unión en las esquinas de las muestras, exista una diferencia de temperatura que no se ha podido determinar en el ensayo, por lo cual la temperatura en las uniones podría haber sido ligeramente inferior a la medida.

Las condiciones de reentrada reproducidas en estos ensayos para los TPS estudiados, han demostrado que la unión puede soportar temperaturas tan altas como los 800°C sin perder la sujeción entre las piezas. Teniendo en cuenta que esta soldadura ha sido ensayada a mayores temperaturas y con una repetición numerosa de los ciclos (probetas #3 y #4 del anterior apartado) es algo que se podía esperar. De todas formas en el caso de IR3 con un mayor tiempo de mantenimiento del flujo de calor se consiguen unas temperaturas que sobrepasan las hasta ahora experimentadas, de 1100°C . Dado que esa temperatura sobrepasa el punto de fusión del aporte se concluye que existen compuestos intermetálicos que mantienen la unión fijada a altas temperaturas.

5.4.4 Ensayo de vibración con una loseta del TPS

En la Tabla 57 se muestran los resultados de los ensayos a vibración, concretamente la evolución para los ensayos completos (para los ejes X, Y e Z). El comportamiento de los ensamblajes bajo vibración es normal y no se encontraron defectos significativos (inspeccionados visualmente de una manera continua).

Tabla 57: Comparación con Bajo Sine - Respuesta del eje Y.

Ejes del ensayo	Descripción del ensayo	Comparación con bajo sine (Respuesta en eje Y)
Ensayo Eje Z	Bajo sine	
	Random (Volna) -12dB	
	Random (Volna) -6dB	
	Bajo sine	
Ensayo Eje Y	Low Sine	
	Random (Volna) -6dB	
	Bajo sine	
	cRandom (Volna) Full test	
Ensayo Eje X	Bajo sine	
	Random (Volna) -6dB	
	Bajo sine	
	Random (Volna) Full test	
	Random -6dB (A5-SG) Bajo sine Random (A5-SG) Full test Bajo sine	

Se advierte cómo la inserción de ensayos de bajo nivel sinusoidal entre los ensayos aleatorios (inicialmente, y después de parte del ensayo completo) permite, por comparación, ayudar a determinar si un fallo o cambio ha ocurrido (descolocación de un tornillo, agrietamiento del braseado). La Tabla 57 muestra los resultados de las comparaciones de bajos niveles sinusoidales en el eje Y. Existen tablas adicionales en las distintas direcciones con igual resultado, sin cambios entre las vibraciones pre y post alto nivel sinusoidal.

La verificación de que estos resultados son válidos se obtiene por la repetición de las curvas de la Tabla 57. En estas curvas el perfil de la respuesta con respecto a las frecuencias de vibración ejercidas a las muestras repiten el mismo patrón tanto antes como después de los barridos de nivel alto. Esto quiere decir, que los esfuerzos vibratoriales más fuertes a los que se han enfrentado estas muestras, no repercuten en absoluto en la integridad de las mismas, pues tanto fracturas como grietas, como despegues de cualquier tipo alterarían las frecuencias naturales de las muestras modificando las curvas derivadas del barrido de frecuencias de estos ensayos vibratoriales.

Además, se puede apreciar que los TPS han soportado las cargas aleatorias vinculadas tanto con los niveles de la misión Volna (que han sido ensayados en los tres ejes), como con los superiores niveles de la Ariane (en este caso solo ensayado en el caso expuesto en la Tabla 57, para el eje X). De este modo, aunque no está demostrado en todos los ejes, también se detecta una capacidad de soportar misiones exigentes.

Ya que las cargas de vibraciones diseñadas para estas muestras han sido soportadas, se da por adecuado el diseño de los TPS en cuanto a las cargas mecánicas de vibraciones.

5.5 Conclusiones

Como conclusión, se puede enunciar que las uniones braseadas del C/SiC perforado con el Ticusil como material de aporte para la unión con el Ti6Al4V, superan las críticas condiciones que se producen durante el viaje en un vehículo espacial. Para este caso se fabricaron probetas de acuerdo a tres niveles de integración en el prototipo: unión aislada, semiprototipo y prototipo final.

En cuanto a los ensayos de choques térmicos, que reproducen la reentrada a la atmósfera. Los ensayos se realizaron empezando con probetas del menor nivel de integración, aumentando gradualmente de acuerdo a los resultados obtenidos en el nivel previo:

- Se caracterizan térmicamente los distintos puntos de la cubierta de un vehículo espacial donde el TPS está ubicado. Se han definido los ensayos a realizar en base a tres zonas con una carga térmica diferente para cada una de ellas: de menos a más restrictivas. tenemos la trasera, la frontal y el borde. Se valida el método de unión para el uso en distintas partes de la cubierta de la nave, y también a distintas escalas (unión básica, semiprototipo y prototipo final).
- La unión básica supera los 50 ciclos de choque térmico a 680°C (carga trasera) y 840°C (carga frontal). La unión continúa íntegra aunque se presenta la aparición de grietas y de una composición con mayor presencia de TiCu_x en la zona de la perforación.
- Los semiprototipos del TPS a subescala soportan por un lado hasta 100 ciclos de 650°C en la unión braseada del TPS tanto en vacío como con atmósfera de 40mbar (caso de carga referido a la zona trasera). Por otro lado, consigue aguantar además de los ciclos comentados, 40 ciclos más del caso de carga para la zona trasera (850°C). Por último, también superó combinaciones de 50 ciclos de cada uno de los 3 tipos de casos de carga (referidos a la zona frontal, trasera y la más crítica, el borde, con 1800°C en el exterior del TPS), efectuados consecutivamente en una misma probeta. Estos ciclos no dañan la integridad de las uniones. Los estudios composicionales de la superficie tras soportar estos ciclos demuestran la continuidad de las fases presentes en la unión. No obstante, en las probetas del caso de carga LC1 se han observado pequeñas grietas en la superficie de C/SiC en la zona cercana a la unión; asimismo, en la probeta bajo carga LC3 se observan grandes curvaturas en la pieza de Titanio debido a las tensiones térmicas.
- Los prototipos finales han podido fabricarse con las dimensiones requeridas para una loseta de un TPS de un vehículo espacial.
- Las losetas de dimensiones finales han soportado ciclos con las condiciones más extremas, en las que la soldadura ha aguantado temperaturas cercanas a los 1100°C logrando que la unión mantuviese su integridad gracias a la difusión y creación de compuestos intermetálicos que resisten temperaturas superiores, aunque en este caso no se ha dado la repetición del ciclo.

- Si bien la integridad de la unión se mantiene, existen diferentes defectos producidos por los repetidos choques térmicos, tales como la delaminación del C/SiC, la curvatura que adquiere la zona de braseado o las pequeñas grietas aparecidas en la periferia de las perforaciones rellenas de aporte. Aun así estos ensayos demuestran la capacidad de reutilización de este sistema.

En cuanto a los ensayos de vibraciones en los TPS:

- Los ensamblajes han superados los ensayos de vibración bajo especificaciones del lanzador Volna (en los 3 ejes X, Y e Z) y bajo las de Ariane 5G (solo ensayadas en el plano X en este último caso). Al superar el ensamblaje este ensayo también lo hacen todas sus partes, es decir, las uniones braseadas de C/SiC-Ti6Al4V. Los resultados comparativos de las respuestas a niveles de vibración bajo tras soportar diferentes niveles de vibraciones evidencian que las uniones superan las pruebas sin afectar a la unión, no encontrándose grietas ni pequeñas fracturas. Por ello, se concluye que las uniones desarrolladas para el TPS son capaces de soportar las vibraciones que el viaje espacial requiere.
- Por tanto, queda patente la validez de esta solución con la que las muestras de TPS finales han pasado los ensayos de vibraciones y de choque térmico, sin que las uniones hayan visto dañada su integridad.

Tras los exitosos ensayos, se puede concluir que este método de soldadura presenta grandes capacidades para poder ser empleado en vehículos para más de un único viaje espacial, ya que los diseños fabricados superan las condiciones extremas de ensayo, basadas en las condiciones que experimentarían en el proceso de reentrada a la atmósfera.

6. Conclusiones y posibles vías de futuro

Teniendo en cuenta el análisis de los resultados experimentales obtenidos y presentados en esta tesis sobre la unión entre el Ti6Al4V y el C/SiC con el material de aporte Ticusil por el método de braseado, se procede a continuación a exponer las principales conclusiones que se han extraído, de manera ordenada. En primer lugar se resumirán aspectos tratados sobre la modificación del material de aportación a través de la inclusión de cargas para la mejora de la resistencia de la unión. Posteriormente, se hablará del desarrollo de las uniones con perforaciones en el composite cerámico, también para incrementar la resistencia de la unión. Y por último, se detallarán los resultados de los ensayos en condiciones de reentrada de las uniones optimizadas con las perforaciones desarrolladas.

1) ESTUDIOS DE MODIFICACIÓN DEL APORTE TICUSIL CON REFUERZOS DE CARBONO

Las investigaciones realizadas para desarrollar un nuevo aporte que incluyese un refuerzo de Carbono con el fin de aliviar las tensiones producidas durante el proceso de braseado y así aumentar la resistencia de la unión permiten alcanzar las siguientes conclusiones:

1. Mediante la adición de cargas al material de aporte Ticusil se consiguen reducir las tensiones residuales y se aumenta la resistencia de las uniones braseadas entre el C/SiC y el Ti6Al4V.
2. Se ha observado que el tipo de carga más eficiente para modificar el Ticusil es la fibra corta de C por encima de las partículas de C, mientras que con las fibras largas de C y con las nanofibras de C no se ha conseguido una mezcla adecuada para llevar a cabo el proceso de braseado por su dificultad para lograr una mezcla homogénea. Con las fibras cortas y con las partículas de C se consiguen uniones con una dispersión homogénea, sin la creación prematura de clústeres de partículas/fibras.
3. Para conseguir el mezclado óptimo se ha desarrollado un método de adición de las cargas de C con el aporte Ticusil consistente en una etapa de mezcla en una túbula de dos ejes durante 2 h, incluyendo bolas de alúmina para mejorar el proceso, fijando las cantidades de los refuerzos dentro de los límites de percolación del aporte. Para fijar estos límites se realizó un estudio de mojabilidad del composite cerámico C/SiC con los aportes modificados con distintas cantidades de carga. Se empleó el análisis microestructural de probetas para determinar los límites de percolación. El estudio dio como resultado que el límite de percolación del aporte Ticusil con las fibras cortas de Carbono y con las partículas de Carbono estudiadas es del 30%vol.
4. Mediante el estudio de la resistencia mecánica que proporciona la unión fabricada con el aporte Ticusil modificado con las fibras y con las partículas de C, se determina la mejor opción para la aplicación que se persigue en esta tesis. Se utilizan ensayos de resistencia a cortadura para esta caracterización. Las uniones realizadas con Ticusil modificado, tanto con fibras cortas como con partículas de C, obtienen su valor máximo de resistencia a cortadura con una adición de un 15%vol. de C. Se seleccionaron las fibras cortas de C como mejor

formato de carga para la adición al aporte ya que el mismo supuso una mejora de la resistencia a cortadura entorno a un 65% sobre la unión con polvo de Ticusil comercial. El aporte comercial modificado con las partículas de C mostró una mejora de la misma entorno a un 60%. Además de determinar la resistencia a cortadura, se han tenido en cuenta también las características microestructurales de las uniones con el fin de determinar posibles riesgos potenciales en su integridad. Así, mientras los aportes modificados con fibras cortas de Carbono presentan una pequeña tendencia a la aglomeración de las cargas, ésta es considerable en los aportes modificados con partículas de Carbono.

5. Aunque es remarcable el aumento de la resistencia a cortadura que se consigue con el aporte modificado, las uniones entre la aleación de Titanio y el composite C/SiC con estos aportes continúan conduciendo a la formación de grietas en el sustrato de C/SiC.
6. Se ha desarrollado un método para fabricar probetas cilíndricas de aporte modificado para los ensayos de dilatometría. Se ha comprobado mediante estas pruebas que la adición de cargas conduce de manera efectiva a la disminución del CTE del aporte. Existen diferencias entre el CTE experimentalmente determinado y el calculado de acuerdo a la literatura, que se consideran debidas a la heterogeneidad del material fabricado por el proceso artesanal seguido en la fabricación de las probetas, así como a la posible anisotropía de la distribución de las fibras cortas de C en la probeta. EL CTE de los nuevos materiales de aportación fabricados con la adición de cargas ha sido medido, y mientras el Ticusil original cuenta con un coeficiente de $18,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, el aporte modificado con 10%vol., 15%vol. y 20%vol. de fibras cortas de Carbono presenta coeficientes de dilatación térmica de $15,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $14,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y $12,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ respectivamente. El aporte modificado con partículas de Carbono en un 10%vol., 15%vol. y 20%vol. presenta CTEs de $17,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $15,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y $14,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ respectivamente.
7. Por las razones hasta ahora enumeradas, referidas a la mayor resistencia mecánica, a las buenas características microestructurales de la unión que contiene hasta un 15%vol. de carga en el aporte y al mayor alivio tensional derivado de la disminución pronunciada del CTE del aporte modificado, el empleo de las fibras cortas de Carbono para la modificación del aporte ha producido las uniones con mejores resultados.

2) ESTUDIOS DE MODIFICACIÓN DEL APORTE TICUSIL CON REFUERZOS DE SiC

Las investigaciones realizadas para desarrollar un nuevo aporte que incluyese un refuerzo de SiC con el fin de aliviar las tensiones producidas durante el proceso de braseado y así aumentar la resistencia de la unión permiten alcanzar las siguientes conclusiones:

1. Se ha estudiado el uso de cargas cerámicas de SiC para modificar el aporte Ticusil. El formato de partículas ha sido empleado en dichos estudios por sus propiedades adecuadas y funcionalidad. Estas partículas son de un tamaño pequeño ($<1\mu\text{m}$) y dan propiedades beneficiosas a la matriz del aporte. Otros formatos de carga disponibles, como los Whiskers o las fibras han sido desechados por precauciones sanitarias en el primer caso y por la difícil disponibilidad y manejo en el segundo.

2. Se realizó un estudio de mojabilidad entre el C/SiC y el aporte modificado con partículas de SiC. Los resultados indican que el uso de partículas de SiC mezcladas con el aporte Ticusil no consigue un mojado aceptable. A partir de un 15%vol. de refuerzo no se produce la reacción entre aporte y sustrato de composite cerámico. Por esta deficiente mojabilidad se determina la ineficacia de las partículas de SiC (sin más refuerzos adicionales) como carga en el aporte Ticusil. Ello es debido a que el Titanio disponible en el Ticusil reacciona con las partículas de SiC y por ello, el aporte de braseado pierde Titanio para producir la unión con el sustrato de C/SiC.
- 3) ESTUDIOS DE MODIFICACIÓN DEL APORTE TICUSIL CON REFUERZOS COMBINADOS DE PARTÍCULAS DE TITANIO Y PARTÍCULAS/FIBRAS CERÁMICAS

El estudio realizado para analizar el posible desarrollo de un aporte mejorado incluyendo un refuerzo adicional de Titanio a las mezclas de Ticusil+fibras cortas de C y Ticusil+partículas de SiC, con el fin de aumentar la cantidad de carga adherida y así aumentar la resistencia de la unión, permiten alcanzar las siguientes conclusiones:

1. Se estudiaron de manera separada los procesos de optimización del aporte Ticusil con cargas de Carbono y del mismo aporte con cargas de SiC, incluyendo en cada uno adiciones de Ti.
2. La inclusión de partículas de Titanio en la mezcla del aporte ayuda a que se pueda incorporar un mayor porcentaje de carga de fibras cortas de Carbono. Los estudios realizados con el uso combinado de partículas de SiC con partículas de Ti como refuerzo del aporte Ticusil indican que la inclusión del Ti asegura el buen mojado y viabilidad de la unión en el caso de las cargas de partículas de SiC. Gracias a su carácter de metal activo asegura las reacciones con el C/SiC necesarias para la consecución de la unión. En el caso de las fibras cortas de C se consigue una buena mojabilidad hasta con un 25%vol. de carga cerámica, y con el SiC hasta con un 30%vol.
3. Se ha maximizado la resistencia de las uniones al incorporar pequeñas adiciones de Ti al aporte modificado con fibras cortas de Carbono. La optimización de los procesos se llevó a cabo mediante un diseño factorial de experimentos de dos niveles, y con cuatro variables a estudiar. Los resultados de los ensayos mecánicos a cortadura de las uniones aumentaron significativamente con la adición de Ti, en más de un 100% comparado con el uso únicamente de C como carga.
4. Las uniones formadas por Ticusil modificado con fibras cortas de C consiguen el mejor resultado, de 3,42 MPa, con el 15%vol. de fibras y un 7,5%vol. de partículas de Titanio. El ciclo de braseado se debe llevar a cabo a 905°C durante 15 minutos.
5. A pesar de la significativa mejora de la resistencia de la unión, no se pudieron erradicar las grietas que se producen en el composite cerámico cuando se realizan las uniones C/SiC-Ti6Al4V.

6. En el caso del aporte modificado dentro del rango de 15%vol.-25%vol. de carga de C las diferencias de resistencia a cortadura de la unión según la fracción de carga no han sido determinantes, y la temperatura de braseado es la variable que ha influido en la resistencia a cizalla en las uniones modificadas con partículas de Titanio y fibras cortas de C.
 7. Se ha maximizado la resistencia de las uniones al incorporar pequeñas adiciones de Ti al aporte modificado con partículas de SiC en el aporte. Para ello se realizó un diseño de experimentos. El resultado del diseño de experimentos indica que en las uniones formadas por Ticusil modificado con partículas de Titanio y partículas de SiC, la fracción de SiC en el aporte es la variable más importante en la resistencia mecánica de la unión (dentro del rango de 15%-25%vol. de carga), aunque también interviene de forma significativa la temperatura de braseado. En este caso, la resistencia de la unión aumenta con la disminución de la temperatura. La máxima resistencia de la unión se obtiene con una fracción de partículas de SiC en el aporte de un 25%vol. y con una temperatura de procesado baja, 905°C, alcanzando los 3 MPa.
 8. Por otra parte este método de adición de un gran volumen de cargas combinadas (C+Ti y SiC+Ti) tiene como consecuencia una reacción del aporte menos homogénea con el sustrato que conlleva la reducción del área efectiva de unión después del proceso de braseado. Otro efecto que acarrea este aumento de la concentración de carga es la aparición de defectos y huecos por la mala reacción del aporte con las cargas y por el cambio de la temperatura de fusión que provoca una adición grande de Ti, con un aporte de mayor viscosidad impidiendo que se disperse de una manera adecuada. Esto reduce la potencial resistencia mecánica y provoca unos resultados con una gran dispersión.
 9. Se verifica que la posición de las piezas durante la fabricación influye en la unión obtenida cuando el porcentaje de fibras en el aporte es elevado (25%vol.). El posicionamiento inverso (la pieza de SiC colocada en la posición inferior), favorece a la unión gracias al efecto de la gravedad en la reacción entre el aporte y la cerámica. Aunque existe mejora, no es suficiente como para poder fabricar microestructuras libres de defectos cuando las cargas del aporte alcanzan valores altos, y en la práctica no se consigue mejorar los resultados máximos ya obtenidos por con la posición de la anterior vía (con un 25%vol. de fibras cortas de C en el aporte no se alcanzan los 1,65 MPa resistidos de las uniones con un 15%vol. de fibras cortas de C en el aporte).
- 4) ESTUDIOS DE LA MODIFICACIÓN DEL MATERIAL BASE DE LA UNIÓN C/SiC A TRAVÉS DE PERFORACIONES

Otro posible método para relajar las tensiones mecánicas en la intercara de unión entre el composite y la aleación de Titanio es el empleo de uniones perforadas. En este caso la relajación de las tensiones mecánicas se debe a diversos factores que incluyen las perforaciones como un recorrido de la grieta más tortuoso, un material dúctil entre el C/SiC que absorbe tensiones o un aumento del área de unión. Siguiendo esta idea, se ha estudiado la realización de uniones en las cuales se ha mecanizado la superficie del composite cerámico introduciendo perforaciones

taladradas en diversas configuraciones y dimensiones. El objetivo era desarrollar un método de unión que provea un mejor comportamiento bajo esfuerzos térmico-mecánicos que el que se obtiene con las actuales uniones planas, evitando la formación de grietas catastróficas y delaminaciones en el composite debido a las tensiones generadas en la soldadura.

Adicionalmente al estudio relacionado con la geometría de las perforaciones y de la unión, se analizó la relevancia del uso del aporte en lámina o en polvo.

De los estudios realizados se han podido alcanzar las siguientes conclusiones:

1. Diversos patrones geométricos de perforaciones fueron estudiados, basados en perforaciones taladradas. Se ha desarrollado un proceso de perforación adecuado para el material en el que han de realizarse las cavidades, el composite C/SiC. Para ello se requiere una herramienta con superficie de diamante. Así mismo, los parámetros de taladrado debieron ser estudiados y optimizados, evitando las delaminaciones en el C/SiC producidos por procesos no optimizados.
2. Se han estudiado las siguientes configuraciones de perforaciones: ausencia de perforaciones, dos profundidades de las perforaciones alternas entre filas y por último dos profundidades de las perforaciones que se alternan en dos direcciones (tanto entre filas como entre columnas). La calidad de las uniones se determinó mediante ensayos a cortadura, para lo cual se diseñó un utillaje específico para un braseado de las piezas adecuado.
3. Entre las configuraciones estudiadas, la configuración formada por perforaciones a diferentes profundidades y una profundidad alternada en dos direcciones tiene el mejor rendimiento mecánico. Ello ha sido atribuido a que esta configuración obstaculiza de una manera más pronunciada la trayectoria de las grietas. En el caso de las uniones con perforaciones alternas solo entre filas, esta dificultad para las grietas solo se produce en la dirección en la que las perforaciones sí cambian de profundidad. En la configuración seleccionada en cambio, en las dos direcciones perpendiculares: la correspondiente a las filas y la correspondiente a las columnas.
4. Los factores que inciden en la mejora de la unión cuando se emplean perforaciones son diversos, siendo los principales los que se exponen a continuación:

El aumento de las dimensiones de las perforaciones, tanto de la profundidad como del diámetro, ayuda a mejorar la resistencia de las uniones. Conforme aumenta la profundidad de las perforaciones el fallo de la unión en los ensayos a cortadura se produce mediante la fractura en una capa más alejada de la intercara de unión. Conforme aumenta el diámetro, y en menor medida también en el caso del aumento de la profundidad, se consigue un volumen mayor del aporte que rellena las perforaciones y, ya que la naturaleza dúctil del aporte consigue que las tensiones producidas en la intercara de la unión se relajen, beneficia la resistencia mecánica de la unión.

El uso de las perforaciones conduce a un significativo aumento del área de unión entre aporte y C/SiC con el consiguiente aumento de la resistencia de la misma.

El cambio en el signo de las tensiones entre las zonas perforadas de la intercara de unión y las no perforadas ayuda a la relajación tensional.

5. El patrón óptimo de perforaciones consiste en una alternancia de profundidades en dos direcciones, filas y columnas. Concretamente, las perforaciones de $D=1,5$ mm y profundidades alternadas de 1,1 mm y 1,5 mm, fueron las que proporcionaron mayor resistencia a las uniones, 11,86 MPa, un 500% mayor que la unión sin perforar.
6. Las perforaciones realizadas a dos niveles distintos de profundidad, situadas alternadamente, y en ambos casos con una apreciable profundidad, mostraron los bien conocidos mecanismos de tenacidad basados en la formación de numerosas microgrietas que se propagan diversificándose en distintos planos, situados a distintas distancias de la intercara, y en todos los casos alejados de la misma. Ello conduce a que las uniones producidas de este modo conduzcan a una mayor fiabilidad que las uniones planas.
7. Se realizó un estudio comparativo de la respuesta mecánica y la composición interna de las uniones perforadas braseadas con aporte en lámina y de las producidas con el aporte en pasta. Para ello se realizaron probetas similares empleando los dos tipos de aporte, y se realizaron ensayos mecánicos y análisis metalográficos, alcanzándose las siguientes conclusiones: el aporte en lámina condujo a los mejores resultados mecánicos en todos los ensayos respecto a las uniones con el aporte en formato pasta de las mismas características. La máxima resistencia conseguida en uniones con perforaciones de 1,5 mm de diámetro y profundidades alternadas de 1,1mm y 1,4 mm es de 11,86 MPa para aquellas probetas en que el aporte se empleó en formato lámina y de 10,66 MPa para las uniones realizadas con el aporte en formato de pasta. Esto es debido a que consigue un llenado más eficiente de las perforaciones, su manipulación es más sencilla y por tanto ayuda a la repetitividad de las características de la unión.
8. Cuando se emplea el aporte en el formato pasta, la cantidad de material de aporte efectiva disminuye respecto de la que se emplea nominalmente debido a la evaporación de la materia orgánica incluida en la pasta. La propia naturaleza del formato en pasta limita en gran medida la cantidad máxima que se puede emplear, imposibilitando el uso de cantidades superiores a las estudiadas en este trabajo (mediante el utillaje usado). Ello conduce a que el uso del aporte en lámina permita el uso de cantidades superiores de material de unión frente a las que pueden usarse cuando el aporte se emplea en pasta. En este caso la cantidad idónea de aporte para las láminas ha sido de un espesor de 0,3mm (formado por 2 de 0,15 mm). En cuanto al aporte en pasta, la cantidad empleada ha sido la marcada por los 0,2 MPa de presión del utillaje, suficientes para crear una fase intermedia de braseado de 0,1 mm.
9. La diferencia de calidad de la unión cuando se emplea uno u otro tipo de aporte (lámina versus pasta) es grande y fácilmente observable a través del análisis visual de las fracturas de las uniones ensayadas. Se observa que, cuando se emplea el aporte en lámina con la

cantidad aquí estudiada, la mayoría de las cavidades (un 96,6% del total) están rellenas mientras que cuando se emplea el aporte en formato pasta el relleno de cavidades es defectuoso, reduciéndose el número de cavidades rellenas completamente al 55% del total. La caracterización microestructural de las uniones perforadas además de certificar la existencia de defectos en el llenado en los casos del aporte en formato pasta, indica una variación en la composición interna de las cavidades rellenas del aporte, con las fases ricas en Ag acumulándose en el centro de los orificios y el Cu reaccionando para formar fases con el Ti en la periferia de los mismos.

5) COMPORTAMIENTO DE LAS UNIONES PERFORADAS A ELEVADA TEMPERATURA

Se estudiaron bajo unas condiciones de alta temperatura las respuestas mecánicas de las uniones perforadas fabricadas en base a los descubrimientos previos. Las uniones que fueron ensayadas en estas condiciones consistieron en muestras braseadas con aporte en pasta, perforaciones con alternancia de profundidades en dos direcciones (con 3 pares de profundidades de 0,4-0,7mm, 0,6-0,9mm y 1,1-1,4mm; y con 3 diámetros de 0,5mm, 1mm y 1,5 mm) Las condiciones de ensayo reprodujeron aquellas que se pueden encontrar durante un viaje espacial en los siguientes aspectos: ensayos a cortadura en vacío a 3 temperatura (RT, 350°C y 600°C). Del análisis de los resultados obtenidos se han sacado las siguientes conclusiones:

1. La resistencia mecánica de las uniones sin perforaciones disminuye a altas temperaturas (600°C) un hasta 30% de su resistencia a temperatura ambiente. Sin embargo para uniones con perforaciones, existen diferentes tipos de casos. Se encuentran aumentos en la resistencia en un 30% (0,4-0,7 mm de prof. y 1 mm de diám., 1,1-1,4 mm de prof. y 1 mm de diám.), producido por el alivio tensional que provoca la ductilidad del aporte de las perforaciones a alta temperatura, aunque para casos en los que las perforaciones son menores (0,4-0,7 mm de prof. y 0,5 mm de diám) este aumento es inapreciable. También encontramos disminuciones de un %30 (1,1-1,4 mm de prof. y 1 mm de diám.) a alta temperatura, pero el origen se encuentra en la falta de repetitibilidad que el aporte en pasta provoca para grandes perforaciones.
2. La resistencia mecánica de la unión basada en perforaciones a 600°C presenta unos valores mayores que los de una unión sin modificar a temperatura ambiente.
3. El buen comportamiento mecánico a alta temperatura de las uniones perforadas se debe a que a altas temperaturas la ductilidad de la parte metálica de la unión, mayor por la presencia de perforaciones, produce un alivio tensional adicional.
4. Dados los mecanismos de tenacidad que muestran las uniones perforadas, los ensayos a elevada temperatura pudieron ser realizados sin producir la fractura catastrófica completa de las uniones. Se determinó que la resistencia residual de la unión perforada tras producirse la fractura (no catastrófica) es similar a la de una unión sin perforaciones (1,8 MPa), gracias a la dificultad para el avance de las grietas provocadas por las perforaciones.

6) MÉTODO DE UNIÓN PARA EL DISEÑO DEL TPS Y POSTERIORES ENSAYOS EN CONDICIONES EXTREMAS

Considerando los resultados obtenidos mediante las uniones perforadas frente a las uniones con el aporte modificado, la elección del primer método frente al segundo para el desarrollo del método de fabricación de TPS es sencilla. Mediante estas uniones se procede a desarrollar un prototipo TPS para ser ensayado en condiciones de servicio. Para ello se producen probetas siguiendo los procesos optimizados de acuerdo a los estudios previos, que son empleadas en pequeños prototipos primero, para conducir hasta el prototipo definitivo. Para este desarrollo se fabricaron probetas de acuerdo a tres niveles de integración en el prototipo: unión aislada, semiprototipo y prototipo final. A las probetas correspondientes a cada nivel de integración se les denomina respectivamente (de menor a mayor escala de integración): uniones básicas, TPS a subescala y loseta de TPS real.

Con todas estas probetas de diversos niveles de integración se realizó un estudio de comportamiento del sistema en condiciones extremas, cercanas a las que deberán sufrir los TPS en servicio, en el escudo térmico de vehículos espaciales. Para ello, se realizaron ensayos de choque térmico. Los ensayos se realizaron empezando con probetas del menor nivel de integración, aumentando gradualmente de acuerdo a los resultados obtenidos en el nivel previo. Los ensayos de choque térmico se realizaron en condiciones simuladas de reentrada: Se definen 3 casos de carga térmica según su ubicación en la cubierta de la nave, LC1(carga térmica en la cubierta trasera $T^{\text{a}}_{\text{max}}$ en unión 675°C), LC2(carga térmica en la cubierta frontal, $T^{\text{a}}_{\text{max}}$ en la unión 850°C) y LC3 (carga térmica en el borde de ataque, $T^{\text{a}}_{\text{max}}$ en la unión 1000°C). Finalmente, el prototipo desarrollado se sometió también a un ensayo de vibración.

De los resultados de estas pruebas se alcanzan las siguientes conclusiones:

1. Comenzando de menor a mayor escala de integración de las muestras, las uniones básicas perforadas superan 2 tipos de pruebas de choque térmico con 50 ciclos repetidos con una temperatura máxima de 680°C y con una temperatura máxima de 840°C (correspondientes a las zonas frontal y trasera de la cubierta respectivamente).
2. Aumentando la escala de integración, los semiprototipos del TPS a subescala soportan, por un lado hasta 100 ciclos de 650°C en la unión braseada del TPS tanto en vacío como con atmósfera de 40mbar (caso de carga referido a la zona frontal). Por otro lado, consigue aguantar además de los ciclos comentados, 40 ciclos más del caso de carga para la zona trasera (850°C). Por último, también superó combinaciones de 50 ciclos de cada uno de los 3 tipos de casos de carga (referidos a la zona trasera, frontal y la más crítica, el borde, con 1800°C en el exterior del TPS), efectuados consecutivamente en una misma probeta. Estos ciclos no dañan la integridad de las uniones y los estudios composicionales de la superficie de las muestras demuestran la continuidad de las fases presentes en la unión. La superación de estos ciclos verifica las cualidades reutilizables del diseño del TPS.
3. Se consigue la fabricación exitosa de un prototipo a tamaño real del TPS diseñado. Otro prototipo (también de tamaño real pero ligeramente menor) fue ensayado a choque térmico en condiciones cercanas a las de servicio. Los termopares situados en las uniones alcanzaron 1100°C sin que se observase ningún tipo de despegue en la unión. Aunque dicha

temperatura rebasa la temperatura de fusión del aporte, la creación de compuestos intermetálicos en la unión son responsables de que la integridad de la unión continúe. No obstante, existen diferentes defectos producidos por los efectos de los repetidos choques térmicos, tales como la delaminación del C/SiC, la curvatura que adquiere la zona de braseado o las pequeñas grietas aparecidas en la periferia de las perforaciones rellenas de aporte. El TPS completo no se ha llegado a ensayar en condiciones de servicio durante una repetición de ciclos.

4. Los ensayos de vibraciones se realizaron en el prototipo final de una loseta del TPS. mediante este ensayo se pretende validar su diseño en lo que se refiere a cargas acústicas y de vibración, para lo que se realizan las pruebas que recrean las vibraciones presentes durante el viaje espacial. Los ensayos reproducen las vibraciones que sufre una loseta de un TPS de dimensiones reales en un viaje espacial con un lanzador del tipo Volna durante el despegue y en la reentrada atmosférica, que se dividen en dos tipos, las de bajo nivel, y las de nivel aleatorio. Los ensayos se llevan a cabo en el banco pruebas que permite la realización de los ensayos en tres ejes. La respuesta evaluada en estos ensayos es la respuesta vibracional de las muestras a las cargas dinámicas ejercidas. Los resultados comparativos entre las respuestas a bajo nivel tras soportar diferentes niveles de vibraciones evidencian que las uniones superan las pruebas sin afectar a la unión, no encontrándose grietas ni pequeñas fracturas. Por ello, se concluye que las uniones desarrolladas para el TPS son capaces de soportar las vibraciones que el viaje espacial requiere. Adicionalmente, también se le ejercen las cargas vibracionales referidas al lanzador tipo ARIANE, más restrictivas, y las soporta sin daños (aunque en esta ocasión solo se ensaya en un eje).

Junto con las conclusiones de la tesis aquí sintetizadas, surgen interesantes **propuestas de líneas de investigación futuras:**

*Modificaciones en el perforado de los C/SiC: Existen modelos de brocas con un diseño en el que el centro de su diámetro presenta un hueco para una más sencilla refrigeración durante el proceso de perforado. Se podrían obtener perforaciones en el C/SiC con unos resaltes en el centro de la perforación. Como consecuencia, el área de unión aumentaría a la vez que no afectaría a la posible desviación de las grietas, y solo limitaría de un modo ligero el volumen de estas perforaciones. Obviamente, la cualidad intrínseca de estas brocas mejoraría el acabado y posiblemente aumentaría el coste de las perforaciones (aunque podría ser compensado por el ahorro de material de aporte que acarrea para el llenado).

*Combinación del aporte modificado con las perforaciones: Una interesante solución que requeriría ser investigada para la mejora de la unión entre C/SiC y Ti6Al4V, es el empleo del aporte modificado en la unión basada en las perforaciones. Asimismo, sería interesante desarrollar la fabricación de láminas de aporte modificado, lo cual podría conducir a una optimización real de las dos líneas investigadas en esta tesis.

*Ensayos mecánicos tras las pruebas de reentrada: Aunque en este trabajo se ha validado el diseño seleccionado ensayando mecánicamente las uniones a 650°C, no se ha completado un ensayo de este tipo de uniones tras unos ciclos extremos como los realizados en el capítulo 5. Si bien la integridad de la unión se mantiene tras las pruebas de reentrada, sin embargo una caracterización más completa tras este tipo de ensayos térmicos daría una información más fiable sobre las capacidades de estos diseños. Sería, asimismo, conveniente realizar ensayos que combinen vibraciones con condiciones térmicas extremas en los prototipos TPS, incluyendo el ensayo de ciclos de salida-reentrada.

7. Bibliografía

1. **Materials, Morgan Advanced.** Active Brazing Filler Metal Ticusil® datasheet. [En línea] <http://datasheets.globalspec.com/ds/3022/MorganAdvancedMaterials/9C6863C8-4744-418A-B048-700C984524B2>.
2. **Glass, David E.** *Ceramic Matrix Composite*. s.l. : NASA, 2007.
3. *Ultra-high temperature HfB₂-SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering.* **Monteverde, Frédéric.** 1-3, s.l. : Journal of Alloys and Compounds, 2007, Vol. 428, págs. 197-205.
4. *Ultra-High-Temperature Ceramic HfB₂-SiC Coating for Oxidation Protection of SiC-Coated Carbon/Carbon Composites.* **Xuanru Ren, Hejun Li*, Yanhui Chu, Qiangang Fu* and Kezhi Li.** 12, s.l. : International Journal of Applied Ceramic Technology, 2014, Vol. 6, págs. 560-567.
5. *Oxidation of ZrB₂-SiC ultra-high temperature composites over a wide range of SiC content.* **Peter A. Williamsa, , Ridwan Sakidja, John H. Perepezko, Patrick Ritt,.** 14, s.l. : Journal of the European Ceramic Society, 2012, Vol. 34, págs. 3875-3883.
6. *Thermal shock behavior of ZrB₂ -SiC ceramics with different quenching media.* **Chang-An Wang, Ming-Fu Wang.** 2, s.l. : Frontiers of Materials Science, 2013, Vol. 7, págs. 184-189.
7. **Day, Dwayne A.** *Shuttle Thermal Protection System (TPS)*. s.l. : U.S. Centennial of Flight Commission.
8. **Campbell, F.C.** *Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials*. s.l. : Elsevier, 2006. 978-1-85-617495-4.
9. *Some physical defects arising in composite material fabrication.* **Ghosh, W. Johnson S. K.** 2, 1981, Vol. 16, págs. 285-301.
10. **FINAL MATERIALS.** Graphite adhesive - FINAL MATERIALS. [En línea] <http://www.final-materials.com/materials/products/graphite-adhesive-95.html>.
11. *The History of the National Space Transportation System.* **Jenkins, Dennis R.** s.l. : Jenkins, Dennis R., 2007, pág. 529.
12. **Abbott Furnace Company.** <http://www.abbottfurnace.com/technology/brazing-fundamentals>. [En línea] 2015.
13. *Torch brazing 3003 aluminum alloy with Zn-Al filler metal.* **Wei DAI, Song-bai XUE, Ji-yuan LOU, Yin-bin LOU, Shui-qing WANG.** 1, s.l. : Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, Vol. 22, págs. 30-35.
14. *Strength properties of preceramic brazed joints of a gold-palladium alloy with a microwave-assisted oven and gas/oxygen torch technique.* **Hyeongil Kim, Soni Prasad, Robert Dunford, Edward A. Monaco Jr.** 3, s.l. : The Journal of Prosthetic Dentistry, 2014, Vol. 112, págs. 606-612.

15. *Rod-like brazed diamond tool fabricated by supersonic-frequency induction brazing with Cu-based brazing alloy.* **Bojiang Ma, Qian Pang, Jianpeng Lou.** s.l. : International Journal of Refractory Metals and Hard Materials,, 2014, Vol. 43, págs. 25-29.
16. *Hot-filament chemical vapor deposition of amorphous carbon film on diamond grits and induction brazing of the diamond grits.* **Bojiang Ma, Qingxian Yu.** 10, s.l. : Applied Surface Science, 2012, Vol. 258, págs. 4750-4755.
17. *Effect of Silver Content on Microstructure and Properties of Brass/steel Induction Brazing Joint Using Ag-Cu-Zn-Sn Filler Metal.* **J. Cao, L.X. Zhang, H.Q. Wang, L.Z. Wu, J.C. Feng.** 4, s.l. : Journal of Materials Science & Technology, 2011, Vol. 27, págs. 377-381.
18. *Joining of TiAl and steels by induction brazing.* **T. Noda, T. Shimizu, M. Okabe, T. Iikubo.** s.l. : Materials Science and Engineering: A,, 1997, Vols. 239–240, págs. 239–240.
19. *Induction brazing of Inconel 718 to Inconel X-750 using Ni–Cr–Si–B amorphous foil.* **Xiaowei Wu, R.S Chandel, Hang Li, H.P Seow, Shichun Wu.** 1-2, s.l. : Journal of Materials Processing Technology, 2000, Vol. 104, págs. 34-43.
20. *Investigation on induction brazing of revolving heat pipe grinding wheel.* **Jiajia Chen, Yucan Fu, Qilin Li, Junjie Gao, Qingshan He.** s.l. : Materials & Design, 2017, Vol. 116, págs. 21-30.
21. *Induction brazing BaCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-δ} membrane tubes to steel supports with Ag-based filler in air.* **Yuwen Zhang, Ting Liu, Jialu Zhang, Chengzhang Wu, Xionggang Lu, Weizhong Ding.** s.l. : Journal of Membrane Science, 2017, Vol. 553, págs. 19-27.
22. *Mechanical properties and microstructures of hybrid ultrasonic resistance brazing of WC-Co/BeCu.* **Hongjun Ji, Mingyu Li, Yongfei Lu, Chunqing Wang.** 9, s.l. : Journal of Materials Processing Technology, 2012, Vol. 212, págs. 1885-1891.
23. *Resistance Brazing.* s.l. : Brazing materials and applications, 1967.
24. *Resistance Brazing Systems.* [En línea] American Beauty Tools, 2000-2017. <https://www.americanbeautytools.com/brazing>.
25. *Brazeability and Solderability of Engineering Materials.* **S.D. Brandi, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brazil, S. Liu, Colorado School of Mines y J.E. Indacochea and R. Xu, University of Illinois at Chicago.** s.l. : ASM Handbook , Welding, Brazing, and Soldering (ASM International), 1993, Vol. 6, págs. 617 - 63.
26. *Chapter 7 - Brazing: A Subclassification of Welding.* **Jr., Robert W. Messler.** s.l. : Joining of Materials and Structures, 2004, págs. 349-387.
27. *Electron beam brazing of Zr₆₂Al₁₃Ni₇Cu₁₈ bulk metallic glass with Ti metal.* **N.H. Tariq, M. Shakil, B.A. Hasan, J.I. Akhter, M.A. Haq, N.A. Awan.** s.l. : Vacuum, 2014, Vol. 101, págs. 98-101.
28. *Scanning electron beam brazing of thin-wall capillary tube–sheet structure.* **Yunxia Chen, Yuxin Zhang, Shun Yao, Fenggui Lu.** 1–3, s.l. : Journal of Materials Processing Technology, 2008, Vol. 203, págs. 301-304.

29. *Comparative study on laser brazing and furnace brazing of Inconel 718 alloys with silver based filler metal.* **A. Khorram, M. Ghoreishi.** s.l. : Optics & Laser Technology, 2015, Vol. 68, págs. 165-174.
30. *Laser brazing of inconel 718 alloy with a silver based filler metal.* **A. Khorram, M. Ghoreishi, M.J. Torkamany, M.M. Bali.** s.l. : Optics & Laser Technology,, 2014, Vol. 56, págs. 443-450.
31. **Inasmet.** *Curso de ingeniero intencional de soldadura.* 2005.
32. *New strategies for joining ceramics for high-temperature applications.* **Locatelli, M.R., Tomsia, A.P., Nakashima, K., Dalgleish, B.J. and Glaser, A.M.** s.l. : Key Engineering Materials, 1995, págs. 111-112, 157-190.
33. *The reactive route to ceramic joining: fabrication, interfacial chemistry and joint properties.* **Peteves, S.D., Paulasto, M., Cecone, G. and Stamos, V.** 46, s.l. : Acta Materialia, 1998, págs. 2407-14.
34. *Active metal brazing and characterization of brazed joints in Ti to carbon-carbon composites.* **Singh, M., Shpargel, T., Morscher, G.N. and Asthana, R.** s.l. : Materials Science and Engineering, 2005, págs. 412-413, 123-8.
35. *Brazing of C-C composites to Cu-Clad Mo for thermal management applications.* **Singh, M., Asthana, R. and Shpargel, T.** s.l. : Materials Science and Engineering A., 2007, págs. 452-453, 699-704.
36. *Brazing of ceramic matrix composites to titanium using metallic glass interlayers.* **Asthana, R., Singh, M. and Shpargel, T.P.** 27, s.l. : Ceramic Engineering and Science Proceeding, 2006, Vol. 2, págs. 159-68.
37. *Active metal brazing of carbon-carbon composites.* **Singh, M., Shpargel, T.P., Morscher, G.N. and Asthana, R.** Seattle, WA : The American Ceramic Society, 2005, págs. 457-62.
38. *Brazing of advanced ceramic composites: Issues and challenges.* **Singh, M. and Asthana, R.** s.l. : Ceramic Transactions, 2007, Vol. 198, págs. 9-14.
39. *Liquid Infiltration Joining of 2D C/SiC Composite.* **Qiaoying Tong, Laifei Cheng.** 1, s.l. : Science and Engineering of Composite Materials, 2011, Vol. 13, págs. 31-36.
40. *Direct joining of CFC to copper.* **Appendino, P., Ferraris, M., Casalegno, V., Salvo, M., Merola, M. and Grattarola, M.** s.l. : Journal of Nuclear Materials, 2004, págs. 329-333, 1563-6.
41. *Oxide film on 5052 aluminium alloy: Its structure and removal mechanism by activated CsF-AlF₃ flux in brazing.* **Bing Xiao, Dongpo Wang, Fangjie Cheng, Ying Wang.** 11, s.l. : Fusion Engineering and Design, 2014, Vol. 89, págs. 2776-2783.
42. *Study on the use of CuSnTi brazing alloy for induction brazing of diamond grits surface-treated by direct current plasma chemical vapor deposition.* **Bojiang Ma, Feng Lian.** s.l. : International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, Vol. 41, págs. 339-344.

43. *Study on vacuum brazing of high purity alumina for application in proton synchrotron.* **D.P. Yadav, R. Kaul, P. Ganesh, Ram Shiroman, R. Sridhar, L.M. Kukreja.** 64, s.l. : Materials & Design, Volume 64, 2014, págs. 415-422.
44. *Investigation of brazing of Ba(Zn_{0.33}Ta_{0.67})O₃ ceramic with Ti6Al4V alloy.* **Suresh Beera, Swathi Manivannan, Amit kumar Singh, P.K. Sharma, G. Madhusudan Reddy, Dibakar Das.** 5, Hyderabad : Ceramics International, 2016, Vol. 42, págs. 8072–8078.
45. *Wettability Literature Survey Part 2: Wettability Measurement.* **Anderson, William G.** s.l. : Journal of Petroleum Technology, 1986.
46. *The effects of interfacial segregation on wetting in solid metal-on-metal and metal-on-ceramic systems.* **Wynblatt, P.** 18-19, s.l. : Acta Materialia, 2000, Vol. 48, págs. 4439–4447.
47. *Wettability at high temperatures.* **Eusthatopoulos, N., Nicholas, M. and Drevet, B.** s.l. : Pergamon Materials Series, 1999, Vol. 3.
48. *Reactive spreading: adsorption ridging and compound formation.* **Saitz, E., Cannon, R. and Tompsia, A. P.** s.l. : Acta materialia, 2000, Vol. 48, págs. 4449-4462.
49. *Progress in Understanding and modeling the reactive wetting of metals and ceramics.* **Eusthatopoulos, N.** s.l. : Curr. Opin. Solid State Mater, 2005, Vol. 9, págs. 152-160.
50. *A general law for liquid metal-onto-ceramic wetting:An electrostatic approach.* **Diego Gómez-garcía, Felipe Gutierrez-Mora, Ángela Gallardo-Lopez, Arturo Domínguez-Rodríguez.** s.l. : Journal of the European Ceramic Society, 2007, págs. 3307–3310.
51. *Recent advances in metal-ceramic brazing.* **Nascimento, R. M. do, Martinelli, A. E. y Buschinelli, A. J. A.** 12, s.l. : Cerâmica, 2003, Vol. 49.
52. *Joining of partially sintered alumina to alumina, titanium, Hastelloy and C–SiC composite using Ag–Cu brazes.* **R. Asthana, M. Singh.** 3, s.l. : Journal of the European Ceramic Society, 2008, Vol. 28, págs. 617-618.
53. *Joining Ceramic to Metal with ductile active filler metal.* **A.P. Xian. Z.Y Si, L.J Zhou, J.N Shen, T.F Li.** 10, Belmont, CA, USA : Welding Journal, 1991, Vol. 65, págs. 43-51.
54. *Oxidation behaviour of titanium-containing brazing filler metals.* **A.J. Moorhead, H.E Kim.** 15, s.l. : J. Mater. Sci., 1991, Vol. 26, págs. 4067-4075.
55. *Oxidation of Ag₅₇Cu₃₈Ti₅ brazing filler metal for metal-ceramic joint.* **Xian, A.-P., Si, Z.-Y., Hou, Z.-J., Zhou, L.-J., Shen, J.-N., Li, T.-F.** 12, s.l. : Journal of Material Science Letters, 1991, Vol. 10, págs. 726-727.
56. *Oxidation behavior of silver-and copper-based filler metals for silicon nitride/metals joints.* **R. R Kapoor, T.W. Eagar.** 3, s.l. : Journal of American Ceramic Society, 1989, Vol. 72, págs. 448-454.
57. *Review Article: Recent advances in metal-ceramic brazing.* **Nascimento, R. M. do, Martinelli, A. E. y Buschinelli, A. J. A.** 312, s.l. : Cerâmica, 2003, Vol. 49.

58. **Martinelli, A.E.** *Diffusion bonding of silicon carbide and silicon nitride to molybdenum*. s.l. : McGill University Montreal, 1996.
59. **J. A. Howe.** 1993, Intern. Mater. Rev., pág. 257.
60. **Suganuma, K.** 12, s.l. : ISIJ Int., 1990, Vol. 30.
61. *Desing, fabrication and testing of ceramic joints for high-temperature SiC/SiC composites.* **Singh, M. and Lara-Curzio, E. (2001).** 123, s.l. : Transaction of the ASME, págs. 288-92.
62. *Active metal brazing of titanium to high-conductivity carbon-based sandwich structures.* **Singh, M., Morscher, G.N., Shpargel, T.P. and Asthana, R.** s.l. : Material Science and Engineering, 2007.
63. *A simple test to determine the effectiveness of different braze compositions for joining Ti tubes to C/C composite plates.* **Morscher, G.N., Singh, M. and Shpargel, T.P.** 418, San Antonio, TX : Material Science and Engineering, 2006, págs. 19-24.
64. *2006 Comparison of different braze and solder materials for joining Ti to high conductivity C/C composites.* **Morscher, G.N., Singh, M. and Shpargel, T.P.** San Antonio, Tx : Proceedings of 3rd International Conference on Brazing and Soldering, ASM International and AWS, 2006, págs. 257-61.
65. *Design and Strength of Brazed Joints.* **Sloboda, M. H.** London : Welding and Metal Fabrication , 1961.
66. **THWAITES, C.** *CAPILLARY JOINING*,. s.l. : WILEY AND SONS, 1982. pág. 52.
67. **AWS.** *BRAZING HANDBOOK.* 1991. págs. 267-276.
68. *Joining of C/SiC Composite and TC4 Alloy Using 70Ag28Cu2Ti Active Brazing Alloy.* **J. K. Li, X. Liu, J. E. Zhou.** s.l. : Key Engineering Materials, 2013, Vol. 544, págs. 167-171.
69. *standrd method for tension and vacuum testing metallized ceramic seals.* 1964.
70. **mizuhara, h. huebel, e, oyama, t.** s.l. : Am. Ceram. Soc. Symp, on structural ceramic joining, 1987.
71. *Brazing of carbon fiber reinforced SiC composite and TC4 using Ag–Cu–Ti active brazing alloy.* **Jin Hui Xiong*, Ji Hua Huang, Hua Zhang, Xing Ke Zhao.** s.l. : Materials Science and Engineering A, 2009, Vol. 527, págs. 1096-110.
72. *Joining of Cf/SiC composite to Ti alloy using composite filler materials.* **J. Xiong, J. Huang, Z. Wang, G. Lin, H. Zhang, X. Zhao.** 25, s.l. : Mater. Sci. Technol., 2009, págs. 1046–1050.
73. *Microstructural evolution and mechanical properties of the joint of TiAl alloys and C/SiC composites vacuum brazed.* **Zhenwen Yang, Peng He, Lixia Zhang, Jicai Feng, with Ag–Cu filler metal.** s.l. : MATERIALS CHARACTERIZATION, 2011, Vol. 62, págs. 825 – 832.

74. *Brazing of carbon fiber reinforced SiC composite and TC4 using Ag–Cu–Ti active brazing alloy.* **Jin Hui Xiong, Ji Hua Huang, Hua Zhang, Xing Ke Zhao.** s.l. : Materials Science and Engineering A, Vol. 527, págs. 1096–1101.
75. *Dental Implant Materials: Commercially Pure Titanium and Titanium Alloys.* **Michael McCracken, DDS, MSBE.** s.l. : The American College of Prosthodontists, 1999, Vol. 8, págs. 40-43.
76. *Laser and Electron Beam Welding of Ti-Alloys: Literature Review.* **Cam G, dos Santos J.K y Koçak, M.** 1997, Documento GKSS 97/E/35.
77. **Baerlack III W.A., Davis J.R y Cross C.E.** Selection and weldability of conventional Titanium Alloys. *Metal Treatment, Structure and Joining Collection(Vol.VI).* s.l. : ASM Handbook, Dialog Ondisk Books, 1998.
78. **E.W, Boyer R. Welsch G y Collings.** Ti6Al4V: Introduction. *Titanium Alloys.* s.l. : ASM, 1994, págs. 483-491.
79. **Boyer R., Welsch G y Collings E.W.** Ti6Al4V:Fracture Toughness. *Titanium Alloys.* s.l. : ASM, 1994, págs. 581-591.
80. **EADS-AIRBUS.** *SiCarbon Properties.* 2012.
81. *Near-net-shape manufacturing of polymer derived ceramics.* **Greil, P.** s.l. : Journal of the European Ceramic Society, 1998, Vol. 18, págs. 1905-14.
82. *Polymer derived engineering materials.* **Greil, P.** s.l. : Advanced Engineering Materials, 2000, Vol. 2, págs. 339-48.
83. *The role of interfaces in fibre-reinforced brittle matrix composites.* **Evans, A. G., Zok, F.W. and Davis, J.** s.l. : Composites Science and Technology, 1991, Vol. 24, págs. 3-24.
84. *A reaction forming method for joining of silicon carbide-based ceramics.* **Singh, M.** 37, Cleveland, OH : Scripta Materialia, 1997, págs. 1151-4.
85. *Joining of silicon carbide-based ceramics by reaction forming approach.* **Singh, M., Farmer, S.C. and Kiser, J.D.** 18, s.l. : Ceramic Engineering and Science Proceeding, 1997, págs. 161-6.
86. *A new approach to joining of silicon carbide-based materials for high temperature applications.* **Singh, M.** 19, s.l. : Industrial Ceramics, 1999, págs. 91-3.
87. *Methods for joining silicon carbide composites for high-temperature structural applications.* **Lewinsohn, C.A., Jones, R.H., Singh, M., Shibayama, T., Ando, M. and Kohyama, A.** 20, s.l. : Ceramic Engineering and Science Proceeding, 1999, págs. 119-24.
88. *In-situ joined CMC components.* **Krenkel, W., Henke, T. and Mason, N.** s.l. : Key Engineering Materials, Proceedings of the International Conference on Ceramic and Metal-Matrix Composites, CMMC 96, Part I, Trans Tech Publication Ltd, 1997. pág. 113.

89. *Modular design of CMC structures by reaction bonding of SiC*. **Krenkel, W. and Henke, T.** Materials Park, OH : Proceedings of Materials solutions Conference '99 on Joining of Advanced and Specialty MAterials. ASM International, 2000, págs. 3-9.
90. *Interfacial and thermomechanical characterization of reaction formed joints in SiC-based materials*. **Martinez-Fernandez, J., Munoz, A., Varela-Feria, F.M. and Singh, M.** 20, s.l. : Journal of the European Ceramic Society, 2000, págs. 2641-8.
91. **National Physical Laboratory.** Calculated Ag-Ti phase diagram. [En línea] <http://resource.npl.co.uk/mtdata/phdiagrams/agti.htm>.
92. **Total Materia.** High Strength Copper-Titanium Alloys: Part One. [En línea] <http://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&NM=242>.
93. **Material Measurement Laboratory.** Ag-Cu Phase Diagrams & Computational Thermodynamics. [En línea] <http://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/agcu.html>.
94. **Morgan Advanced Materials.** Active Brazing Filler Metal Ticusil®. [En línea] <http://datasheets.globalspec.com/ds/3022/MorganAdvancedMaterials/9C6863C8-4744-418A-B048-700C984524B2>.
95. *Joining of partially sintered alumina to alumina, titanium, Hastealloy and C-SiC composite using Ag-Cu brazes*. **R. Asthana, M. Singh.** s.l. : Journal of the European Ceramic Society, 2008, Vol. 28, págs. 617-631.
96. *Particulate loading of high temperature brazes for joining engineering ceramics*. **K.M.Knowles, D.R.Ormston,D.B.Conquest,L.J.Ecclestone, J.A. Fernie.** s.l. : Ceramic Transactions, 2002, Vol. 138, págs. 103-119.
97. *Properties and fractography of Si3N4/TiN ceramic joined to steel with active single layer and double layer braze filler alloys*. **Blugan G, Janczak-Rusch J, Kuebler J.** 52, s.l. : Acta Mater, 2004, págs. 4579-88.
98. *Characterization of Al2O3-304 stainless steel braze join*. **Kar A, Ray AK.** 61, s.l. : Mater Lett, 2007, págs. 2982-5.
99. *Strain energy distribution in ceramic-to-metal*. **Park, J.-W. y Mendez, P. F. & Eagar, T. W.** 5, s.l. : Acta Materialia, 2002, Vol. 50, págs. 883-899.
100. *Strain energy release in ceramic-to-metal joints with*. **Park, J.-W. & Eagar, T.W.** 4, s.l. : Scripta Materialia, 2004, Vol. 50, págs. 555-559.
101. *Strain energy release in ceramic-to-metal joints by ductile metal interlayers*. **Jin-Woo Park, Patricio Fernando Mendez, T. W. Eagar.** 7, s.l. : Scripta Materialia, 2005, Vol. 53, págs. 857-861.
102. *Progress in Joining Ceramics to Metals*. **ZHANG Yong, FENG Di, HE Zhi-yong, CHEN Xi-chun.** 2, s.l. : JOURNAL OF IRON AND STEEL RESEARCH, INTERNATIONAL, 2006, Vol. 13, págs. 01-05.
103. *Joining of 3D C/SiC composites to niobium alloy*. **Xiong, J.H., Li, J. y Zhang, F. & Huang, W.** 2, s.l. : Scripta Materialia, 2006, Vol. 55, págs. 151-154.

104. *Microstructure and mechanical properties of C/C composite/Ti6Al4V joints with a Cu/TiCuZrNi composite brazing alloy.* **Xinrui Song, b, Hejun Li, Valentina Casalegno, Milena Salvo, Monica Ferraris, Xierong Zeng.** 5, s.l. : Ceramics International, 2016, Vol. 42, págs. 6347–6354.
105. *Vacuum brazing Nb and BN-SiO₂ ceramic using a composite interlayer with network reinforcement architecture.* **L.X. Zhang, J.H. Yang, Z. Sun, X.P. Liu, J.C. Feng.** s.l. : Ceramics International, 2017, Vol. March.
106. *Vacuum brazing of the Gr/2024Al composite and TC4 alloy using AgCuTi filler alloy with Ni-Al interlayer as auxiliary heat source.* **J.M. Shi, J.C. Feng, H. Liu, X.Y. Tian, L.X. Zhang.** s.l. : Journal of Alloys and Compounds, 2017, Vol. 694, págs. 672–681.
107. *Relief of the Residual Stresses in Ceramic-Metal Joints by a Layered Braze Structure.* **Galli, M. y Botsis, J. & Janczak-Rusch, J.** 3, s.l. : Advanced Engineering Materials, 2006, Vol. 8, págs. 197-201.
108. *Joining ceramics to metals using metallic foam.* **Shirzadi, A.A. y Zhu, Y. & Bhadeshia, H.K.D.H.** 1-2, s.l. : Materials Science and Engineering A, 2008, Vol. 496, págs. 501–506.
109. *Joining of Si-Ti-C-O fiber assembled Ceramic Composites With 72Ag-26Cu-2Ti Filler Metal.* **Nakamura M, Shigematsu I.** 22, s.l. : Journal of Material Science, 1996, Vol. 31.
110. *Brazing of silicon nitride ceramic composite to steel using SiC-particle-reinforced active brazing alloy.* **G. Blugan, J. Kuebler, V. Bissig, J. Janczak-Rusch.** 33, s.l. : Ceram. Int, 2007, págs. 1033–1039.
111. *Identification of the matrix elastoplastic properties in reinforced active brazing alloys.* **M. Galli, J. Cugnoni, J. Botsis, J. Janczak-Rusch.** 39, s.l. : Composites Part A, 2008, págs. 972–978.
112. *Al₂O₃/Al₂O₃ joint brazed with Al₂O₃-particulate-contained composite Ag–Cu–Ti filler material.* **J.G. Yang, H.Y. Fang, X. Wan.** 21, s.l. : J. Mater. Sci. Technol, 2005, págs. 782–784.
113. *Joints of Cf/SiC composite to Ti-alloy with in-situ synthesized TiCx improved brazing layers.* **G.B. Lin, J.H. Huang, H. Zhang, X.K. Zh.** 47, s.l. : Mater. Trans., 2006, págs. 1261–1263.
114. *Brazed joints of Cf-SiC composite to Ti alloy using Ag–Cu–Ti–(Ti + C) mixed powder as interlayer.* **G.B. Lin, J.H. Huang.** s.l. : Powder Metall., 2006, págs. 345–348.
115. *Microstructure and mechanical performance of brazed joints of Cf/SiC composite and Ti alloy using Ag–Cu–Ti–W.* **G.B. Lin, J.H. Huang, H. Zhang, H.Y. Liu.** 11, s.l. : Sci. Technol. Weld. Joining, 2006, págs. 379–383.
116. *Joints of carbon fiber-reinforced SiC composites to Ti-alloy brazed by Ag–Cu–Ti short carbon fibers.* **Lin GB, Huang JH, Zhang H.** 189, s.l. : Mater Prod Technol, 2007, págs. 256-61.
117. *Improving the strength of brazed joints to alumina by adding carbon fibres.* **Zhu MG, Chung DDL.** 32, s.l. : J Mater Sci, 1997, págs. 5321-33.

118. *Soldering aluminum matrix composites*. **Wielage B, Hoyer I, Weis S.** s.l. : Brazing Soldering Today, 2007, págs. 67-70.
119. *Brazing of silicon nitride ceramic composite to steel using SiC-particle-reinforced active brazing alloy*. **Blugan G, Kuebler J, Bissig V, Janczak-Rusch J.** 33, s.l. : Ceram Int, 2007, págs. 1033-9.
120. *Microstructure and mechanical properties of Si3N4/Si3N4 joint brazed with Ag–Cu–Ti + SiCp composite filler*. **He YM, Zhang J, Liu CF, Sun Y.** 527, s.l. : Mater Sci Eng A, 2010, págs. 2819-25.
121. *Joining of high-strength aluminum-based materials with tin-based solders*. **Weis S, Hoyer I, Wielage B.** s.l. : Brazing Soldering Today, 2008, págs. 35–7.
122. *Investigation of Si3N4 Ceramic/42CrMo Steel Joints Brazed with Ag–Cu–Ti Brazing Alloy Plus WC Particles*. **Yanming He, Jie Zhang, Chunfeng Liu.** 4, s.l. : Advances in Ceramic Science and Engineering (ACSE), 2013, Vol. 2.
123. *WC particulate reinforced joint by ultrasonic-associated brazing of WC-Co/35CrMo*. **Yuanxing Li, Zongtao Zhu, Yongpan He, Hui Chen, Chao Jiang, Dengquan Han, Junfu Li.** s.l. : Journal of Materials Processing Technology, 2016, Vol. 238, págs. 15-21.
124. *Metal–ceramic composites via in-situ methods*. **B.S.S. Daniel, V.S.R. Murthy, G.S. Murty.** 68, s.l. : J. Mater. Process. Technol, 1997, págs. 132-155.
125. *Improvements of the Si3N4 brazed joints with intermetallics*. **G.M. Liu, G.S. Zou, A.P. Wu, D.K. Zhang.** 415, s.l. : Mater. Sci. Eng. A, 2006, págs. 213–218.
126. *Review on fabrication methods of in situ metal matrix composites*. **C.X. Cui, Y.T. Shen, F.B. Meng, S.B. Kang.** 16, s.l. : J. Mater. Sci. Technol, 2000, págs. 619–626.
127. *A review on the synthesis of in situ aluminum based composites by thermal, mechanical and mechanical–thermal activation of chemical reactions*. **B. Reddy, K. Das, S. Das.** 42, s.l. : J. Mater. Sci. 42, 2007, págs. 9366–9378.
128. *Microstructure and mechanical properties of the Si3N4/42CrMo steel joints brazed with Ag–Cu–Ti + Mo composite filler*. **Y.M. He, J. Zhang, Y. Sun, C.F. Liu.** 30, s.l. : Journal of the European Ceramic Society, 2010, págs. 3245–3251.
129. *Integration technologies for silicon carbide-based ceramics for micro-electro-mechanical system lean direct (fuel) injector application*. **M.C. Halbig, M. Singh, H. Tsuda.** 4, s.l. : International Journal of Applied Ceramic Technology, 2012, Vol. 9, págs. 677-687.
130. *Microstructural and mechanical evaluation of a Cu-base active braze alloy to join silicon nitride ceramics*. **M. Singh, R. Asthana, F.M. Varela, J. Martínez-Rodríguez.** s.l. : Journal of the European Ceramic Society, 2011, Vol. 31, págs. 1309-1316.
131. *Interfacial characterization of silicon nitride/silicon nitride joints brazed using Cu-base active metal interlayers*. **M. Singh, J. Martínez Fernández, R. Asthana, J. Ramírez Rico.** 4, s.l. : Ceramics International, 2012, Vol. 38, págs. 2793-2802.

132. *Joining of C/C composite to TC4 using SiC particle-reinforced brazing alloy.* **Y.Qin, Z.Yu.** 61, s.l. : Materials Characterization, 2010, págs. 635-639.
133. *Active Brazing Alloy Containing Carbon Fibers for Metal-Ceramic joining.* **Chung, Mingguang Zhu and D.D.L.** 77, s.l. : J. Am. Ceram., 1994, págs. 2712-20.
134. *Review: high temperature deformation of Al₂O₃-based ceramic particle or whisker composites.* **Q. Tai, A. Mocellin,** 25, s.l. : Ceram. Int., 1999, págs. 395-408.
135. *Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites.* **S.C. Tjong, Z.Y. Ma.** 29, s.l. : Mater. Sci. Eng., 2000, págs. 49-113.
136. *Characterization of silicon carbide joints fabricated using SiC particulate-reinforced Ag-Cu-Tialloys.* **M.C. Halbig, B.P.Coddingtonb, R.Asthanac, M.Singh.** 39, s.l. : Ceramics International, 2013, págs. 4151-4162.
137. *Joining of engineering ceramics.* **J.A.Fernie, R.A.L.Drew,K.M.Knowles.** 54, s.l. : International Materials Reviews, 2009, Vol. 5, págs. 283-331.
138. *Joining of sintered SiC using AgCuTi active brazing alloy.* **Y.Liu, Z.R.Huang,X.L.Liu.** 8, s.l. : Ceramics International, 2009, Vol. 25, págs. 3479-3484.
139. *Reaction-composite brazing of carbon fiber reinforced SiC composite and TC4 alloy using Ag-Cu-Ti-(Ti+C) mixed powder.* **Bing Cui, Ji Hua Huang, Jin Hui Xiong, Hua Zhang.** 1, s.l. : Materials Science and Engineering: A, 2013, Vol. 562.
140. *Microstructure evolution of Al₂O₃/Al₂O₃ joint brazed with Ag-Cu-Ti + B + TiH₂ composite filler.* **Minxuan Yanga, Tiesong Lina, Peng Hea.** 1, s.l. : Ceramics International, 2012, Vol. 38, págs. 289-294.
141. *Brazing of Al₂O₃ to Ti-6Al-4V alloy with in situ synthesized TiB-whisker-reinforced active brazing alloy.* **Minxuan Yang, Tiesong Lin, Peng He, Yudong Huang.** s.l. : Ceramics International, 2011, Vol. 37, págs. 3029-3035.
142. *Effect of in situ synthesized TiB whisker on microstructure and mechanical properties of carbon-carbon composite and TiBw/Ti-6Al-4V composite joint.* **Tiesong Lin, Minxuan Yang, Peng He, Chao Huang, Feng Pan, Yudong Huang.** s.l. : Materials and Design, 2011, Vol. 32, págs. 4553-4558.
143. *Brazing SiC ceramic using novel B₄C reinforced Ag-Cu-Ti composite filler.* **Xiangyu Dai, Jian Cao, Zhe Chen, Xiaoguo Song, Jicai Feng.** 5, s.l. : Ceramics International, 2016, Vol. 42, págs. 6319-6328.
144. *Neutron diffraction study of internal stresses in brazed CFC/Mo divertor structures for NET/ITER.* **M. Ceretti, R. Coppola, E. Di Pietro, A. Lodini, M. Perrin, A. Piant, F. Rustichelli,** s.l. : Journal of Nuclear Materials,, 1994, Vol. 2, págs. 212-215.

145. *Brazing TC4 alloy to Si₃N₄ ceramic using nano-Si₃N₄ reinforced AgCu composite filler.* **Y.X. Zhao, M.R. Wang, J. Cao, X.G. Song, D.Y. Tang, J.C. Feng.** Harbin : Materials & Design, 2015, Vol. 76, págs. 40–46.
146. *Al₂O₃/Al₂O₃ Joint Brazed with Al₂O₃-particulate-contained Composite Ag-Cu-Ti Filler Material.* **Jianguo YAN, Hongyuan FANG and Xin WAN.** 5, s.l. : J. Mater. Sci. Technol., 2004, Vol. 21, págs. 782-4.
147. *Vacuum brazing of C/C composite to TC4 alloy using nano-Al₂O₃ strengthened AgCuTi composite filler.* **Y.H. Zhou, D. Liu, H.W. Niu, X.G. Song, X.D. Yang, J.C. Feng.** Weihai : Materials & Design, 2016, Vol. 93, págs. 347–356.
148. *Reactive composite brazing of Cf-SiC composites to Ti alloy with(Ag–6Al)+Ti+C composite filler materials.* **Z.P.Wang, J.H.Huang,H.Zhang,X.K.Zhao.** 1, s.l. : Materials Science And Technology, 2011, Vol. 27, págs. 49-52.
149. *Active metal brazing of SiO₂–BN ceramic and Ti plate with Ag–Cu–Ti + BN composite filler.* **Z.W. Yang, C.L. Wang, Y. Wang, L.X. Zhang, D.P. Wang, J.C. Feng.** s.l. : Journal of Materials Science & Technology, 2017.
150. **Edward L. Paul, Victor A. Atiemo-Obeng, Suzanne M. Kresta.** *Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice.* s.l. : John Wiley & Sons, 2004.
151. **Bhatt, Dr. Bhawna.** *PHARMACEUTICAL ENGINEERING - Mixing.* Delhi : Delhi Institute of Pharmaceutical Science and Research , 2007.
152. **Torrontegui, Norma.** es.scribd.com. [En línea] <https://es.scribd.com/doc/48577005/mezclado-solidos>.
153. **Metals, Special.** INCONEL® (nickel-chromium-iron) alloy 600 datasheet. [En línea] <http://www.specialmetals.com/assets/documents/alloys/inconel/inconel-alloy-600.pdf>.
154. *The evolution of a Ternary Ag-Cu-Zr active braze filler metal for Kovar/Alumina Braze Joints.* **J.J. Stephens, F. M. Hosking, C.A. Walker and E.C. Dudley.** s.l. : Materials and Process Science, 2006.
155. **Standard, An American National.** Standard Method for Evaluating the Strength of Brazed Joints. s.l. : American welding society, 2008.
156. *Brazing of CBN grains with Ag-Cu-Ti/TiX composite filler - The effect of TiX particles on microstructure and strength of bonding layer.* **Qing Miao, Wenfeng Ding, Yejun Zhu, Zhenzhen Chen, Yucan Fu.** Nanjing : Materials & Design, 2016, Vol. 98, págs. 243–253.
157. **Laboratory, Material Measurement.** Phase diagram research. [En línea] <http://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/agcu.html>.
158. **Laboratory, MTDATA – Phase Diagram Software from the National Physical.** Calculated Cu-Ti phase diagram. [En línea] <http://resource.npl.co.uk/mtdata/phdiagrams/cuti.htm>.

159. MTDATA – Phase Diagram Software from the National Physical Laboratory. [En línea] <http://resource.npl.co.uk/mtdata/phdiagrams/agi.htm>.
160. *Micromechanical Analysis of Thermal Expansion Coefficients*. **Karch, Christian**. Munich, Germany : Modeling and Numerical Simulation of Material Science, 2, 2014, págs. 104-118.
161. *Effect of porosity on the thermal expansion coefficient: A discussion of the paper 'Effects of mineral admixtures on the thermal expansion properties of hardened cement paste*. **Z.H. Shui, R. Zhang, W. Chen, D. Xuan**. 9, s.l. : Construction and Building Materials, Vol. 24, págs. 1796–1798.
162. *Effects of dispersed microvoids on thermal expansion behavior of composite materials*. **Hiroshi Hatta a, Takako Takei, Minoru Taya**. 285, s.l. : Materials Science and Engineering, 2000, págs. 99-110.
163. *Rotary ultrasonic machining of ceramic matrix composites: feasibility study and designed experiments*. **Z.C. Li, Y. Jiao, T.W. Deines, Z.J. Pei, C. Treadwellb**. Albuquerque : International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2005, Vol. 45, págs. 1402-1411.
164. **B. Harnisch, B. Kunkel, M. Deyerler, S. Bauereisen, U. Papenburg**. *Ultra-lightweight C/SiC Mirrors and Structures*. s.l. : ESA buletin, 1996.
165. *Investigation on the brazing mechanism and machining performance of diamond wire saw based on Cu-Sn-Ti alloy*. **Zi-Yu Zhang, Bing Xiao, Duan-Zhi Duan, Bo Wang, Si-Xing Liu**. Nanjing : International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, August 2017, Vol. 66, págs. 211–219.
166. **D, Ravindra**. *Ductile mode material removal of ceramics and semiconductors*. s.l. : Phd Tesis, 2011.
167. *Study on the diamond tool drilling of engineering ceramics*. **Q.H. Zhang, J.H.Zhanga,D.M.Sun,G.D.Wang**. s.l. : J.Mater.Process.Technol, 2002, Vol. 122, págs. 232-236.
168. *Development of a grinding – drilling technique for holing optical grade glass*. **S.T. Chen, Z.H.Jiang,Y.Y.Wu,H.Y.Yang**. s.l. : Int.J.Mach.Tools Manuf., 2011, Vol. 51, págs. 95-103.
169. *Efficient drilling of holes in Al₂O₃ armor ceramic using impregnated diamond bits*. **C. Gao, J.Yuan,** s.l. : J.Mater.Process.Technol., 2011, págs. 1719-1728.
170. *Machinability of high temperature composites by abrasive water je*. **G. Hamatani, M. Ramulu**. 4, s.l. : Journal of, 1990, Vol. 112 , págs. 381–386.
171. *Assessment of ultrasonic drilling of C/SiC composite material*. **H. Hocheng, N.H. Tai, C.S. Liu**. a31, s.l. : Composite, 2000, págs. 133-142.
172. *Machining of ceramic composite TiB₂/SiC by spark erosion*. **M. Ramulu, H.W. See, D.H. Wang**. s.l. : ASME Manufacturing Review, 1990, págs. 123-129.
173. *Processing of a magnesium-alumina-silicate matrix, SiC fibre glass-ceramic matrix composite using a pulsed Nd-YAG laser part I optimization of pulse parameters*. **I.P. Tuersley, A.P. Hault, I.R. Pashby**. s.l. : Journal of Materials Science, 1996, págs. 4111-4119.

174. *Processing of SiC/SiC ceramic matrix composites using a pulsed Nd-YAG laser part II the effect of process variables.* **I.P. Tuersley, T.P. Hoult, I.R. Pashby.** 4, s.l. : Journal of Materials Science, Vol. 33, págs. 963-967.
175. *Laser machining of ceramic matrix composites.* **J.W. Carroll, J.A. Todd, W.A. Ellingson, B.J. Polzin,** s.l. : Ceramic Engineering and Science, 2000, Vol. 21, págs. 323-330.
176. 362459 Autria, 2006.
177. 1951383 Alemania, 2005.
178. *Brazing mechanism and infiltration strengthening of CC composites to TiAl alloys joint.* **Houqin Wang, Jian Cao and Jicai Feng.** s.l. : Scripta Materialia, 2010, Vol. 63, págs. 859-862.
179. *Strain energy distribution in ceramic-to-metal joints.* **J.-W. Park, P.F. Mendez, T.W. Eagar.** s.l. : Acta Materialia, 2002, Vol. 50, págs. 883-899.
180. *Strain energy release in ceramic-to-metal joints with patterned interlayers.* **Jin-Woo Park, Thomas W. Eagar.** s.l. : Scripta materialia, 2003, Vol. 50, págs. 555-559.
181. *Macroporosity and interface cracking in multi-directional carbon-carbons.* **Jortner, Julius.** 5, s.l. : Carbon, 1986, Vol. 24, págs. 603-613.
182. *Effect of the nature of the matrix precursor coal-tar pitch on crack formation and location in 2-D C/C composites.* **Matzinos, P.D. , Patrick, J.W., Walker, A.** 6, s.l. : Journal of Materials Science Letters, 2000, Vol. 19, págs. 481-483.
183. *Effects of tensile fatigue loads on flexural behavior of 3D braided C/C composites.* **Xiaoling Liao, Hejun Li, Wenfeng Xy, Kezhi Li.** 2, s.l. : Composites Science and Technology, 2008, Vol. 68, págs. 333-336.
184. *Tensile fatigue of a laminated carbon-carbon composite at room temperature.* **Ken Gotoa, Hiroshi Hatta, Daisuke Katsu, Terufumi Machida.** 6, s.l. : Carbon, 2003, Vol. 41, págs. 1249-1255.
185. *Direct joining of 2D carbon/carbon composites to Ti-6Al-4V alloy with a rectangular wave interface.* **J.T. Xiong, J.L. Li, F.S. Zhang, X. Lin, W.D. Huang.** 1-2, s.l. : Materials Science and Engineering: A, 2007, Vol. 488, págs. 205-213.
186. *On the shear strength of laser brazed SiC-steel joints: Effects of braze metal fillers and surface patterning.* **I. Südmeyer, T. Hettesheimer, M. Rohde.** 3, 2010, Vol. 36, págs. 1083-1090.
187. *Brazing of ZrB₂-SiC-C ceramic and GH99 superalloy to form reticular seam.* **X.Y. Tian, J.C.Feng, J.M.Shi, H.W.Li, L.X.Zhangn.** s.l. : Ceramics International, 2014, Vol. 41, págs. 145-153.
188. *A novel approach to brazing C/C composite to Ni-based superalloy using alumina interlayer.* **Yuanxun Shen, Zhenglin Li, Chuanyong Hao, Jinsong Zhang.** s.l. : Journal of European Ceramic Society, 2012, Vol. 32, págs. 1769-1774.

189. *Joining of 3D C/SiC composites to niobium alloy*. Jiangtao Xiong, * Jinglong Li, Fusheng Zhang and Weidong Huang. s.l. : Scripta Materialia, 2006, Vol. 55, págs. 151-154.
190. *Characteristics of an optimized active metal cast joint between copper and C/C*. B Schedler, T Huber, T Friedrich, E Eidenberger, M Kapp, C Scheu, R Pippan and H Clemens. s.l. : Phys. Scr., 2007, Vol. 128, págs. 200-203.
191. al., Friedrich et. *METHOD OF MAKING HIGH-STRENGTH BRAZED JOINTS*. 5,160,090 3 de Nov de 1992.
192. **Tools, UKAM Industries Superhard**. Micro Core Drills - Smart Cut. [En línea] [Citado el: 10 de Enero de 2014.] http://www.ukam.com/micro_core_drills.htm.
193. **UKAM**. UKAM Electroplated diamond Drills. [En línea] http://www.ukam.com/electroplated_core_drills.html.
194. **Tools, UKAM Industrial Superhard**. Diamond Tools for ADVANCED CERAMICS. [En línea] 4 de 5 de 2014. [Citado el: 4 de 5 de 2014.] http://www.ukam.com/advanced_ceramics.htm.
195. **EADS**. *Mechanical Characterization of C/SiC Materials(CORREGIR)*. 2006.
196. *Oxidation-based materials selection for 2000°C + hypersonic aerosurfaces: theoretical considerations and historical experience*. Opeka MM, Talmy IG, Zaykoski JA. 19, s.l. : J Mater Sci, 2004, Vol. 39, págs. 5887-904.
197. *The thermal stability in air of hot-pressed diboride matrix composites for uses at ultra-high temperatures*. F., Monteverde. 8, s.l. : Corros Sci, 2005, Vol. 47, págs. 5915-24.
198. *Stability of ultra-high-temperature ZrB₂-SiC ceramics under simulated atmospheric re-entry conditions*. Monteverde F, Savino R. 16, s.l. : J Euro Ceram Soc, 2007, Vol. 27, págs. 4797-805.
199. *The hypersonic environment: required operating conditions and design challenges*. Van Wie DM, Drewry Jr DG, King DE, Hudson CM. 19, s.l. : J Mater Sci, 2004, Vol. 39, págs. 5887-904.
200. *Thermal shielding of a re-entry vehicle by UHTC materials*. Monti Rodolfo, De Stefano Fumo Mario, Savino Raffaele. s.l. : AIAA/CIRA 13th international space planes and hypersonics systems and Technolo, 2005, pág. 3265.
201. *Sharp leading edge hypersonic vehicles in the air and beyond*. MJ, Lewis. 1, s.l. : SAE Trans, 1999, Vol. 108, págs. 841-51.
202. *Heat Transfer Analysis for a Winged Reentry Flight Test Bed*. Antonio Viviani, Giuseppe Pezzella. 3, s.l. : International Journal of Engineering, Vol. 3, págs. 329-344.
203. *NASA's Second Generation Reusable Launch Vehicle Program Introduction, Status and Future Plans*. D, Dumbacher. s.l. : Joint Propulsion Conference and Exhibit, 2002.
204. *Orbital Space Plane, Past, Present, and Future*. . Whitmore S., Dunbar B. s.l. : AIAA International Air and Space Symposium: The Next 100 Years, 2003.

205. *Access from Space: A New Perspective on NASA's Space Transportation Technology Requirements and Opportunities*. **D., Rasky**. s.l. : Space 2004 Conference, 2004ç.
206. **EADS**. *WP 2 Deliberable 2*. 2013.
207. *Development of Testing Conditions for Gas/Surface Interaction Studies in Atmospheric Reentry Simulations*. **Leite, José Pedro Soares Pinto**. 2012.
208. *Plasma wind tunnel testing of ultra-high temperature ZrB₂-SiC composites under hypersonic re-entry conditions*. **Frederic Monteverde a, *, Raffaele Savino b, Mario De Stefano Fumob, Andrea Di Masob**. s.l. : Journal of the European Ceramic Society, 2010, Vol. 30, págs. 2313-2321.
209. *Characterization of supersonic and subsonic plasma flows*. **Fletcher, G. and Playez, M.** s.l. : AIAA, 2006, Vol. 3294.
210. *REENTRY FLIGHT AND GROUND TESTING EXPERIENCE WITH HOT STRUCTURES OF C/C-SiC MATERIAL*. **H. Hald, T. Ullmann**. s.l. : AAIA, 2003, Vol. 1667.
211. *ULTIMATE: METALLIC THERMAL PROTECTION SYSTEM FOR FUTURE RLV'S- STATUS OF THE CURRENT DEVELOPMENT -*. **FISCHER(1), Wolfgang P.P.** s.l. : Proceedings 5th European Workshop on Thermal Protection Systems and Hot Structures, 2006.
212. *THE THERMAL SHOCK RESISTANCE OF SOLIDS*. **FLECK, T. J. LU and N. A.** 13, Cambridge : Acta Metallurgica, 1998, Vol. 46, págs. 4755-4768.
213. *Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics*. **Hasselman, D. P. H.** 11, s.l. : Journal of the american ceramic society, 1969, Vol. 52, págs. 600-604.
214. **International, ASTM**. *Materials for Aircraft, Missiles and Space Vehicles*.
215. *Ablation behavior of ZrB₂-SiC ultra high temperature ceramics under simulated atmospheric re-entry conditions*. **Xinghong Zhang *, Ping Hu*, Jiecai Han, Songhe Meng**. s.l. : Composites Science and Technology, 2007, Vol. 68, págs. 1718-1726.
216. *Oxyacetylene torch testing and microstructural characterization of tantalum carbide*. **A. Paul, J.G.P. Binner, B. Vaidhyanathan, A.C.J. Heaton**. 2, s.l. : Journal of Microscopy, 2013, Vol. 250, págs. 122-129.
217. *Aerothermochemistry Testing of a Ceramic Matrix Composite TPS for a Lifting Reentry Vehicle*. **Francesco Panerai*, Olivier Chazot**, Bernd Helber***, Isil Sakraker****, Thierry Pichon+, Renaud Barreteau++**. s.l. : 4th European Conference for Aerospace Sciences, 2012.
218. *Resistance to Thermal Shock and to Oxidation of Metal Diborides-SiC Ceramics for Aerospace Application*. **Frederic Monteverde, Luigi Scatteia**. 4, Faenza, Italy : J. Am. Ceram. Soc., 2007, Vol. 90, págs. 1130-1138.

-
219. *Thermal shock resistance of ZrB₂ and ZrB₂-30% SiC*. **James W. Zimmermann, Greg E. Hilmas, William G. Fahrenholtz**. 1, s.l. : Materials Chemistry and Physics, 2008, Vol. 112, págs. 140-145.
220. *Evaluation of Thermal Protection Tile Transmitibility for Ground Vibration Test*. **Y. T. Chung, Wenso Lo, Samuel B. Fowler, Robert Towner**. 1992.
221. *Vibration Measurement for the Girders with Multi-Stage Adjustable Dampers in TPS Storage Ring*. **Lin, Chang-Shang, Hsu, Keng-Hao, Perng, Shen-Yaw, Wang**. 2008.
222. **CTA**. *HYDRA FP7. UE. Deliverable D1.2 Apendice D*.
223. **SPACE&defense, AIRBUS**. *HYDRA FP7, UE. DELIVERABLE D6.2*. 2014.