



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLAS DE HIDALGO**



---

---

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALURGICAS

***“UNION DE NITRURO DE SILICIO A TITANIO EMPLEANDO  
UNA ALEACIÓN DE COBRE”***

TESIS:

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRIA EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES.**

PRESENTA:

**Ing. JOSÉ GERMÁN FLORES LÓPEZ**

ASESOR:

**Dr. JOSÉ LEMUS RUIZ**

MORELIA, MICH. AGOSTO 2006.

## DEDICATORIA

*A mis padres:*

*Rolando Flores Campos*

*Elena López de la Cruz*

*Por darme las herramientas de perseverancia y de lucha, pero sobre todo, por la inmemorable educación y el cariño brindado durante todo el tiempo.*

*A mis hermanos:*

*Héctor y familia*

*Griselda y familia*

*Eliel y familia*

*Honorato y familia*

*Janeth y familia*

*Refugia y*

*Arminda*

*Por su gran e incondicional cariño y amor brindado, además del apoyo y la confianza. Aquí, allá, en este mundo o el otro, siempre serán mis mejores hermanos y amigos.*

*El éxito jamás llega por casualidad, mucho menos si prevalece la abulia entre los hombres. Pues el éxito y la educación son el pase y el traje de gala para asistir a la fiesta de la vida*

*German F.L.*

## AGRADECIMIENTOS

*A ti Señor, por concederme la dicha de vivir  
en cada segundo hasta el momento de mi  
partida en la eternidad.*

*Al instituto de Investigaciones  
Metalúrgicas de la U.M.S.N.H y a  
CONACYT, por todo el apoyo  
brindado. Y a todos los doctores, por  
su valiosa colaboración y análisis al  
presente trabajo.*

*A todos mis amigos y compañeros del IJM,  
por la gran y preciado amistad brindado,  
especialmente al Ing. José Cervantes, Ing. R.  
Quintero, Ing. F. Solorio y Lic. Liliana H.*

*Debo también un reconocimiento especial  
a mi asesor y gran amigo Dr José Lemus  
Ruiz, por su continuo apoyo, ánimo y  
sencillez. Además por compartir algunos  
mensajes de buena prosperidad.*

---

---

## CONTENIDO

---

---

<b>Agradecimientos</b> .....	i
<b>Contenido</b> .....	ii
<b>Lista de figuras</b> .....	v
<b>Lista de tablas</b> .....	viii
<b>Resumen</b> .....	ix
<b>Objetivos</b> .....	1
<b>Capítulo I: INTRODUCCIÓN</b>	
1.1 Breve historia de los cerámicos.....	2
1.2 Aplicación de algunos cerámicos avanzados.....	4
<b>Capítulo II: REVISIÓN BIBLIOGRAFICA</b>	
2.1 Cerámicos tradicionales.....	8
2.2 Cerámicos avanzados.....	9
2.3 Propiedades y materiales de nitruro de silicio, titanio y aleación de cobre.....	11
2.3.1 Nitruro de silicio.....	12
2.3.2 Titanio.....	13
2.3.3 Cobre y aleación cobre-cinc.....	14
2.4 Importancia de la unión de cerámicos.....	16
2.5 Técnicas de unión de cerámicos.....	17

2.6 Unión cerámico-metal.....	19
2.7 Unión por difusión en estado líquido.....	20
2.8 Mojabilidad de nitruro de silicio.....	23
2.9 Interfases entre cerámico-metal.....	25
2.9.1 Diagramas de fase.....	27
a). Cobre-zinc.....	27
b). Cobre-silicio.....	28
c). Cobre-titanio.....	29
d). Titanio-silicio.....	30
2.10 Parámetros experimentales de unión.....	31
2.11 Mecanismos y problemas unión cerámico-metal.....	33
2.12 Evaluación mecánica de unión.....	35

### Capítulo III: DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Seguimiento experimental de unión.....	39
3.2 Materiales de inicio .....	40
3.2.1 Caracterización de las muestras.....	42
a). Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	42
b). Difracción de rayos-X (DRX).....	42
c). Microscopia de fuerza atómica (MFA).....	43
3.3 Análisis termodinámico.....	44
3.4 Preparación de muestras.....	46
a). Corte.....	46
b). Desbaste y pulido superficial.....	47

c). Limpieza con ultrasonido.....	47
3.5 Descripción del equipo.....	47
3.6 Arreglo de unión.....	48
a). Experimentos de unión.....	49
3.7 Caracterización de la unión.....	51
3.8 Evaluación mecánica de unión.....	52

#### **Capítulo IV: ANALISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

4.1 Resultados de Caracterización .....	56
4.1.1 Nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).....	56
4.1.2 Titanio (Ti).....	58
4.1.3 Aleación 70Cobre-30Zinc.....	60
4.2 Microscopia de fuerza atómica.....	61
4.3 Resultados experimentales de unión.....	62
4.4 Estudio de las muestras unidas de $\text{Si}_3\text{N}_4$ -70Cu30Zn-Ti.....	64
4.5 Caracterización interfacial de muestras de $\text{Si}_3\text{N}_4$ /70Cu- 30Zn/Ti/70Cu-30Zn/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ unidas70.....	65
4.5.1. Microanálisis puntual interfacial de unión.....	69
4.5.2. Distribución de elementos (Mapeo).....	75
4.6 Evaluación mecánica de unión.....	83

#### **Capítulo V:**

<b>CONCLUSIONES</b> .....	91
<b>REFERENCIAS</b> .....	93

---



---

## LISTA DE FIGURAS

---



---

### Capítulo I:

Figura 1.1. Evolución histórica de los cerámicos.....	3
Figura 1.2. Cerámicos en a) brazos, b) huesos artificiales y c) rodillos.....	4
Figura 1.3. Cerámicos de uso militar.....	5
Figura 1.4. Cerámicos de uso automotriz.....	6
Figura 1.5. Insertos cerámicos en herramientas de corte.....	6

### Capítulo II:

Figura 2.1. Clasificación de cerámicas no-óxidos.....	10
Figura 2.2. Clasificación de algunas técnicas de unión por difusión.....	18
Figura 2.3. Turbocargador cerámico unido a un eje metálico.....	21
Figura 2.4. Efecto del tiempo y la temperatura sobre el ángulo del contactote metal-cerámico.....	22
Figura 2.5. Fuerzas superficiales actuando un líquido en equilibrio sobre un sólido.....	23
Figura 2.6. Ángulos de mojado de un líquido sobre un sustrato sólido.....	24
Figura 2.7. Interfase sin relación y sin capa de difusión.....	25
Figura 2.8. Interfase con una capa de difusión.....	26
Figura 2.9. Interfase con una capa de reacción.....	26
Figura 2.10. Diagrama de equilibrio Cu-Zn.....	27
Figura 2.11. Diagrama de equilibrio Cu-Si.....	28
Figura 2.12. Diagrama de equilibrio Cu-Ti.....	30
Figura 2.13. Diagrama de equilibrio Ti-Si.....	31
Figura 2.14. Secuencia de enlace durante la unión por difusión cerámica/metal.....	34

Figura 2.15. Tipos de pruebas al corte en uniones Cerámico/metal por Brazing.....	37
---	----

### Capítulo III:

Figura 3.1. Diagrama de seguimiento experimental empleado.....	39
Figura 3.2. Cortadora de precisión de disco de diamante.....	41
Figura 3.3. Diseño característico de un microscopio de fuerzas atómicas (MFA).....	43
Figura 3.4. Esquema del equipo experimental de unión utilizada.....	48
Figura 3.5. Arreglo de muestras de unión.....	49
Figura 3.6. Horno experimental de unión conteniendo las muestras a unir.....	49
Figura 3.7. Ciclo de operación de los experimentos de unión.....	50
Figura 3.8. a) Muestra unida b) montadas en resina c) cortado transversalmente.....	51
Figura 3.9. Diseño de porta muestras de grafito.....	53
Figura 3.10. Muestras unidas para ser evaluadas por corte.....	53
Figura 3.11 Porta muestra utilizada para la evolución mecánica de unión.....	54
Figura 3.12 Esquema de la prueba por corte.....	55

### Capítulo IV:

Figura 4.1. Probeta fracturada del cerámico $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	57
Figura 4.2. Micrografía de una muestra atacada con HF por 25 minutos.....	57
Figura 4.3. Patrón de difracción de una muestra 147-31N $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	58
Figura 4.4. Microestructura típica de titanio atacado en 30 segundos.....	59
Figura 4.5. Patrón de difracción de una muestra de titanio (99.7%Ti).....	59
Figura 4.6. Análisis puntual (EPMA) de la aleación 70Cu-30Zn.....	60
Figura 4.7. Patrón de difracción de rayos-X de la aleación 70Cu-30Zn.....	61
Figura 4.8. Topografía superficial por MFA de una muestra de $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	61
Figura 4.9. Topografía superficial por MFA de una muestra de Ti.....	62
Figura 4.10. Muestras unidas a 900°C por 25 y 35 minutos.....	66
Figura 4.11. Muestras unidas a 950°C por 1 y 5 minutos.....	67
Figura 4.12. Muestra unida a 1000°C por 5 minutos.....	68
Figura 4.13. Microanálisis puntual (EPMA) de la muestra unida a 900°C por 25 min.....	69



Figura 4.14. Resultados de microanálisis (EPMA) de la figura 4.13.....	70
Figura 4.15. Muestra unida a 900°C por 35 minutos.....	71
Figura 4.16. Resultados de microanálisis (EPMA) de la figura 4.15.....	72
Figura 4.17. Muestra unida a 950°C por a) 1 minuto y b) ampliación.....	73
Figura 4.18. Amplificación vertical de la figura 4.18b.....	73
Figura 4.19. Resultados de microanálisis (EPMA) de la figura 4.18.....	75
Figura 4.20. Mapeo de la muestra unida a 950°C por 1 minuto.....	76
Figura 4.21. Muestra unida a 950°C por a) 5 minutos y b) ampliación.....	77
Figura 4.22. Amplificación vertical de la figura 4.21b.....	78
Figura 4.23. Mapeo de la muestra unida a 950°C por 5 minutos.....	79
Figura 4.24. Muestra unida a 1000°C por 1 minuto.....	80
Figura 4.25. Resultados de microanálisis (EPMA) de la figura 4.24.....	81
Figura 4.26. Muestra unida a 1000°C por 5 minutos.....	82
Figura 4.27. Resultados de microanálisis (EPMA) de la figura 4.26.....	82
Figura 4.28. Muestras cilíndricas unidas para pruebas por corte.....	83
Figura 4.29. Muestra sometida al corte para la evaluación mecánica de unión.....	84
Figura 4.30. Resistencia de unión de muestras unidas de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /70Cu-30Zn/Ti.....	87
Figura 4.31. Resultados de muestras unidas de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Cu/Ti reportados.....	88

---

---

## LISTA DE TABLAS

---

---

### Capítulo II:

Tabla 2.1. Efecto de algunos elementos de aleación en titanio.....	15
Tabla 2.2. Efecto de zinc sobre las propiedades de las aleaciones de cobre.....	16
Tabla 2.3. Resumen de ventaja y limitantes de unión por brazing.....	23

### Capítulo III:

Tabla 3.1. Especificaciones dimensionales de los materiales de inicio.....	40
Tabla 3.2. Algunas propiedades físicas y mecánicas de los materiales de inicio.....	41
Tabla 3.3. Dimensiones de muestras para nuestras uniones.....	41

### Capítulo IV:

Tabla 4.1. Resultados de muestras unidas de $\text{Si}_3\text{N}_4/70\text{Cu}-30\text{Zn}/\text{Ti}/70\text{Cu}-30\text{Zn}/\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	63
Tabla 4.2. Resultados de los puntos señalados de la figura 4.19.....	74
Tabla 4.3. Resultados de los puntos marcados de la figura 4.22.....	78
Tabla 4.4. Resultados de pruebas al corte de muestras unidas a) 900°C, b)950°C y c) 1000°C...84	
Tabla 4.5. Resultados reportados por la literatura.....	89

---

---

## RESUMEN

---

---

El nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) es uno de los materiales cerámicos importantes que ha llamado la atención tanto a investigadores como a ingenieros debido a las excelentes propiedades que lo caracterizan como: baja densidad, buena resistencia a elevadas temperaturas, resistencia química y al desgaste, así como su estabilidad térmica, para aplicaciones estructurales e industriales. Sin embargo, los materiales cerámicos son normalmente frágiles y quebradizos, además de que la manufactura de componentes complejos de cerámicos monolíticos no es tarea fácil, lo cual ha generado un continuo interés en el uso de la tecnología de unión para producir configuraciones complejas mediante el ensamble de formas cerámicas simples. En muchos de los casos es necesario unir materiales cerámicos a metales con una resistencia de unión suficiente de forma tal que la parte metálica pueda compensar la baja ductilidad y fragilidad de los cerámicos. Así, las uniones cerámico/metal han mostrado una alternativa benéfica para incrementar el uso práctico y comercial de estos materiales cerámicos en diversas aplicaciones.

El titanio (Ti) es un material metálico con un elevado punto de fusión, resistente a la corrosión y oxidación así como buena ductilidad. Además es un metal relativamente ligero con una densidad ( $4.5 \text{ g/m}^3$ ) cercana a los cerámicos y con una temperatura de fusión relativamente alta ( $1670^\circ\text{C}$ ), lo que hace que sea un metal importante en la integración de los materiales cerámicos como en este caso.

En el presente trabajo, el objetivo principal está enfocado en la producción, caracterización, así como la evaluación mecánica de uniones de nitruro de silicio a titanio empleando una aleación de cobre (70Cu-30Zn) como elemento de unión, con el propósito de incrementar el contacto de interacción entre los materiales ( $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}$ ) durante la etapa de unión por el proceso brazing.

Los experimentos de unión se llevaron a cabo en los rangos de temperatura de  $900$  a  $1000^\circ\text{C}$ , durante diferentes tiempos de enlace en una atmósfera protectora de argón (Ar). Las muestras unidas y pulidas previamente fueron analizadas en su sección transversal interfacial por

microscopía electrónica de barrido (MEB), prueba de microanálisis electrónica (EPMA) y distribución de elementos (Mapeo). Los resultados mostraron que es factible producir uniones de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a Ti en una atmósfera de argón en el rango de temperatura de  $900^\circ\text{C}$  a  $1000^\circ\text{C}$  a diferentes tiempos de unión. Así la caracterización interfacial reveló que la unión se lleva a cabo mediante la formación de una zona de reacción entre el cerámico y el metal con la presencia de varias fases inter-mezcladas, caracterizándose por una línea de unión uniforme con la ausencia de porosidades y grietas en la zona de unión. Por otro lado, se puede observar el efecto del tiempo y la temperatura en el incremento de las fases entremezcladas, así como en el crecimiento de la zona de interacción, de  $\approx 31\mu\text{m}$  a un espesor de  $\approx 47\mu\text{m}$  en la muestra unida a  $900^\circ\text{C}$  de 25 a 35 minutos de permanencia durante la unión.

La evaluación mecánica de las uniones producidas se efectuó mediante la técnica por corte o de cizallamiento. Los resultados de las pruebas de resistencia fueron de un máximo de 59 y 61 MPa de muestras unidas a  $950^\circ\text{C}$  durante 1 y 5 minutos de enlace. Mientras que la resistencia media fue de 44 y 54 MPa, en muestras producidas a  $900^\circ\text{C}$  por 25 y 35 minutos. Finalmente, las probetas unidas a  $1000^\circ\text{C}$  por 1 y 5 minutos de enlace dieron resistencias de 1 hasta 24 MPa.

---

---

## OBJETIVOS

---

---

La combinación de propiedades entre los materiales como los cerámicos a metales, mediante procesos de unión adecuado, con una resistencia de unión suficiente para satisfacer aplicaciones prácticas, ha venido creciendo en los últimos tiempos, de forma tal que para obtener uniones confiables, es necesario comprender el fenómeno interfacial formado durante el proceso de unión cerámico/metal en función de los parámetros experimentales empleados.

El objetivo principal del presente trabajo se enfoca en el estudio de la unión del cerámico nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) a titanio (Ti) empleando una aleación de cobre (Cu-Zn) como elemento de unión, usando el proceso de difusión en fase líquida.

### OBJETIVOS PARTICULARES

- Encontrar los parámetros, temperatura y tiempo que nos permitan producir la unión del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a titanio.
- Realizar la caracterización interfacial de la unión cerámico/metal ( $\text{Si}_3\text{N}_4/70\text{Cu}-30\text{Zn}/\text{Ti}/70\text{Cu}-30\text{Zn}/\text{Si}_3\text{N}_4$ ) producidas, a diferentes condiciones de unión, temperatura y tiempo.
- Evaluar la resistencia de unión de las muestras cerámico/metal obtenidas mediante pruebas de corte o cizallamiento.

# Capítulo I:

---

---

## INTRODUCCIÓN:

---

---

---

La importancia que presentan algunos de los materiales cerámicos y metales en diversas aplicaciones estructurales o tecnológicas, así como la combinación de sus propiedades tanto mecánicas como físicas mediante la unión, se describe en forma general en este capítulo.

---

### 1.1. Breve historia de los cerámicos.

La historia del hombre y los cerámicos están entrelazados. La elaboración de artículos de alfarería ha sido un arte desde las más remotas civilizaciones. El estudio de las piezas de alfarería y artefactos similares es un medio importante por el cual los arqueólogos y antropólogos han estudiado las culturas del mundo antiguo e indican que los primeros desarrollos del hombre en la edad de la piedra fueron; la madera y piedra como su principal herramienta y arma <sup>[1]</sup>.

Las antiguas tribus descubrieron que el barro se transformaba en un sólido duro cuando se colocaba cerca del fuego. En el Medio Oriente se han encontrado artículos de barro cocido que tienen una antigüedad cercana a los 10,000 años. Y cerca del año 4000 A.C. se había establecido ya en Egipto el comercio de ollas y otros productos similares de alfarería. En la figura 1.1, se muestra la evolución de los materiales cerámicos.

En una etapa posterior fueron descubiertos otros desarrollos importantes acerca de la utilización de la cerámica a partir de la naturaleza. Sin embargo, precisamente la edad de piedra ha sido la pauta del uso de los materiales cerámicos.

Las piezas cerámicas no se corroen o desintegran con el tiempo tan rápidamente como los artefactos hechos de madera, metal o tela <sup>[2]</sup>.

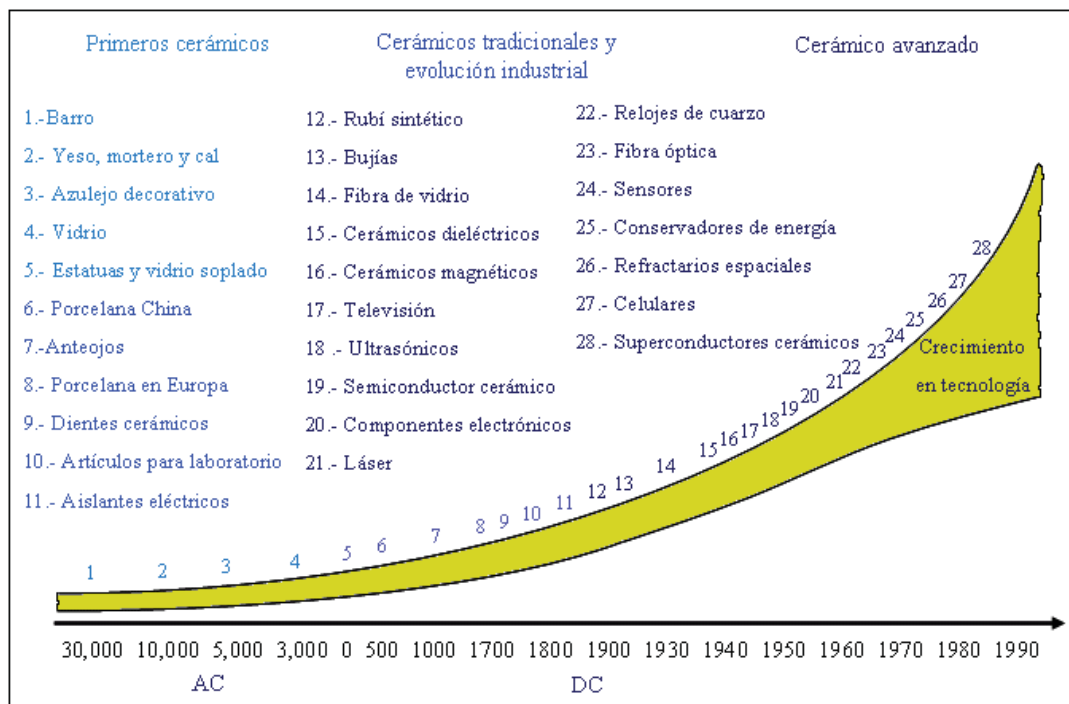


Figura 1.1. Evolución histórica de los cerámicos [1].

Por consiguiente, los cerámicos constituyen uno de los primeros materiales resistentes conocidos por el hombre antes del surgimiento de los metales. El término “cerámico” viene de la palabra Griego “keramos” el cual involucra una amplia variedad de productos inorgánicos. Actualmente, la definición es muy amplia. Según la definición adoptada por la Academia Nacional de Ciencia de los Estados Unidos, es un material inorgánico no metálico procesado o consolidado a elevada temperatura.

Ahora la mayoría de los países, es decir de Europa, Japón, Norte América entre otros involucran a los vidrios como cerámicos y pueden ser definidos como sólidos no cristalinos pero tienen una pequeña composición de cerámicos cristalinos [3].

Sin duda los materiales cerámicos han llamado la atención a varios países para su desarrollo tecnológico a través de los tiempos.

Sin embargo, a finales de los años 80's y los 90's, la necesidad de los programas de defensa militar y de las compañías en disminuir sus costos operacionales, provocaron un rápido crecimiento en el desarrollo de nuevas tecnologías aplicadas a la producción de los llamados cerámicos avanzados, los cuales están basados en óxidos, carburos, nitruros o boruros. Es decir, el progreso durante los últimos 15 años de estos materiales cerámicos ha evolucionado en forma dramática la industria, así como la unión de ellos con otros y el campo de la tecnología, debido a la variedad de usos actuales y su gran crecimiento potencial en los sectores industriales de la economía mundial <sup>[4]</sup>.

## 1.2. Aplicación de algunos cerámicos avanzados.

La aplicación de algunos cerámicos avanzados en la industria médica llamados biomateriales puros o casi puros en ocasiones son unidos con algunos metales o aleaciones para ser usados en el cuerpo humano. Por ejemplo, en la figura 1.2a se observa el ensamble de un cerámico con un metal para aplicaciones en implantes de hombros o huesos artificiales como se muestran en la figura 1.2b e incluso para cadera, rodillas, según se aprecia en la figura 1.2c las cuales ser producidas de cerámicos tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  u otros. Además es posible la aplicación en dientes artificiales o en sistemas auditivos entre otros usos corporales <sup>[5,6]</sup>.



Figura 1.2. Cerámicos en a) brazos, b) huesos artificiales y c) rodillas <sup>[6,7]</sup>.

Por otro lado, también tienen una gran variedad de aplicaciones en los sectores por ejemplo, en la tecnología eléctrica y electrónica o como aislantes eléctricos para corrientes de alto y bajo voltaje o como semiconductores.



Otros tipos de cerámicos, denominados piezoeléctricos, pueden convertir débiles señales de presión en señales eléctricas y viceversa. Principalmente producidos de óxidos puros y mezclas, tales como el  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$  por mencionar algunos <sup>[5,8]</sup>.

Así mismo, también existen cerámicos avanzados de baja densidad ( $< 4 \text{ gr/cm}^3$ ) como  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiC}$ , etc., por ser materiales ligeros se utilizan como refuerzos cuando son combinados con otros, y pueden ser utilizados en la industria militar como se muestra en la figura 1.3a, como protección en los chalecos antibala y en algunos casos pueden ser insertados en las puntas de las mismas balas en forma de casquillo, con el objetivo de penetrar sobre la superficie al impacto, o bien pueden ser usados como blindaje de los tanques de guerra como se observa en la figura 1.3b <sup>(1,9)</sup>.



Figura 1.3. Cerámicos de uso militar <sup>[9]</sup>.

Así mismo en algunos casos, existen áreas de aplicación estructural en donde el material debe poseer una alta resistencia a temperaturas elevadas, a la corrosión y oxidación. Cerámicos como el  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$  son algunos de los materiales cerámicos para estos casos. Además, estos dos últimos unidos a un metal pueden operar en ciertas máquinas que rebasen temperaturas de trabajo de  $1000^\circ \text{C}$  sin enfriamiento; esto es debido a que en ciertas máquinas que operan en medios corrosivos a temperaturas de  $900^\circ \text{C}$  a  $1000^\circ \text{C}$  se requiere de algún tipo de enfriamiento en el que algunos metales podrían fallar <sup>[10]</sup>.

Por ejemplo, una de las aplicaciones de esta unión entre componentes cerámico/metal con mayor auge, es en la industria automotriz en máquinas de combustión interna como bujías, válvulas o

particularmente para turbo-cargadores y en turbinas. La figura 2.1, muestra algunos de los componentes cerámicos para la industria automotriz.



Figura 1.4. Cerámicos de utilización automotriz <sup>[1,10]</sup>.

El carburo de tungsteno (WC), entre otros cerámicos son ampliamente utilizados como insertos en herramientas de corte como se ilustran en la figura 1.5a, debido a su alta dureza y resistencia mecánica a elevadas temperaturas y resistencia al desgaste. Pueden maquinarse materiales metálicos como el acero o superaleaciones cinco veces más rápido que otros. Además la remoción o cambio del inserto cerámico en comparación con insertos de metal es más prolongado.

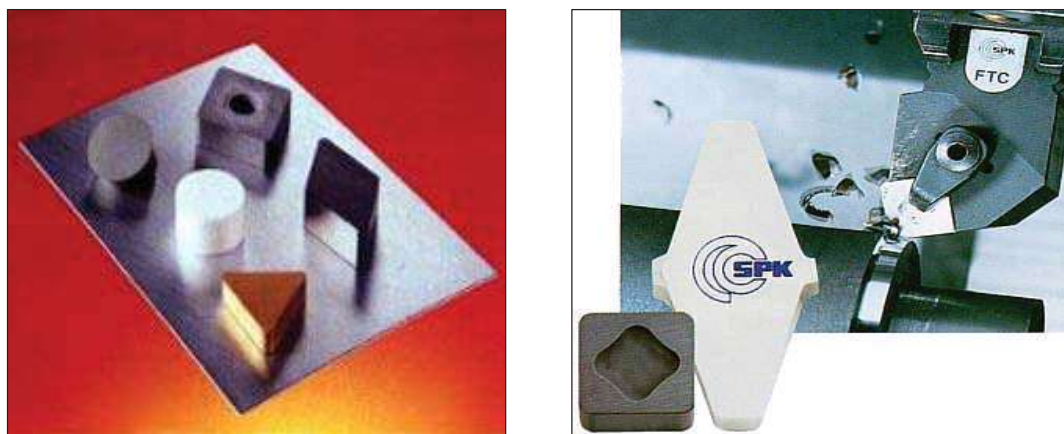


Figura 1.5. a) Algunas configuración de insertos cerámicos para el corte de metales y b) inserto cerámico ensamblado en el portaherramienta metálico <sup>[11]</sup>.

La figura 1.5b representa un inserto cerámico ensamblado en el portaherramienta metálico, cuyo material debe estar rígidamente sujeto para soportar un rango de avance y velocidades apropiadas, por que durante el corte es muy común que estén expuestas a ambientes abrasivos y corrosivos por la utilización de refrigerantes y virutas que puedan quedar atrapados, condiciones en el que el metal puede fallar. De ahí la importancia de utilizar de un material duro como los cerámicos, que conservan su resistencia por más tiempo que algunos metales aún a temperaturas elevadas <sup>(1,11)</sup>.

Por otro lado, también existen algunos materiales metálicos característicos que presentan buenas propiedades a temperaturas relativamente elevadas como molibdeno, titanio, niobio, vanadio entre otros, además de poseer resistencia a la corrosión y oxidación, que les permiten ser utilizados en las industrias antes mencionadas e incluso, pueden ser combinados con los cerámicos para formar nuevos materiales mediante técnicas de unión adecuado, como una alternativa de combinación cerámico-cerámico o cerámico-metal. De hecho, es muy frecuente en los últimos tiempos en muchas de las aplicaciones en la ingeniería moderna, empleen materiales cerámicos unidos a metales con una resistencia de unión suficiente, de forma tal, que la parte metálica pueda compensar la baja ductilidad y fragilidad del cerámico.

Sin embargo, para obtener uniones aceptables, es necesario comprender detalladamente el fenómeno interfacial formado durante el proceso de unión así como la resistencia de unión. Además, la manufactura de los componentes complejos a partir de cerámicos monolíticos como el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a configuraciones complejas no es tarea fácil, lo cual ha generado un continuo interés en el uso de nuevas tecnologías de unión <sup>[12]</sup>.

Sin duda, el desarrollo de nuevos materiales, soldados o unidos a materiales disímiles con buenas propiedades mecánicas para aplicaciones térmicas, químicas y físicas, juegan un papel muy importante en la actualidad principalmente cuando son sometidas a operar en condiciones drásticas a elevada temperatura y corrosivas.

## Capítulo II:

---

---

### REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

---

---

---

La importancia de los cerámicos se basa en sus propiedades físicas y mecánicas. Son materiales inorgánicos no metálicos, constituidos por elementos metálicos y no metálicos enlazados principalmente mediante enlaces iónicos y/o covalentes. Son materiales duros y frágiles con baja tenacidad y ductilidad. Se comportan usualmente, como buenos aislantes eléctricos y térmicos debido a la ausencia de electrones conductores. Normalmente, poseen temperaturas de fusión relativamente altas que la mayoría de los metales y una estabilidad química alta en medios agresivos debido a la estabilidad de sus fuertes enlaces. En este capítulo se pretende mencionar con más detalle algunos de ellos así como la ruta de unión.

---

De manera muy general, los materiales cerámicos se pueden clasificar en dos grupos: materiales cerámicos tradicionales y materiales cerámicos avanzados o de uso específico en ingeniería <sup>(2)</sup>.

#### 2.1. Cerámicos tradicionales.

Los componentes básicos de los materiales cerámicos tradicionales son la arcilla, el sílice y el feldespato. La arcilla ingrediente común de los productos para la construcción; la sílice o dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), ingrediente principal de la mayoría de los productos de vidrio; la alúmina o óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que se usa en aplicaciones que van desde abrasivos hasta huesos artificiales; y compuestos complejos como el silicato hidratado de aluminio [ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ], conocido como la *kaolinita*, principal ingrediente de la mayoría de los productos de barro.

Los elementos constituyentes de estos productos son los más abundantes en la corteza terrestre, donde el control de la composición de la materia prima no es tan estricto en comparación con la fabricación de la cerámica avanzada.

Es muy amplia la gama de la cerámica tradicional, sin embargo, la importancia comercial se aprecia mejor por la variedad de productos y aplicaciones que se basan en esta clase de materiales tales como los productos de barro para la construcción (ladrillos, tubos de barro y losetas), productos de loza incluyendo vajillas y otros artículos de mesa, basado en mezclas de arcillas y otros minerales, productos de vidrio (botellas, lentes, vidrio de venta y bombillas para el alumbrado), cemento para el concreto, que es un material compuesto, pero sus dos componentes son cerámicos <sup>[2,5,13,14]</sup>.

Todos ellos, hasta hoy, son importantes en muchas partes del mundo como materiales cerámicos tradicionales comúnmente usados. Sin embargo, se han venido desarrollando importantes avances de la cerámica en las dos últimas décadas ahora llamados cerámicos modernos, cerámicos finos o cerámicos avanzados.

## **2.2. Cerámicos avanzados.**

La línea divisoria entre lo tradicional y lo nuevo en cerámica es algunas veces confusa, por que el óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) y el carburo de silicio (SiC) se incluyen entre los cerámicos tradicionales. La distinción en estos casos se basa más en los métodos de procesamiento que en la composición química. Normalmente no se encuentran en la naturaleza, sino más bien tienen que ser fabricados mediante un control estricto en cuanto a la materia prima se refiere. Por ende son más costosos que la cerámica tradicional. Pero sus aplicaciones son más rentables <sup>[2,15]</sup>.

Estos materiales son de interés particular debido a las características que los distinguen, es decir, poseen propiedades físicas o mecánicas superiores o únicas comparadas con las de los cerámicos tradicionales, como resistencia a elevada temperatura y al desgaste, alto módulo de elasticidad, resistencia a la corrosión y oxidación así como propiedades eléctricas y químicas que los hacen muy confiables en varias aplicaciones.

Uno de las principales virtudes de estos cerámicos como el óxido de circonio, también llamado zirconia ( $ZrO_2$ ) es su capacidad de servicio a elevadas temperaturas mayor de  $1,650^\circ C$ , por lo que no solamente han llamado la atención para equipamiento de componentes sino también para producir elementos para conservar o aislamientos térmico entre otros servicios.

Generalmente están constituidos por compuestos puros o casi puros, de modo que se pueden dividir en dos grupos: *en óxidos y no-óxidos*. Los *óxidos* incluyen a  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $BeO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ , etc., y mezcla de ellos enfocados en usos especiales. La alúmina ( $Al_2O_3$ ) es uno de los cerámicos más comúnmente utilizados en muchas industrias debido a la facilidad y versatilidad en su procesamiento, además es menos costoso que otros productos cerámicos. Pero también, el uso de otros óxidos como el  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$  y  $BeO$  tiene un gran impacto como materiales de uso específico a elevada temperatura <sup>(16-18)</sup>.

Por otro lado, los cerámicos *no-óxidos* son en general compuestos principalmente de un metal, tales como los carburos, nitruros, sulfuros, siliciuros etc., la figura 2.1 presenta una clasificación de los cerámicos avanzados no-óxidos.

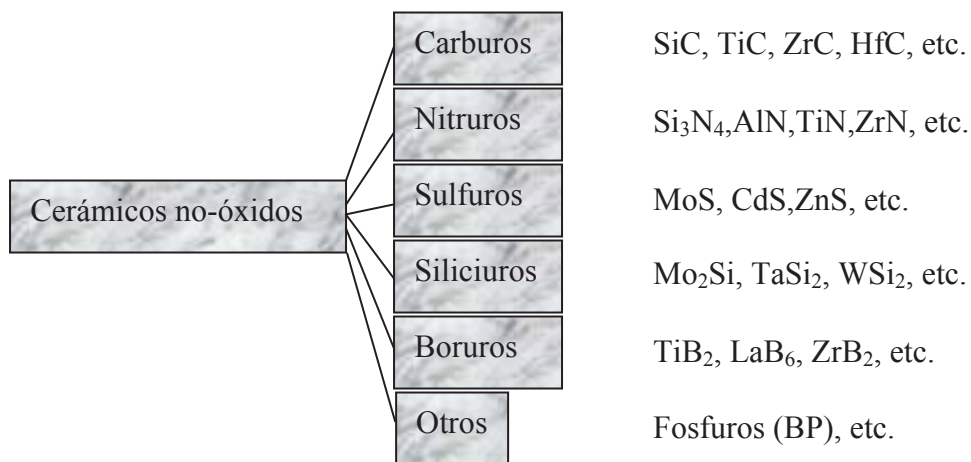


Figura 2.1 Clasificación de cerámicos no-óxidos <sup>[5]</sup>.

Los carburos y los nitruros son de los principales materiales en el sentido de que presentan una alta resistencia al desgaste y a la degradación, así mismo, son materiales confiables para ambientes muy corrosivos y choques térmicos. Mientras que otros con características como por ejemplo, con propiedades eléctricas y térmicas, así como de propiedades mecánicas o físicas son buenas para algunas de las aplicaciones específicas que sean requeridas, por ejemplo, el nitruro de aluminio (AlN), por su interés técnico en la industria microelectrónica, el nitruro de boro cúbico (CBN) y carburo de tungsteno (WC) por ser resistentes al desgaste y, el nitruro de titanio (TiN) y carburo de titanio (TiC) como materiales de protección de revestimientos.

Algunos de estos materiales son ampliamente empleados para partes de giroscopios de láser, lentes de telescopio y otros componentes ópticos, que requieren de estabilidad térmica, tales como los vidrios-cerámicos. Así mismo, hay otros materiales que pueden tener sus propias aplicaciones según sus propiedades <sup>[10,15,19,20]</sup>.

Sin embargo, es muy importante observar que los materiales cerámicos de este tipo tienen sus factores limitantes que hacen que se unan con los metales por su ductilidad u otras propiedades que los caracterizan para reforzar a los cerámicos y así incrementar su funcionalidad, ya que la presencia de cualquier imperfección superficial como: pequeñas grietas, poros, inclusiones extrañas, tamaño de grano grueso, que típicamente se introducen en el proceso de manufactura, limitan la capacidad de uso de los materiales o productos cerámicos y quizá para resistir una fuerza externa <sup>[13,21]</sup>. Pero en relación a esto se discutirá más adelante.

### **2.3. Propiedades y materiales de nitruro de silicio, titanio y aleación de cobre.**

El uso de cerámicos en aplicaciones específicas de tecnología depende fuertemente de sus propiedades mecánicas y físicas, además del origen de ellos. Aunque la mayoría de los componentes de materiales cerámicos se encuentran abundantemente en la naturaleza, son primeramente refinados o procesados antes de ser usados en algún proceso de manufactura. La familia de los cerámicos basados en silicio diferente a la sílice (Si<sub>2</sub>O) o no-óxidos tales como el SiC y Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> no se encuentran en la naturaleza sino que tienen que ser fabricados mediante gases, reacciones u otras rutas de fabricación.

### 2.3.1. Nitruro de silicio ( $Si_3N_4$ ).

En años recientes el nitruro de silicio ha llamado mucha atención como material de aplicación industrial a elevada temperatura. Es un material cerámico que cuenta con buenas propiedades térmicas, mecánicas y físicas, que lo hacen uno de los materiales cerámicos para usos de esta clase. No se funde, más bien se descompone en silicio y nitrógeno según la reacción (1) entre 1800° C y 1900° C en una atmósfera de nitrógeno ( $N_2$ ).



Este nitruro, es un material que tiene enlaces covalentes, cuenta con una elevada resistencia (750 MPa ) a temperatura elevada (1200°C) para aplicaciones en partes automotrices y partes aéreas como lo son turbinas, entre otras.

Además de ofrecer buena resistencia a elevadas temperaturas tiene un bajo coeficiente de expansión térmica ( $3.2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) y una buena resistencia a la oxidación comparado con otros materiales estructurales de elevada temperatura. Es uno de los materiales resistente a los choques térmicos. Su baja densidad ( $3.2 \text{ gr/cm}^3$ ) permite producir componentes de muy bajo peso comparado con los metales y por lo tanto es una importante ventaja sobre los otros materiales cerámicos de elevada temperatura <sup>[5,10,22,23]</sup>.

Las propiedades con las que cuenta este material (nitruro de silicio), han sido el punto clave que ha llevado a numerosas ventajas en la industria automotriz y aeroespacial, o de ampliar el desarrollo de materiales para diversas aplicaciones de vanguardia que requieren de elevadas resistencias térmicas y ambientes corrosivos. Por ejemplo, para desarrollar máquinas térmicas o de combustión más eficientes, con menor consumo de combustible y de turbinas basadas en cerámica para gas que operen a temperaturas superiores a los rangos usados para las superaleaciones metálicas.

Entre los recientes avances con este material combinado o unido con algunos metales está su aplicación en turbocargadores y otros componentes en la industria automotriz incrementando mayor rendimiento de la máquina y por consiguiente la disminución en el consumo de combustible <sup>[10,24]</sup>.



Este material no se obtiene directamente de la naturaleza, sino que debe fabricarse. Existen dos rutas de procesamiento que permiten su obtención como un material cerámico, por reacción química y la de prensado en caliente o sinterización. El primero de estas consiste en utilizar silicio en polvo y posteriormente calentarlo en una atmósfera de nitrógeno para producir la reacción de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . El segundo implica para su formación, el uso de presiones, ciclos térmicos y posteriormente procesos de prensado isostático en caliente y prensado uniaxial en caliente <sup>(3, 5,25,26)</sup>.

### **2.3.2. Titanio.**

El titanio (Ti) se encuentra en la naturaleza solo o en combinación química, usualmente con oxígeno y hierro. En forma de rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) o ilmenita ( $\text{Fe, Mn, Mg TiO}_3$ ). Es un metal que proporciona excelentes propiedades a la corrosión, buenas propiedades a temperaturas relativamente elevadas, con una resistencia mayor de 200 MPa y con un módulo de 120 GPa. Además es un metal relativamente ligero (densidad =  $4.505 \text{ g/cm}^3$ ) con una temperatura de fusión de  $1668^\circ \text{C}$  y aceptables propiedades mecánicas.

Es un elemento no-magnético, con propiedades de transferencia de calor. Su coeficiente de expansión térmica es menor ( $8.6 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1}$ ) que la de los aceros y la mitad del aluminio, por lo que, el titanio y sus aleaciones pueden competir favorablemente con las aleaciones de aluminio para algunas aplicaciones aeroespaciales, o en aplicaciones donde tiene una resistencia excepcional frente a ambientes químicos, como soluciones de cloro y soluciones de cloruro inorgánico, así como en componentes marinos. Por otro lado, gracias a la excelente resistencia a la corrosión y oxidación, el titanio y sus aleaciones, normalmente debido a su buena biocompatibilidad en el organismo humano tiene aplicaciones médicas <sup>[25,27,28]</sup>.

El titanio tiene la propiedad de ser pasivo, ya que se forma una película de  $\text{TiO}_2$  en la superficie, exhibiendo un alto grado de inmunidad contra los ataques corrosivos y de contaminación. Es un elemento alotrópico; pues se presenta en más de una forma cristalográfica. Tiene una estructura cristalina hexagonal compacto (hcp), llamada alfa ( $\alpha$ ) a temperatura ambiente. Esta estructura se transforma a cúbica centrada en el cuerpo (bcc), llamado beta ( $\beta$ ) a  $882^\circ \text{C}$ .

Generalmente los elementos de aleación proporcionan soluciones sólidas resistentes y cambian la temperatura de transformación alotrópica, clasificándose en  $\alpha$  o  $\beta$  estables como se muestran en la tabla 2.1 [13,25]. Elementos tales como aluminio y el oxígeno estabilizan la fase  $\alpha$  y aumentan la temperatura a la que la fase  $\alpha$  se transforma en la fase  $\beta$ . Otros elementos tales como el vanadio, molibdeno y niobio, disminuyen la temperatura en la que la fase  $\beta$  es estable. Y en otro grupo, elementos tales como el hierro, cromo, níquel, cobre y silicio producen una reacción eutécticoide que hace disminuir la temperatura a la cual ocurre la transformación  $\alpha$ - $\beta$ , produciendo una estructura de dos fases. [13,25,29].

Tabla 2.1 Efecto de algunos elementos de aleaciones en titanio.

<b>Elemento</b>	<b>Rango (%peso)</b>	<b>Efecto</b>
Aluminio	2 - 7	$\alpha$ estable
Estaño	2 -6	$\alpha$ estable
Vanadio	2 – 20	$\beta$ estable
Molibdeno	2 – 20	$\beta$ estable
Cromo	2 – 12	$\beta$ estable
Cobre	2 – 6	$\beta$ estable
Zirconio	2 – 8	$\alpha$ y $\beta$ fortalecida

### 2.3.3. Cobre y aleación cobre-zinc.

El cobre (Cu), es un metal importante en la ingeniería y se utiliza ampliamente en forma elemental o combinada con otros metales en forma de aleación. En la forma no aleada, el cobre posee propiedades que permiten su uso en aplicaciones industriales. Algunas de estas propiedades son: alta conductividad eléctrica y térmica, buena resistencia a la corrosión, facilidad de fabricación, propiedades de recocido controlables y características generales de soldadura y unión.

El cobre en estado puro funde a 1083° C, es un metal blando, dúctil, con estructura cúbica centrada en las caras (fcc). La conductividad eléctrica de este elemento es muy sensible a la presencia de impurezas en pequeñas cantidades. Su elevada ductilidad permite moldearlo sin peligro de agrietamiento y con un relativo bajo consumo de energía. Las propiedades mecánicas mejoran por

medio de la aleación en solución sólida con elementos tales como zinc, estaño, aluminio, silicio o níquel. Sin embargo, al contacto con ácido sulfúrico concentrado, caliente, y con ácido nítrico reacciona y se corroe <sup>(13,30)</sup>.

Normalmente el “*cobre aleado con zinc*” en proporciones de 5 hasta 40% de zinc, produce un rango amplio de latones. Por lo que las aleaciones de cobre y zinc o los latones comerciales se pueden clasificar en dos grupos: *latones para trabajo en frío (latones  $\alpha$ )*, que contienen 70% de cobre y 30% de zinc. Con este tipo de aleaciones se pueden conseguir piezas para utilizarse por ejemplo en núcleos y depósitos de radiadores, accesorios de lámparas, cerraduras, bisagras, accesorios de fontanería hasta alfileres.

*Latones para trabajado en caliente (latones  $\alpha + \beta$ )*, que contienen 60% de cobre y 40% de zinc. Con esta aleación se pueden producir productos para utilizarse en tuercas y pernos grandes para arquitectura, barras de soldadura, intercambiadores de calor, piezas forjadas u otros. En la mayoría de los casos, la adición de elementos en solución sólida, tienden a disminuir la ductilidad conforme aumenta la resistencia, sin embargo, en el caso de los latones, la adición de zinc en cobre incrementa la ductilidad junto con la resistencia. La mejor combinación de resistencia y ductilidad se obtienen en combinaciones de 70% de cobre y 30% de zinc como se muestra en la tabla 2.2 <sup>[13,31]</sup>.

Tabla 2.2 Efecto del cinc sobre las propiedades de las aleaciones de cobre <sup>(31)</sup>.

<i>Resistencia</i> <i>a la tensión lb/plg<sup>2</sup></i>	<i>Elongación</i> <i>(% en 2 plg)</i>	<i>Dureza (BHN)</i> <i>10mm (500kg)</i>	<i>% Zn</i>
32000	46	38	0
36000	49	49	5
41000	52	54	10
42000	56	58	15
43000	59	56	20
45000	62	54	25
<b>46000</b>	<b>65</b>	<b>55</b>	<b>30</b>
46000	60	55	35
54000	45	75	40 (+ $\beta$ )

## 2.4. Importancia de la unión de cerámicos.

Las técnicas de unión establecidas en el ámbito cerámico han sido desarrolladas para crear enlaces entre óxidos, carburos, nitruros, etc., mediante procesos de unión adecuada en estado sólido o líquido. Así las uniones producidas por ejemplo, para aplicaciones estructurales, como en el caso de máquinas sofisticadas, pueden resistir cierto tipo de ataques químicos a elevadas temperaturas.

Sería ideal el diseño alguna estructura o un componente, fuera fabricado de un solo material sin ser unidos con otro para aplicaciones a elevada temperatura, medios corrosivos, al desgaste y sobre todo con un bajo peso, sin embargo, no es tarea fácil. De hecho, el tamaño de ciertos componentes estructurales es una limitante, ya que puede dificultar el proceso de manufactura, los requerimientos de inspección, la accesibilidad para su reparación o principalmente cuando algún componente está sujeto a carga bajo condiciones antes mencionadas. De esta manera, los métodos de unión, son una importante alternativa que facilita y amplía el uso de los materiales cerámicos para aplicaciones estructurales a elevada temperatura, por las propiedades mecánicas que los caracterizan.

Existen tres razones predominantes para la unión de materiales o ensambles de componentes cerámico-metal o cerámico-cerámico, las cuales son: i) la función adecuada del componente, ii) la eficiencia estructural del mismo y iii) la disminución de los costos. Otro de los beneficios de la unión de cerámicos está en que permite la manufactura de grandes o complejas estructuras, optimizando el funcionamiento del o los elementos sobre todo en lugares catastróficos, ya que si la estructura está hecha de un solo componente por ejemplo de cerámico, algún flujo puede ocasionar cierto daño generando una fisura o grieta y ésta se propague por todo el material sin interrupción provocando una falla o fractura. Por lo tanto, de ahí la importancia de la unión de los cerámicos a otros materiales como los metales <sup>[32,33]</sup>.

La unión de materiales cerámicos puede ser más resistente que otros materiales producidos por combinación de componentes resistentes o por la introducción de fuerzas de compresión (provenientes de fibras resistentes, como en compuestos). Los cerámicos unidos pueden ser producidos con tolerancias y formas de varias maneras, según los requerimientos; las salidas de flujos de enfriamiento como en intercambiadores, pueden ser logradas mediante la unión donde las

condiciones de uso de los materiales unidos sean resistentes a la corrosión y al desgaste del revestimiento de los materiales. Quizás la aplicación más sobresaliente de la unión de cerámicos es en los componentes para temperaturas elevadas o de partes en movimiento donde resistan fuertes gradientes de temperatura <sup>[10,34]</sup>.

Sin embargo, para obtener estos resultados de la unión de cerámicos, es necesario realizar un estudio, donde se requiere de una información profunda acerca de ellos, con el objetivo de conocer de que material se parte incluyendo la superficie de los materiales a unir, así como la expansión térmica, modulo de elasticidad, resistencia a la fractura y a la fatiga, aunque éstos están en función de la temperatura. Mediante esta información, los análisis de unión y el alcance del sistema, pueden ser producidos y así conocer las propiedades de los materiales y en base a ello el objetivo de las técnicas de unión y de la buena información sobre las propiedades de unión, influirán en el desarrollo de piezas para aplicaciones estructurales.

Las uniones metal-cerámico se han considerado como una alternativa para ampliar el uso comercial de los materiales cerámicos, por ejemplo, en un dispositivo o equipo, es necesario la combinación de sus propiedades para que en su funcionamiento satisfaga condiciones como la conducción eléctrica y el aislamiento térmico como el de una bujía, el cual pueden lograrse mediante un proceso de unión <sup>[35,36]</sup>.

## **2.5. Técnicas de unión cerámico/cerámico y cerámico metal.**

Han sido desarrolladas varias técnicas a través de los años para producir uniones fuertes y confiables entre cerámicos y metales. La elección de un método depende de los materiales a unir, del diseño o forma de unión y las condiciones primordiales de servicio <sup>(3,37)</sup>. La clasificación de las técnicas de unión es un poco arbitraria y pueden ser llevadas a cabo por diversas rutas como muestra la figura 2.2.

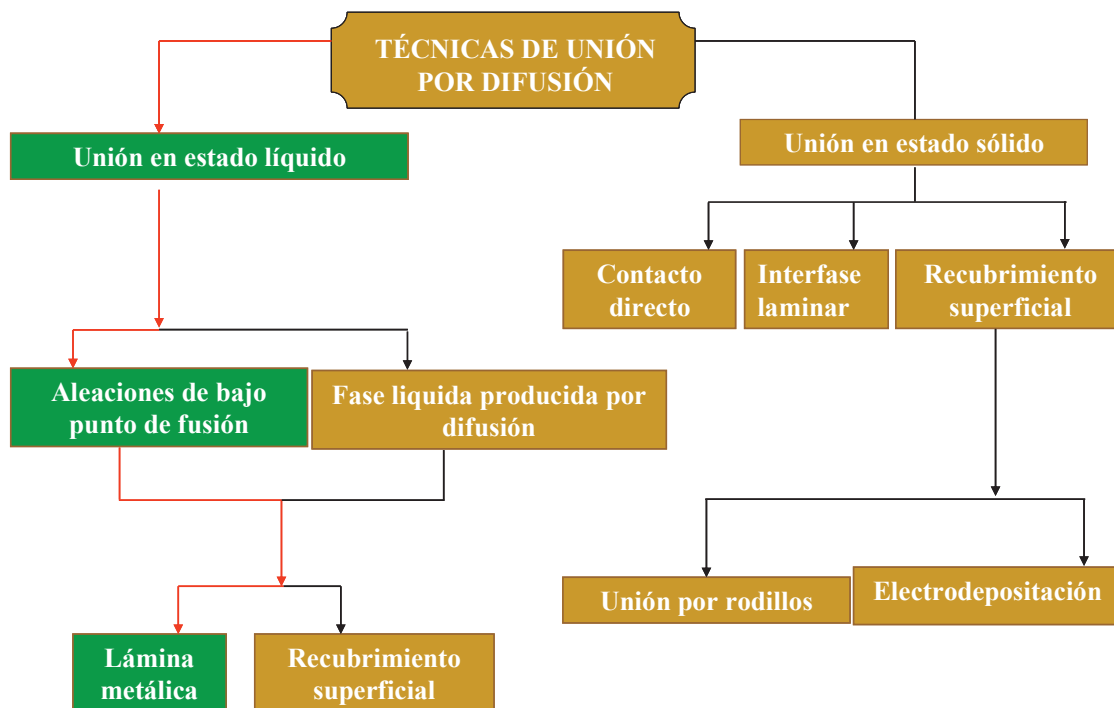


Figura 2.2 Clasificación de algunas técnicas de unión por difusión <sup>[38]</sup>.

*En la unión en estado sólido*, los componentes se unen sin llegar a la fase líquida. Las uniones directas logradas mediante este método son llevadas a cabo debido a un contacto interfacial muy íntimo existente entre ellos, así como de una subsecuente difusión. La soldadura y la difusión en estado sólido son los procesos de unión más comunes en estos tipos de unión directa. La soldadura involucra la fusión de uno de los componentes en la región de la interfase para promover la unión. Mientras que la unión por difusión en estado sólido, es producir la unión sin fundir alguno de los componentes base. La unión ocurre con o sin transferencia de masa a través de la interfase. En este caso la unión es un resultado de la transferencia de carga cruzando la interfase por la fuerza de van der Waals establecidas entre los materiales (unión física). La transferencia de masa ocurre cuando la especie atómica del material base difunde cruzando la interfase (unión química). En este caso la interfase resultante puede tener una capa de difusión o una capa de reacción dependiendo de la termodinámica del sistema y las condiciones de unión.

En cuanto a las ventajas de este método de unión directa pueden ser: un procedimiento de fabricación simple, no existe fusión del material a unir, permite la unión de materiales disímiles y potencialmente proporciona una muy alta resistencia de unión. Sin embargo existen también algunas limitaciones y desventajas como son: solo muestras relativamente planas pueden unirse, se requiere de una atmósfera al vacío o de gas inerte, y por siguiente, debe aplicarse una presión. La necesidad de aplicar presión durante la difusión de unión impone restricciones sobre la geometría de unión [13,25,39]

*La unión en estado líquido*, se refiere a la utilización de un material o aleación de bajo punto de fusión que promueva el enlace de los materiales base a través del líquido producido. Estos materiales intermedios presentan ventajas en las superficies de los materiales a unir, debido a que la mojabilidad del líquido del material de aporte (o también llamado “*Braze*”), pueden llenar las irregularidades que presentan los materiales mediante acción capilar entre las superficies y como consecuencia promover la unión. Este material intermedio restringe menos la demanda de una buena preparación del material o materiales así como el grado o forma de las superficies a unir.

Normalmente los materiales o aleaciones usados como elemento de unión en estado líquido contienen pequeñas cantidades de otros elementos tales como titanio, zirconio, níquel, molibdeno entre otros metales. Debido a la ductilidad que presentan y otras características mecánicas que les permita compensar la fragilidad de los cerámicos en algunas aplicaciones <sup>(22,40)</sup>.

## **2.6. Unión cerámico- metal**

Los materiales cerámicos son muy fuertes (especialmente en compresión), más refractarios, menos reactivos y térmicos o conductores que los metales. Sin embargo, obviamente existen algunas excepciones en estos ámbitos, tales como la conductividad de BeO o del AlN o de lo refractario del molibdeno, tántalo y tungsteno, debido a la diferencia de sus enlaces, los cerámicos están fuertemente enlazados mediante enlaces iónicos o covalentes. Estos enlaces son más fuertes que los enlaces metálicos y son la causa de la dureza y tenacidad, pero también de la baja ductilidad de los materiales cerámicos. Así como la presencia de electrones libres en los encales metálicos explican la eficacia de los metales en la conducción del calor y la electricidad; la alta sujeción de los electrones en las moléculas cerámicas es la causa de que estos materiales sean conductores pobres <sup>(2,33)</sup>.

Por lo que de acuerdo a las propiedades que ofrecen los materiales cerámicos avanzados para aplicaciones de ingeniería así como los metales, los procesos de unión como una ruta de fabricación también pueden ofrecer considerables ventajas económicas en muchos aspectos. El cual en algunas aplicaciones actuales normalmente es inevitable que los cerámicos se unan entre si o con los metales para producir uniones confiables mediante algunas de las rutas mencionadas anteriormente.

De hecho nuevas aplicaciones de las uniones incluyen componentes de ingeniería tales como  $\text{Si}_3\text{N}_4$  unido al rotor de un turbocargador o  $\text{SiC}$  unido a molibdeno para aplicaciones en un reactor o en contactos eléctricos por mencionar algunos. Sin embargo el uso de los cerámicos avanzados también puede depender de la confiabilidad del proceso de unión así como de las propiedades resultantes de la interfase <sup>[37]</sup>.

Por ejemplo, según los estudios realizados por G. Chaumat y colaboradores <sup>[41]</sup>, indican que el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ha sido fuertemente unido a un metal (Ti) usando una aleación de paladio-cobre (PdCu), debido a la presencia de un líquido formado por los metales y posteriormente la presencia de una interfase producto de la reacción de los componentes a unir. Mientras que en la unión de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  – Mo <sup>[42]</sup> por el proceso de unión en estado sólido, existe un decremento en la resistencia de unión debido a la presencia de poros atrapados y por la formación componentes frágiles en la interfase.

## **2.7. Unión por difusión en estado liquido (brazing).**

Es un proceso de unión en fase líquida donde el material “brazo” (un material de aporte metálico o aleación de bajo punto de fusión comparado con los componentes a unir por ejemplo, aluminio, plata, o cobre y sus aleaciones, como en nuestro caso) es introducido entre los dos componentes a unir y posteriormente es calentado normalmente a temperaturas mayores de  $450^\circ\text{C}$ , sin llegar a la temperatura de fusión de los materiales a unir, operado generalmente en una atmósfera controlada y/o al vacío para evitar la formación de óxidos metálicos. Es un proceso comúnmente usado para la manufactura de uniones de alta integridad con buenas propiedades mecánicas, térmicas y químicas. Esta técnica de unión ha sido ampliamente usada para crear uniones cerámico-cerámico y metal-cerámico.



Además, es un proceso de producción de amplio uso en diversas industrias incluyendo la automotriz (por ejemplo, para tubos, conductos o actualmente en turbocargadores como se presenta en figura 2.3) equipo eléctrico y electrónico (por ejemplo para unir cables, alambres o circuitos integrados y contactos), herramientas de corte (por ejemplo, para unir insertos de carburo o nitruro reforzado a partes finales) u otros usos. También ofrece algunas ventajas y limitantes como cualquier otro método. En la tabla 2.3 <sup>[2,33,43]</sup>, se resumen algunas ventajas y limitaciones del proceso de unión por brazing.

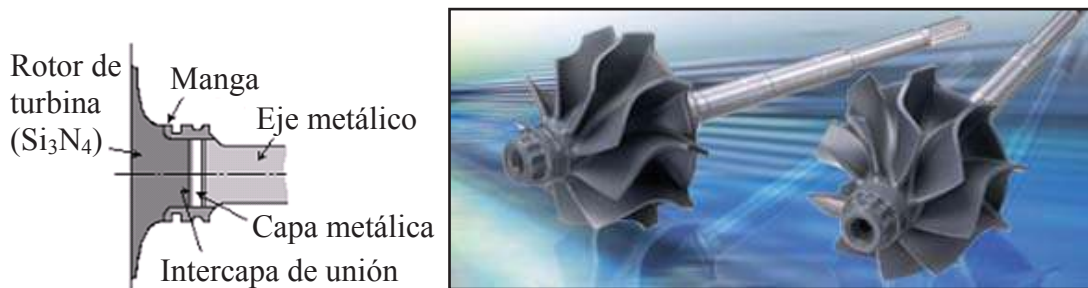


Figura 2.3 Turbocargador cerámico unido a un eje metálico <sup>[7,43]</sup>.

Tabla 2.3 Resumen de ventajas y limitantes de unión en fase líquido.

Ventajas	Limitantes
No existe fusión de material base	Las altas temperatura de servicio pueden debilitar la unión.
Excelente para la unión de ciertos materiales disímiles.	Requiere de un buen control de la atmósfera de trabajo.
Permite la unión de materiales porosos o con cierta rugosidad.	La resistencia de unión por lo general es menor que una unión en estado sólido.
Fácil de realizar.	
Baja distorsión / esfuerzos residuales (especialmente si CET son iguales).	

Cabe mencionar que el material metálico tiene que ser compatible física y químicamente con los materiales base para evitar la formación de fases interfaciales indeseables, tales como los inter metálicos de bajo punto de fusión, y permitir el mojado, la interdifusión y por consiguiente la unión.

Precisamente, la principal dificultad para llevar a cabo la unión por este método, es que se requiere que el material *braze* moje la superficie del cerámico, lo cual no es una tarea fácil, debido a que son materiales relativamente inertes además de poseer una elevada estabilidad.

Existen dos caminos para contrarrestar el problema de mojabilidad, el primero consiste en utilizar materiales metálicos que contengan un elemento (activo) aleado, capaz de cambiar la superficie química del cerámico tales como Ti, Nb, Va, Zr, Cr, Co, Ni etc., además éstos pueden ser utilizados como intercapas, para ayudar a disminuir o amortiguar los esfuerzos residuales producidos debido al enfriamiento de los componentes y la diferencia de coeficiente de expansión térmica, e incrementar la resistencia de unión, gracias a su ductilidad. El segundo se refiere en metalizar la superficie cerámica. Este método, consiste en aplicar una capa metálica delgada en la superficie cerámica para así facilitar la mojabilidad. Por lo que los métodos de metalización más comunes son con los procesos molibdeno-magnesio y el método directo con cobre.

Particularmente, en el primer método se ha encontrado en otros estudios, la utilización de aleaciones tales como Ag-Cu-Ti, Ni-Cr-P, Cr-Br-Ni, Ni-Cu-Ti, Ag-Zn-Cd, Al-Ti, etcétera, todos en diferentes composiciones en por ciento en peso, con el objetivo de mojar el cerámico y establecer el enlace. La figura 2.4, muestra el ángulo de contacto de algunos de estos compuestos sobre el cerámico <sup>(10,43-46)</sup>.

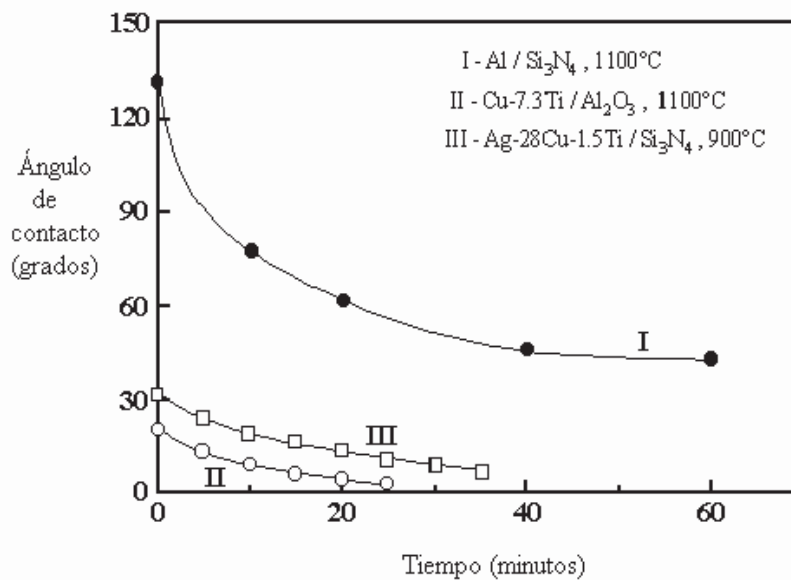


Figura 2.4 Efecto del tiempo y la temperatura sobre el ángulo de contacto metal-cerámico <sup>[47]</sup>.

## 2.8 Mojabilidad de los cerámicos.

Normalmente es difícil lograr la mojabilidad de los cerámicos particularmente el SiC y el Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> debido a su elevada estabilidad química <sup>(10)</sup>. Sin embargo, es necesario que el metal líquido sea considerado como un factor importante en la integración del material cerámico-metal o cerámico-cerámico. La cual puede ser llevada a cabo mediante algunos de los métodos anteriores (metalizado o braze).

La mojabilidad es un parámetro que sirve para medir cuando un material moja a otro y puede ser definida como la extensión a la cual un líquido (metal) puede ser disperso sobre una superficie sólida o sustrato (cerámico en este caso) y está indicada por el ángulo de contacto ( $\theta$ ) que se forma entre una gota líquida sobre un sustrato como se aprecia en la figura 2.5.

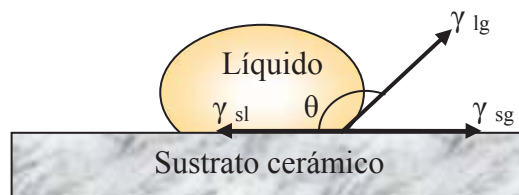


Figura 2.5. Fuerzas superficiales actuando en un líquido en equilibrio sobre un sólido.

De manera que la mojabilidad está determinada por las fuerzas de energía superficial (tensión superficial) del sistema tales como:

$\gamma_{sl}$  = Energía superficial en la interfase sólido-líquido.

$\gamma_{lg}$  = Energía superficial en la interfase líquido-gas.

$\gamma_{sg}$  = Energía superficial en la interfase sólido-gas.

Se puede establecer la energía superficial como la oposición que presentan los líquidos a ser penetrados y si  $\gamma_{lg}$  es mayor que  $\gamma_{sl}$  y  $\gamma_{sg}$  el líquido tiende a formarse más esférico sobre el sustrato, teniendo un área mínima de superficie, y si  $\gamma_{sg}$  es mayor, el líquido tiende a mojar y esparcirse sobre la superficie disminuyendo el ángulo de contacto <sup>(3,48,10)</sup>. Por tal razón la mojabilidad está en función de la energía superficial del sistema y ocurre cuando la viscosidad de la fase líquida es baja y

cuando la energía del sistema es también baja. Este método denominado de la gota líquida está relacionado mediante la ecuación de Young como:

$$\gamma_{lg} \cos \theta = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \quad (2.1)$$

De lo que:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (2.2)$$

De acuerdo a lo anterior el ángulo de contacto  $\theta$  que se forma entre el líquido y la superficie sólida está relacionado con las tres energías superficiales y se dice que un metal líquido está en reposo y en equilibrio si  $\theta$  es igual a  $90^\circ$ , es decir, el líquido no se esparce ni se contrae por que las energías  $\gamma_{sl}$  y  $\gamma_{sg}$  son iguales en direcciones opuestas. Rompiéndose este equilibrio se establece que un líquido moja un material o no, si el ángulo formado entre la gota del metal es:

$\theta > 90^\circ$  el metal no moja al cerámico.

$\theta < 90^\circ$  el metal moja al cerámico.

Esto se puede observar mejor en la figura 2.6, donde se indica cuando a) el líquido moja a la superficie sólida (cerámico) y b) cuando el líquido no moja a la misma. El caso extremo es cuando  $\theta$  se aproxima a cero, entonces el líquido se esparce sobre el sólido, el mojado es perfecto. Algunos estudios realizados hasta ahora indican que las mediciones del ángulo de contacto se llevan a cabo directamente de fotografías tomadas durante los experimentos <sup>[3,15]</sup>.

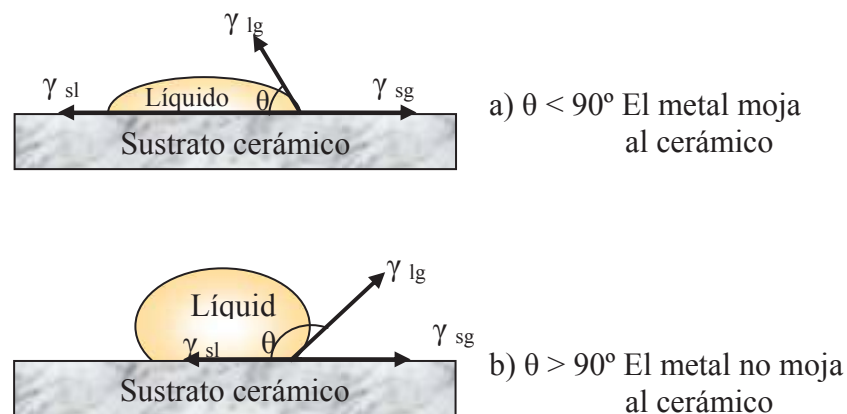


Figura 2.6. Ángulos de mojado de un líquido sobre un sustrato sólido.

Como se puede ver la manufactura de unión de materiales cerámicos a metales por el proceso brazing envuelven una fase líquida durante el proceso de unión por lo que la compatibilidad y el mojado entre ellos son factores importantes a considerar para obtener una unión entre los materiales.

## 2.9 Interfases entre cerámico-metal.

Existen diferentes rutas por las que una interfase puede llegar a formarse, todo depende del sistema cerámico-cerámico o cerámico-metal utilizado. Respecto a las interfases metal/cerámico, estas deben de involucrar adecuadas interacciones para satisfacer un gran número de aplicaciones de tecnología donde se requieren propiedades mecánicas o magnéticas, ópticas y eléctricas así como térmicas, dado que estas propiedades dependen de las características que presenten las interfases, tales como su estructura atómica y composición. Generalmente cuando se lleva a cabo la unión de cerámicos y metales, la morfología interfacial se puede clasificar en tres grupos importantes:

a) *Las interfases sin reacción y sin capa de difusión* (ver figura 2.7): las interfases son microscópicas planas y coherentes (epitaxiales). En estos casos de sistemas sin reacción, la física de adhesión muestra los tres tipos de fuerza que pueden aparecer durante el contacto entre los dos materiales, como rangos largos de fuerzas relacionados con los mecanismos de polarización (ejemplo materiales dieléctricos), rangos medios de fuerza correspondientes a las interacciones de van der Waals y de fuerzas de rangos muy cortos (0.1-0.2nm) que involucran fuertes enlaces químicos inter-moleculares.



Figura 2.7. Interfase sin reacción y sin capa de difusión.

b) *Interfases con una Capa de Difusión*: las interfases que se forman entre el componente cerámico y metal son originadas o formadas solamente por ínter difusión de los materiales sin llegar a reaccionar entre ellos. Difusión por transferencia de masa sin reaccionar, la figura 2.8, muestra una forma de esta interfase.

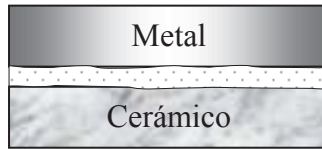


Figura 2.8. Interfase con una capa de difusión.

c) *Interfases con una capa de reacción:* Comúnmente la mayor parte de las uniones entre metal/cerámico reaccionan químicamente en la interfase como se representa en figura 2.9. En algunos casos muchos compuestos se forman a lo largo de la interfase como resultado de una reacción química entre el cerámico y el metal, y en otros casos, cuando la reacción ocurre en la interfase, la resistencia es más compleja para su análisis y depende de las propiedades mismas y de la adhesión de las nuevas fases.

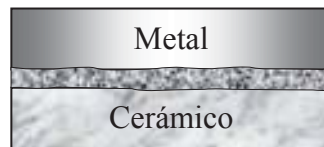


Figura 2.9. Interfase con una capa de reacción.

La reacción química durante el enlace en estado sólido ocurre cuando la transferencia de masa cruza la interfase, resultando en la formación de capas interfaciales con propiedades que difieren de aquellos componentes cerámicos o metales. Tales productos de reacción pueden tener un efecto drástico sobre las propiedades de unión, ya sea que se formen o no nuevas fases, dependiendo de las propiedades termodinámicas del sistema metal/cerámico y las condiciones experimentales.

Las reacciones interfaciales son procesos irreversibles, la reacción química en la interfase metal/cerámico es considerada en equilibrio desde un punto de vista termodinámico, donde los productos de reacción posibles y las condiciones se determinan de datos termodinámicos disponibles para los sistema de trabajo en función del tiempo, temperatura y presión. Las capas de difusión y reacción primeramente crecen en el metal pero ligeramente solo en cerámicos, debido a que la difusión atómica es por mucho más fácil en metales que en cerámicos <sup>[25, 49-53]</sup>.

### 2.9.1 Diagramas de fase.

El diagrama de fase como una herramienta gráfica, es utilizado tanto por ingenieros y científicos para entender y predecir muchos aspectos del comportamiento de los materiales, tales como las fases presentes, la solubilidad de un elemento en otro, la temperatura a la cual comienza a fundirse las diferentes fases o la temperatura en que comienzan a solidificar a diferentes composiciones y temperaturas <sup>[13]</sup>.

#### a). Cobre-Zinc (Cu-Zn).

Los latones de cobre-zinc están compuestos por una serie de aleaciones de cobre con adiciones de zinc entre el 5 y 40%. El cobre forma soluciones sólidas de sustitución con zinc hasta aproximadamente un 35%, como se indica en la región de fase totalmente alfa del diagrama de la figura 2.10. Cuando el contenido en zinc alcanza alrededor del 40% se forman aleaciones de dos fases: alfa y beta.

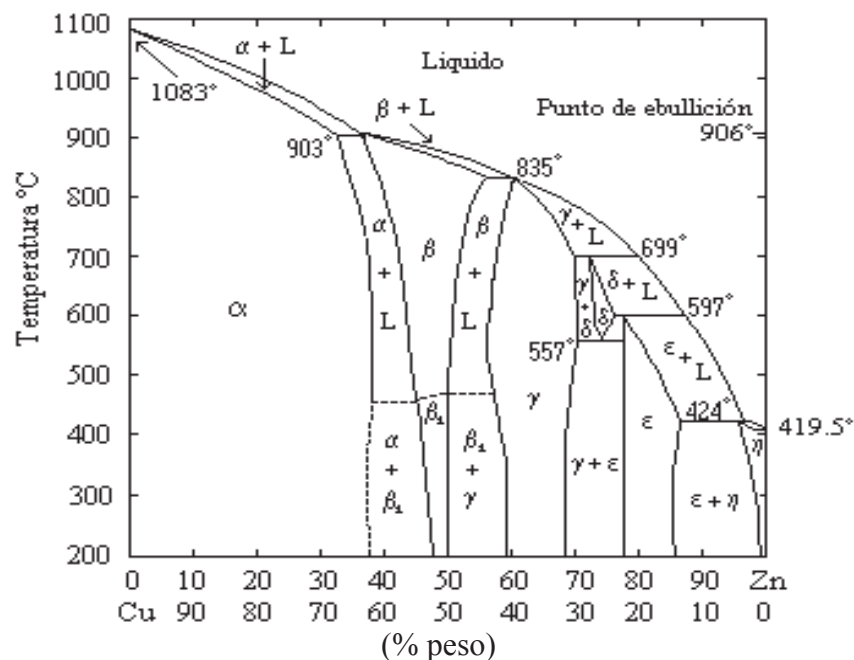


Figura 2.10. Diagrama de equilibrio cobre-zinc <sup>[13]</sup>.

Como se puede apreciar en la figura 2.10 existe una serie de regiones monofásicas y bifásicas a diferentes composiciones y temperaturas entre las fases terminales ( $\alpha$ - $\eta$ ). Por ejemplo, con un contenido entre 20% a 30% de zinc a 1100°C la aleación está en una fase completamente líquida y, a medida que disminuye la temperatura hasta 950° C se forma una nueva fase resultado de la combinación entre los dos componentes. Además, se logra distinguir algunos puntos peritéticos en el diagrama por ejemplo, entre 35 a 38% y 59 a 63% de zinc así como un punto eutectoide en la región más baja de la fase  $\delta$  entre otras fases que se pueden apreciar <sup>[13,54]</sup>.

### b). Cobre-silicio (Cu-Si).

En este sistema (silicio-cobre), debido a un decremento de la temperatura desde la fase líquida, por ejemplo desde 1200°C (1473 °K) hasta 1083°C (1356°K) el cobre comienza a cristalizar y formar algún compuesto hasta llegar a la temperatura y compuesto eutéctico que oscila entre 815°C (1088°K) a 821°C (1094°K), de 8 a 10% en peso de silicio o 0.16 y 0.20 % atómico. Como se puede ver en la Figura 2.11, varias fases de cobre y silicio pueden ocurrir o formarse entre la interacción de ellos en función de la temperatura y concentraciones de los mismos.

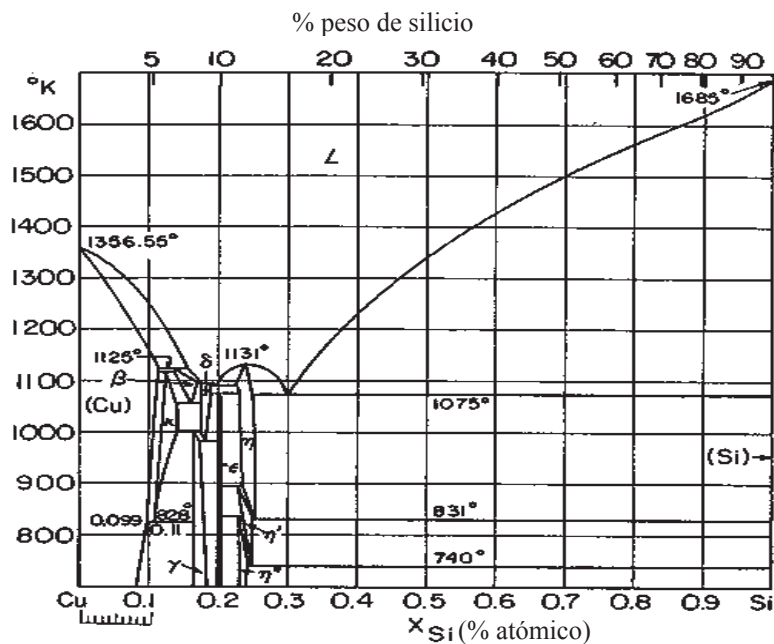


Figura 2.11. Diagrama de fase Cu-Si <sup>[55]</sup>.



De acuerdo a los estudios realizados por Elliott y Pearson <sup>[56]</sup> pueden formarse diferentes fases de siliciuros de cobre con diferentes composiciones a medida que la temperatura incrementa debido a la solubilidad del cobre en el silicio según Dorward y Kirkaldy <sup>[56]</sup> por ejemplo, la formación de Cu-Si en la fase  $\beta$  y  $\delta$  o  $\text{Cu}_5\text{-Si}$  en la fase  $\gamma$  así como de fases a bajas temperaturas llamados fases  $\eta$ ,  $\eta'$ ,  $\eta''$  entre otras fases que se pueden formar.

Por otra parte, se logra distinguir también algunos puntos peritéticos entre 0.23 – 0.25% y 0.13 – 0.16% atómico de silicio aproximadamente a 855° C al igual que los puntos eutectoides por ejemplo en las partes bajas de las fases  $\kappa$  y  $\beta$ , donde, estas soluciones sólidas intermedias dentro del diagrama están separadas por otras fases o regiones bifásicas.

### c). Cobre-titanio (Cu-Ti).

Según los estudios realizados por Shunk <sup>(56)</sup> en este diagrama de fase, se han encontrado muchas contradicciones particularmente debido a la naturaleza y formación de las fases intermedias tales como  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\eta$  y  $\zeta$  como se indica en la figura 2.12, posiblemente debido a las impurezas presentes como  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  <sup>[55]</sup>. Sin embargo, se pueden concentrar en algunos puntos eutécticos que se forman producto de la interacción de cobre y titanio en contenidos de aproximadamente 23 y 50% en peso de titanio a 860°C y 961°C respectivamente, así como de una reacción eutéctica que se puede formar a una temperatura mínima de 800 °C en 93% de titanio.

El cobre desde la región casi puro, comienza a formar soluciones sólidas con titanio a partir de concentraciones bajas en por ciento en peso de este elemento como se observa en la misma figura 2.12, por lo que, medida que la solubilidad entre ellos aumenta y la temperatura, se pueden formar fases tales como  $\text{CuTi}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Ti}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$ ,  $\text{Cu}_4\text{Ti}_3$  según Schubert <sup>(55)</sup>. Muchas fases intermedias pueden llegar a formarse así como de regiones bifásicas a partir de las fases terminales (Cu y Ti) de diferentes composiciones o algunas otras según Pearson <sup>(55)</sup> tales como  $\beta\text{-Cu}_3\text{Ti}$ ,  $\epsilon\text{-CuTi}_3$ .

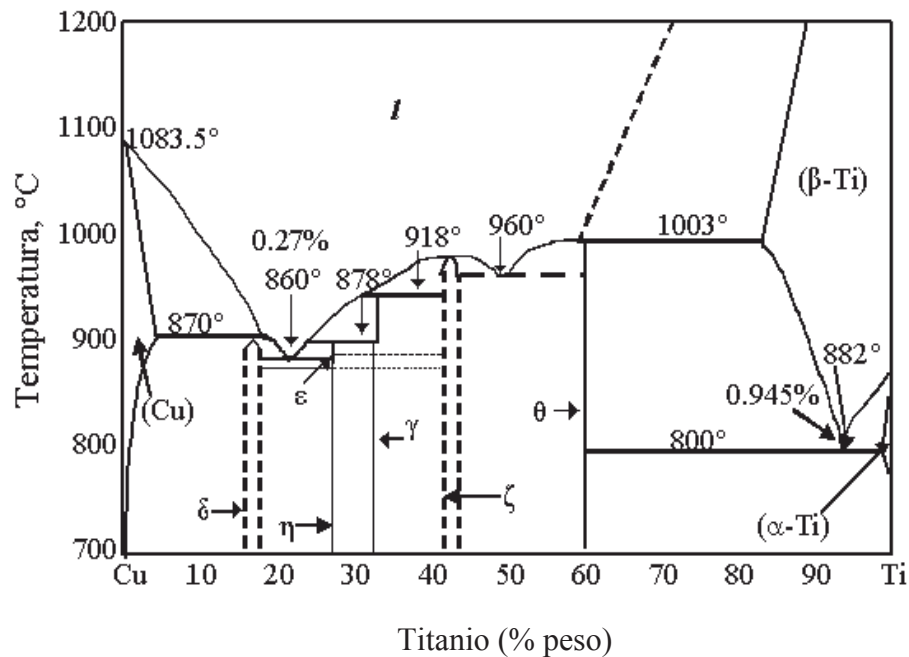


Figura 2.12. Diagrama de fase Cu-Ti <sup>[56]</sup>.

#### d). Titanio-silicio (Ti-Si).

Como se mencionó con anterioridad, existe la alotropía del titanio. En la figura 2.13, se corrobora tal cambio. Es decir, de la fase  $\alpha$  desde la temperatura ambiente a la fase  $\beta$ , ocurriendo el cambio aproximadamente a 882°C. Sin embargo, estas fases pueden cambiar su estabilidad debido a las combinaciones de este elemento con otros. En este caso, el silicio esencialmente no disuelve al titanio pero debido a la solubilidad de este último por el silicio, se pueden formar reacciones intermedias tales como  $\text{TiSi}_2$  rico en contenido de silicio,  $\text{Ti}_3\text{Si}$  rico en contenido de titanio,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_4$  etc., dependiendo de las composiciones y la temperatura <sup>[25,55,]</sup>.

Otras reacciones se pueden formar a partir de estas fases intermedias en regiones de dos fases. Además, el diagrama presenta algunos puntos: eutéticos, peritéticos y eutectoides, un eutectoide se observa en la región más baja de la fase  $\beta$  entre otros puntos, todos ellos a diferentes concentraciones y temperaturas. Por ejemplo, a 13.5, 64.2 y 83.8% atómico de silicio a 1330, y 1480° C se forman los eutéticos <sup>[57]</sup>.

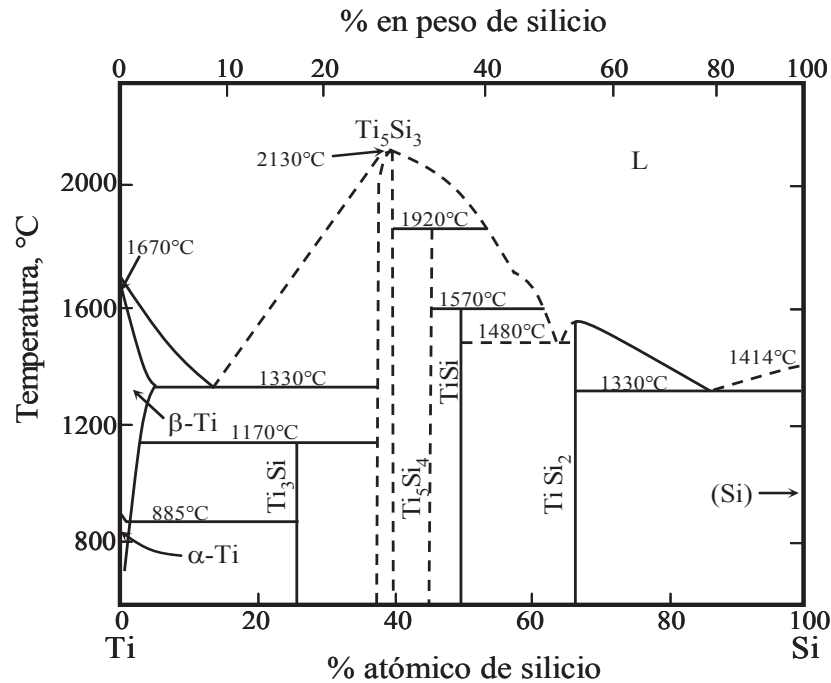


Figura 2.13. Diagrama de fase Ti-Si.

## 2.10. Parámetros experimentales de unión.

Generalmente las principales variables que influyen en la unión de los materiales cerámico-cerámico o cerámico-metal son: la presión, temperatura, tiempo y la rugosidad de las superficies, las cuales deben ser considerados para que la unión pueda llevarse a cabo. Cabe mencionar que estos parámetros actúan conjuntamente, sin embargo, a continuación se presentan algunas características en forma separada.

### a) Temperatura.

La temperatura es el parámetro más importante en el proceso de unión, ya que: i) un pequeño cambio en la temperatura afecta los procesos cinéticos de unión, la difusión y el crecimiento interfacial, ii) eventualmente todos los mecanismos de unión por difusión son sensibles a la temperatura, deformación plástica y difusión.

Debido a un incremento en la temperatura, el esfuerzo del flujo plástico disminuye y aumenta la interacción en una interfase metal/cerámico promoviendo la creciente movilidad de los átomos, así como la difusión y unión de los componentes. Sin embargo, para una temperatura muy elevada se puede obtener un decremento en la resistencia de unión generado por los esfuerzos residuales desarrollados durante el enfriamiento, como resultado de la diferencia en el coeficiente de expansión térmica. Generalmente, la temperatura requerida para obtener suficiente resistencia de la unión en el proceso en fase sólida, esta típicamente dentro de los rangos de 50 y 95% de la temperatura de fusión del material base. Tomando en cuenta también para la unión metal/cerámico o cerámico-cerámico, la presión atmosférica y el tiempo de unión <sup>[22,25]</sup>.

b) Tiempo.

Este parámetro en la unión de las superficies puede variar desde un segundo hasta varias horas dependiendo de la combinación metal/cerámico y de parámetros como la temperatura. Además está fuertemente relacionado con la temperatura y presión. Un tiempo de unión relativamente corto es usualmente requerido para formar un enlace fuerte entre un metal y el cerámico bajo las condiciones de temperatura y presión los cuales son suficientes para causar la deformación del metal. Y cuando el tiempo es prolongado o la temperatura es muy elevada, la reacción química puede progresar en las interfases de algunos sistemas y por lo tanto influir en la calidad de unión de ambas superficies <sup>[25,58]</sup>.

c) Rugosidad de las superficies.

Normalmente, en los procesos de unión de cerámicos a metales en estado sólido, la superficie debe ser muy plana para un mejor y mayor contacto íntimo entre ellos, mientras que, para el caso de unión por difusión en estado líquido (brazing) esto no es tan estricto, ya que el metal líquido “braze” puede llenar las irregularidades existentes en las superficies de los materiales base e incrementar el contacto en ellos. Sin embargo, es recomendable realizar una preparación superficial para mejorar la unión.

Esta etapa contempla tareas principales como: producir una superficie libre de contaminantes que pueden ser capas de aceite, capas superficiales de productos de corrosión o alguna otra capa protectora que podría inhibir el enlace. De modo que, una vez teniendo las superficies limpias entonces es preciso asegurarse que exista una uniformidad macroscópica entre las superficies. Sin esto, una carencia de uniformidad de la superficie, puede limitar el contacto íntimo entre ellos. Por igual, es necesario pulir las superficies de ambos materiales antes de que sean unidos mejorando el área de contacto inicial metal-cerámico y previniendo la formación de grandes huecos.

#### d) Atmósfera.

El medio ambiente en el cual se lleva a cabo el proceso de unión es un factor cuya importancia radica en la unión plena de dos superficies. De esto depende en gran medida evitar la oxidación de los sistemas. Por lo que los procesos de unión metal-cerámico son desarrollados comúnmente en una atmósfera de bajo contenido de oxígeno, como en ambientes de gas inerte (Ar, N<sub>2</sub>) a una presión generalmente de 100 kPa ( $\approx 1$  atm) o en atmósfera de vacío.

Lo interesante de utilizar estos gases, es por que son totalmente inertes químicamente, pero existen diferencias físicas entre los gases que podrían afectar su eficiencia como medios de unión. Sin embargo, es conveniente el uso de gases inertes ya que son de poca afinidad con la capa de óxido formado sobre la superficie de los componentes metálicos o de los materiales cerámicos. De lo contrario, la presencia de películas de óxido formados por la interacción con el oxígeno en el aire, actúan como barrera e impiden el contacto directo entre los materiales. Por lo tanto, es de crucial importancia utilizar un proceso cuidadoso de remoción de óxidos antes de cargar los componentes dentro del equipo, para llevar a cabo la unión <sup>[25,47,59]</sup>

### **2.11. Mecanismos y problemas de unión cerámico-metal.**

La capacidad de deformarse plásticamente la mayoría de los materiales cerámicos es muy pobre o casi nulo debido a la elevada rigidez que presentan en comparación de la mayoría de los metales. Sin embargo, la ductilidad que ofrecen los metales son atractivos en la integración con los cerámicos, mediante adecuadas técnicas basadas en la unión de cerámico/cerámico o cerámico/metal como en este caso.

Uno de los principales requerimientos en las uniones por difusión, es la creación de un contacto íntimo de las superficies a unir. De hecho, un buen contacto íntimo ayudaría a mejorar la difusión entre los materiales en un tiempo razonable. Por lo que, a partir de la ductilidad del metal y por el efecto de la temperatura, la deformación plástica conlleva al incremento en el área de contacto de las superficies y mediante la transferencia de masa y difusión se puede esperar la unión de los materiales. Sin embargo, como cualquier otro proceso, es típico esperar problemas de unión apegados a la interfase, desde el punto de vista microscópico. Problemas que se ven reflejados en la mala unión o en uniones débiles provocadas por los defectos en forma de poros sobre la interfase o islas sin unir, que resulta a su vez una reducción en la resistencia de unión de dichos componentes. Así como de la presencia de inclusiones extrañas o grietas que se generen dentro del cerámico o por una falta de interacción entre el metal/cerámico <sup>[25,47]</sup>. De forma tal, que, algunas de estas limitantes en la unión de materiales se observan en la figura 2.14.

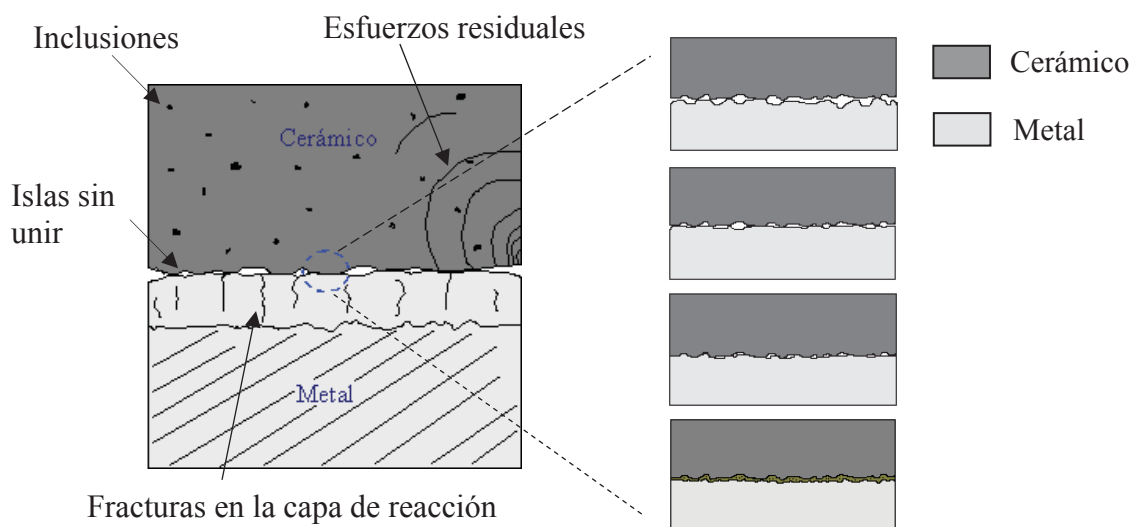


Figura 2.14. Secuencia de enlace durante la unión por difusión cerámico-metal <sup>[27,47]</sup>.

Los desarrollos de los esfuerzos residuales en la interfase cuando el material es enfriado desde la temperatura de unión hasta la temperatura ambiente, es otro de los problemas en la unión de cerámico/metal, debido a la diferencia en estabilidad dimensional (coeficiente de expansión térmica) entre los materiales cerámicos y metálicos. Cuando los coeficientes de expansión térmica son muy

diferentes entre los materiales a unir, los esfuerzos residuales generados conducen a una disminución en la resistencia de unión y en algunos casos a la falla durante o después del proceso de unión.

Normalmente los cerámicos tienen un bajo coeficiente de expansión térmica (alta estabilidad dimensional) por ejemplo, el SiC y Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 4.5 y 3.2 x10<sup>-6</sup> °C respectivamente, por mencionar algunos comparado con los metales (por ejemplo, hierro Fe, 12.6x10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>), tal que mediante esa diferencia es factible la formación de dichos esfuerzos residuales. [10,47].

Para el caso de uniones metal/cerámico, tales esfuerzos se pueden reducir por dos métodos. El primero, consiste en insertar un metal aproximadamente con el mismo coeficiente de expansión o cercano al del cerámico tales como Ti, Nb, W, etc., mientras que el otro método, implica el uso de un metal dúctil, que fácilmente desarrolle una deformación plástica por arriba del esfuerzo térmico como la aleación en este caso.

Por otro lado, la cantidad y distribución de los esfuerzos residuales en una unión metal/cerámico dependen de parámetros tales como el coeficiente de expansión térmico (CET), el módulo elástico del metal y del cerámico. Así mismo la geometría, temperatura, y el espesor de la capa de reacción, tienen una cierta influencia en la unión

Los esfuerzos residuales con altas concentraciones generalmente se encuentran cercanos a la interfase, dependiendo además, de la forma y dimensión de los materiales. En muestras cilíndricas, la amplitud de los esfuerzos se incrementa con el diámetro de unión. Mientras que para muestras rectangulares, las esquinas de las fases de unión actúan como puntos de alta concentración de esfuerzos [27,47, 60].

## **2.12 Evaluación mecánica de la unión.**

Un factor clave en los procesos de unión desde el punto de vista tanto del diseño como de la confiabilidad, es la resistencia mecánica, resultado de la interfase de unión. Por lo cual es importante seleccionar un medio capaz de predecir con un alto grado de confianza, la funcionalidad o no del componente bajo ciertas condiciones típicas de operación.

En las uniones cerámico-metal, existen una cierta variedad de propiedades que deben ser consideradas tales como propiedades mecánicas, eléctricas o térmicas entre otras, cuya unión depende de la aplicación en particular. En algunos casos, unas propiedades son más importantes que otras. Sin embargo, las propiedades mecánicas son de las más tomadas en cuenta en cualquier tipo de unión.

Por lo anterior, existen una variedad de métodos que han sido desarrollados para medir la resistencia de la unión entre los materiales unidos o soldados, de las cuales, las más comunes son: pruebas de tensión, al corte o cizallamiento y de flexión o dobléz. Particularmente en los materiales duros y frágiles (cerámicos por ejemplo) que poseen elasticidad pero ninguna plasticidad, no responden bien a los ensayos de tensión, debido a problemas en la preparación de las muestras de prueba, además de una estricta alineación de la carga aplicada y posibles desajustes de las mordazas que sujetan el espécimen. De tal forma que no es común, los ensayos por tensión en materiales cerámicos.

De ahí la necesidad de establecer un método alternativo de evaluación en este tipo de uniones cerámico-metal, que oriente a obtener resultados seguros y significativos en términos tanto de la tenacidad como de la resistencia. Por lo que, a los cerámicos se puede aplicar ensayos de doblado, conocido también como flexión, por tres o cuatro puntos y de corte como una alternativa de evaluación en estos casos <sup>[2,3,27,]</sup>.

Por otro lado, en el caso del diseño, se requiere que la unión a ser evaluada proporcione información confiable sobre la resistencia de unión, la cual estará bajo carga ya sea por tres o cuatro puntos o al corte, como es en este trabajo. Aunque la resistencia, resultado de la unión cerámico/metal, es una función de la diferencia termico-elástico interfacial, así como de morfología y defectos interfaciales o de componentes formados cerca de la interfase. La figura 2.15, ilustra esquemáticamente diferentes tipos de pruebas al corte en uniones cerámico-metal en estado líquido.

El tipo a) se refiere a una muestra unida doblemente, o con otro componente. Sin embargo, en este tipo existe una limitante, ya que el equipo empleado es muy sensible a la descalibración. El tipo b) consiste básicamente en emplear una carga compresiva la cual sujeta la muestra y las fuerzas de corte aplicadas. El tipo c) utilizado en el presente estudio, consiste en un método bastante simple y común para medir la resistencia de una unión. En este caso se debe de tener cierta precaución para



evitar una fuerza excesiva al sujetar la probeta, la cual podría afectar en los resultados. Es decir, en un ensamble excesivo de la probeta en función de la línea de unión puede conducir a una flexión o fractura de los materiales unidos obteniendo datos no confiables. Otros estudios coinciden en distancias menores de 0.7 mm antes de la línea de unión. <sup>(3.61)</sup>

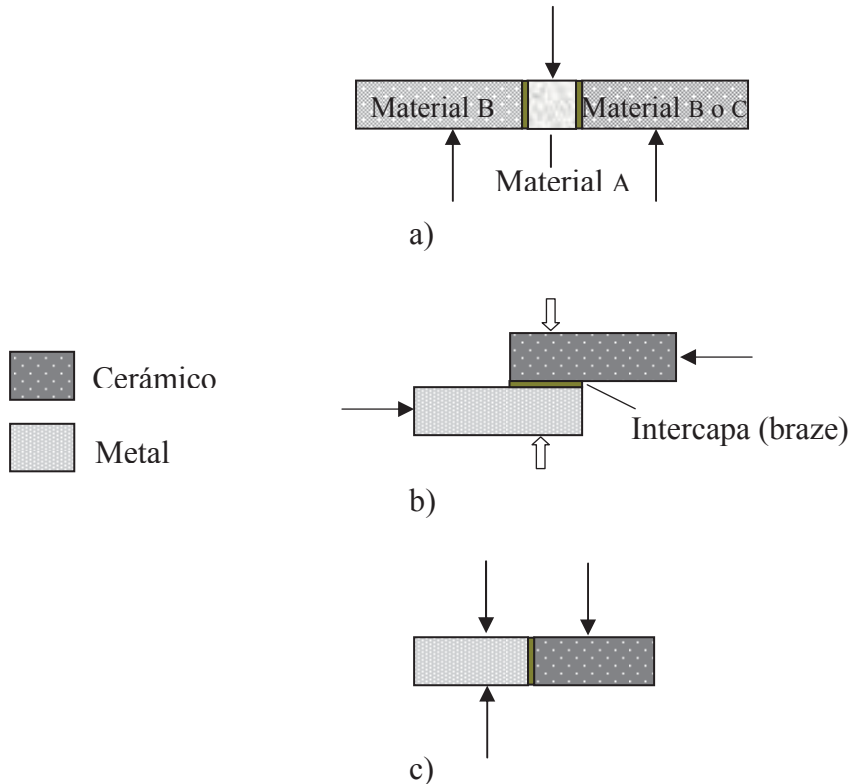


Figura 2.15. Algunos tipos de pruebas al corte en uniones cerámico/metal por brazing <sup>[3]</sup>.

En este tipo de pruebas al corte o cizallamiento de uniones cerámico-metal, la resistencia puede ser calculada usando la ecuación propuesta por A. M Hadian y A. E Martinelli <sup>(3.42)</sup> :

$$\tau = \frac{P_{\max}}{2A} \quad (2.3)$$

Donde:

$\tau$  = resistencia al corte (MPa)

$P_{\max}$  = carga de corte máximo (N)

$A$  = sección transversal de la muestra ( $\text{mm}^2$ )

Las pruebas al corte han sido usadas por varios investigadores, aunque las pruebas de flexión de tres o cuatro puntos son también comúnmente empleadas. Sin embargo aunque ambos están bajo un máximo esfuerzo, la prueba de flexión por cuatro puntos es más preferible debido a que ofrece mayor área del material expuesto a la carga. Además proporciona resultados más consistentes y confiables que por tres puntos, donde el esfuerzo ocurre únicamente a lo largo de una sola línea que se encuentra sobre la superficie de prueba de la barra opuesta al punto donde se aplica la carga.

Las pruebas de doblado (flexión) son los métodos más atractivos para la evaluación de la resistencia de cerámicos avanzados así como la resistencia de unión cerámico/metal, pero desafortunadamente no existe un método estándar universal adecuado para realizar dichas pruebas.

Los tamaños de las muestras de evaluación incluyendo la longitud y la sección transversal varían: El tamaño de los especímenes puede tener una insignificante influencia sobre los resultados debido a la naturaleza estática de la fractura en un material frágil. Generalmente si el tamaño de la probeta incrementa, la probabilidad de obtener un tamaño de flujo crítico que conlleve a un inicio de la falla puede incrementar dando como resultado una disminución en cuanto a la resistencia de unión. Consecuentemente la compatibilidad y la reproducibilidad de los datos pueden ser carentes. De forma tal que la mayoría de los investigadores e ingenieros normalmente coinciden en muestras de dimensiones de 10 a 50 mm., de longitud para pruebas de resistencia de unión <sup>[3, 62]</sup>.

## Capítulo III:

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los materiales de inicio y la operación de los equipos utilizados para la preparación y unión de las muestras así como el procedimiento experimental a seguir en cada uno de los puntos propuestos se describen a continuación en este capítulo. Así mismo se hace mención de algunas técnicas empleadas para la caracterización y evaluación de las muestras unidas.

#### 3.1 Seguimiento experimental de unión.

En la figura 3.1, se presenta un diagrama de seguimiento experimental empleado en la elaboración del presente trabajo de investigación.

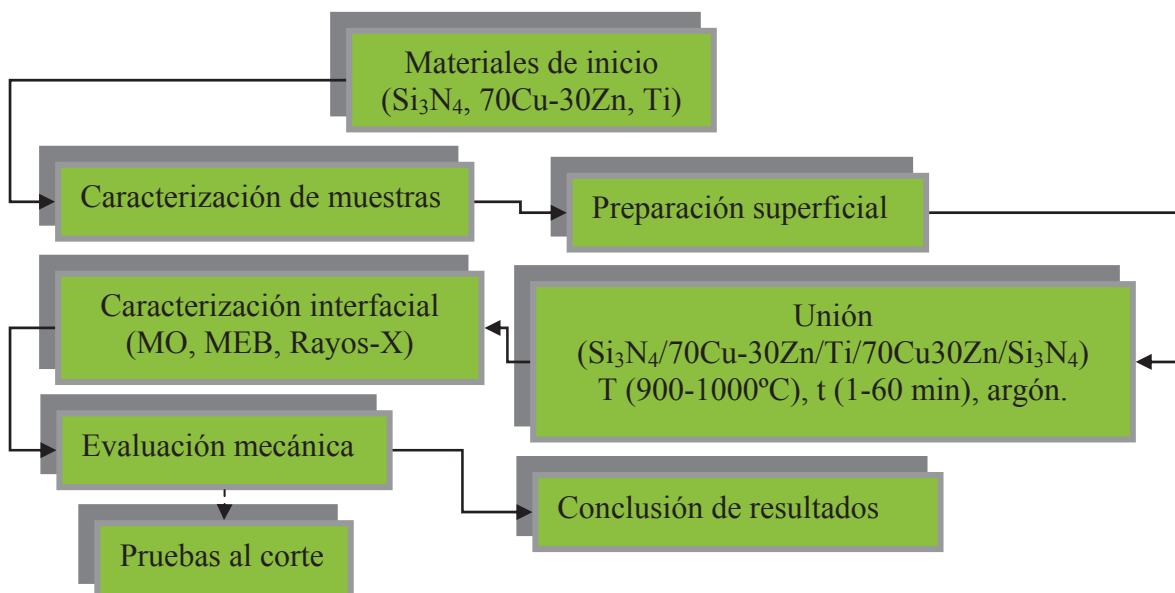


Figura 3.1. Diagrama de seguimiento experimental empleado.

### 3.2. Materiales de inicio.

Es necesario hacer notar que la obtención de los materiales de inicio utilizados en este trabajo tales como la aleación Cu-Zn y titanio fueron adquiridos de proveedores Alfa Aesar de la compañía Johnson Matthey (Ward Hill, Ma. USA), y el cerámico nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) de proveedores Ceralloy 147-31N del grupo Ceradyne Inc (Costa Mesa, CA. USA), presentando cada uno las especificaciones dimensionales correspondientes como se presentan en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Especificaciones dimensionales de los materiales de inicio.

	<b>Material</b>	<b>Forma</b>	<b>Pureza (%)</b>	<b>Dimensiones (mm)</b>	<b>Diámetro (mm)</b>	<b>Espesor (mm)</b>
<b>Alfa Aesar Johnson</b>	Titanio (Ti)	Lámina	99.7	100 × 100	----	0.81
	Aleación 70Cu-30Zn	Lámina	Comercial	150 × 450	----	0.025
<b>Ceralloy 147-31N</b>	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	Cilíndrica	Comercial	20	8	----

Cabe señalar que el nitruro de silicio fue procesado isostáticamente en caliente (HPSN) entre 1700°C a 1800°C usando  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$  como aditivos. En la tabla 3.2 se enlistan algunas propiedades físicas y mecánicas de estos materiales como papel importante a considerar en la realización del presente trabajo. Posteriormente para el proceso de unión, se tuvieron que realizar cortes de geometría cilíndrica con espesores de 3mm, 0.025mm y 0.81mm en muestras de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 70Cu-30Cu y Ti respectivamente, de 8mm de diámetro en cada muestra así como se enlistan en la tabla 3.3.

Tabla 3.2. Algunas propiedades físicas y mecánicas de los materiales de inicio.

Material	Temperatura de Fusión (°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Expansión Térmica (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	Resistencia (MPa)	Modulo de elasticidad (GPa)
$\beta$ - Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1900*	3.2	3.1	700-1000	310
Ti	1668	4.5	8.6	470	120
70Cu-30Zn	≈950	8.53	....	....	....

\* Temperatura de descomposición en una atmósfera de N<sub>2</sub>.

Tabla 33. Dimensiones de muestras para nuestras uniones.

<i>Muestras</i>	<i>Diámetro</i>	<i>Pureza</i>	<i>Espesor</i>
$\beta$ - Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	8mm	....	3 mm
Ti	8 mm	99.7%	0.81 mm
70Cu-30Zn	8 mm	Comercial	0.025 mm

Para efectuar los cortes, se utilizó una cortadora de precisión de disco de diamante (ISOMET BUEHLER 900) de baja velocidad mostrada en la figura 3.2, que gira de manera continua tocando su extremo en aceite que actúa al mismo tiempo como refrigerante. El uso del aceite es con el objetivo de evitar algún tipo de falla del disco o de algún calentamiento de la muestra a cortar.



Figura 3.2. Cortadora de precisión de disco de diamante.

### 3.2.1. Caracterización de las muestras.

Antes de efectuar algún tipo de experimento de unión, se realizaron estudios de caracterización a los materiales de inicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Ti, y 70Cu-30Zn) con el objetivo de corroborar la composición química y morfología superficial de dichos materiales utilizando el microscopio electrónico de barrido (MEB), difracción de rayos-X (DRX) y microscopía de fuerza atómica (MFA).

#### a) Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Se analizaron muestras de nitruro de silicio, titanio, así como la aleación 70Cu-300Zn. Para observar la microestructura de la muestra cerámica ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), fue fracturada y atacada con ácido fluorhídrico (HF) durante 25 minutos suspendido en la solución. Fue limpiado con chorros de alcohol y aire para posteriormente ser observada.

Las muestras metálicas se prepararon superficialmente mediante un desbaste con SiC de número 1200 para el caso del titanio y después con paño con suspensión de alúmina de  $0.05 \mu\text{m}$ . Mientras que para el caso de la aleación de cobre solamente se llevó a cabo la limpieza superficial con la misma suspensión de alúmina. Se limpiaron con agua, alcohol y posteriormente en ultrasonido con acetona. Después fueron observados en el JSM modelo 6400 del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas.

#### b) Difracción de rayos -X (DRX).

Las muestras metálicas de titanio (Ti) y la aleación de cobre (70Cu-30Zn) así como el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se analizaron en un difractómetro de rayos - X (SIMENS D5000) empleando una aceleración de voltaje de 40 keV y 20 mA en un rango de barrido de 10 a  $95^\circ$  con tamaño de paso de  $0.020^\circ$  y tiempo de medida entre pasos de 1.5 segundos. La preparación de las muestras fue desbaste, pulido en paño, limpieza en agua y posteriormente en ultrasonido (BRANSON, 2510).

## c) Microscopia electrónica de fuerzas atómicas (MFA).

Para el presente trabajo, la finalidad de realizar el estudio al cerámico  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y al titanio (Ti), es de tener un parámetro inicial aproximado de la rugosidad del que se parte. Por lo que, las muestras fueron analizadas mediante en el JSPM modelo 4210 del Instituto de Materiales de la UNAM. El equipo utilizó una punta de silicio con una frecuencia de resonancia de 150 kHz y una constante de fuerza de 4.5 N/m.

Generalmente el MFA trabaja llevando la punta del cantilever en contacto con la superficie de la cual se hace la imagen. Una fuerza iónica repulsiva aplicada desde la superficie a la punta dobla el cantilever hacia arriba. La cantidad de doblamiento, medida por un punto láser se refleja en un fotodetector indicando una señal al sistema convertidor de datos a imágenes. Al mantener la fuerza constante mientras rastrea la punta sobre la superficie, el movimiento vertical de la punta sigue el perfil de la superficie y se graba como la topografía de la superficie por el MFA. En la figura 3.3, se presenta un diseño característico de un microscopio de fuerzas atómicas.

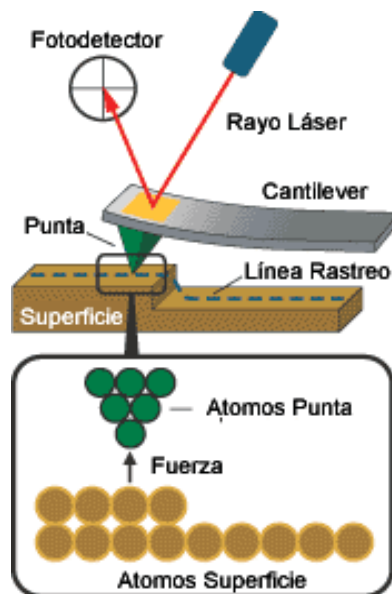


Figura 3.3. Diseño característico de un microscopio de fuerza atómica MFA <sup>(63)</sup>.

### 3.3 Análisis termodinámico.

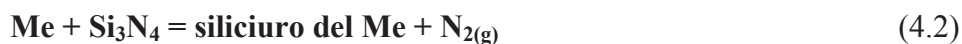
De acuerdo a los estudios que se han realizado hasta ahora, <sup>(3,25)</sup> es necesario realizar un previo análisis termodinámico antes de efectuar algún tipo de experimento de ensamble o unión. Esto con el propósito de predecir las posibles fases que se puedan formar, como resultado de la interacción durante la unión de los sistemas ( $\text{Si}_3\text{N}_4/70\text{Cu-30Zn/Ti/70Cu-30Zn/Si}_3\text{N}_4$ ). El análisis termodinámico es llevada a cabo mediante la ayuda del programa llamado F\*A\*C\*T (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics).

Este programa *F\*A\*C\*T* es una base de datos termodinámicos integrados que nos permite realizar diversos cálculos tales como la energía libre de Gibbs (G), energía interna (U), entropía (S), y entalpía (H) para diferentes especies, grupo de especies y para una reacción química o para un cambio específico en un estado de un sistema <sup>(64)</sup>.

El cálculo termodinámico se efectuó basándose en la estabilidad del cerámico así como de los sistemas de silicio-nitrógeno-titanio (Si-N-Ti) que resultan de la interacción del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y Ti bajo una atmósfera de gas inerte. El proceso de la reacción establece la descomposición del cerámico en silicio (Si) y en nitrógeno (N) de acuerdo a la siguiente reacción:



Debido a la energía libre de descomposición negativa ( $\Delta G^\circ < 0$ ) el silicio y el nitrógeno pueden difundir e interaccionar con un metal y se puede esperar la formación varios compuestos. De forma que al estar en contacto con un metal es posible esperar una serie de reacciones dependiendo de la compatibilidad del metal por el silicio o por el nitrógeno. En forma general la reacción química que se lleva a cabo entre el nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) y un metal sigue una de las tres rutas siguientes:





La interacción de silicio y el nitrógeno con un metal para formar siliciuros o nitruros de metal como indica la reacción 4.1 es la ruta que sigue el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en contacto con algunos metales tales como titanio, vanadio, circonio, niobio (Ti, Va, Zr, Nb), debido a la compatibilidad de éstos con silicio y nitrógeno para reaccionar y formar compuestos en la interfase. Además de la habilidad de tales elementos como el titanio considerado elemento activo (mencionado en el capítulo II) para interaccionar y promover la mojabilidad del cerámico e incrementar el enlace entre los componentes, así como de la elevada solubilidad por el nitrógeno.

Según los estudios de unión de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a metales usando como elemento de unión aleaciones tales como Ag-Cu-Ti, Ni-Cu-Ti, Co-Ti, Ti-Ag-Cu, Ni-Cu-Cr etcétera, realizados por diversos autores (23,34,62,) encontraron como productos de reacción la formación de diferentes fases por ejemplo, TiN,  $\text{Ti}_x\text{Si}_y$ , NiN, CrSi, entre otros, en la zona de reacción así como de la presencia de otros elementos intermezclados .

En este caso, el proceso de unión se pretende establecer entre nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) a titanio (Ti) empleando la aleación de cobre (70Cu-30Zn) como elemento de unión, la cual de acuerdo al diagrama de equilibrio binario de Cu-Zn (ver figura 2.10) indica que esta aleación funde aproximadamente a  $950^\circ\text{C}$ , mientras que el punto de evaporación del zinc es  $906^\circ\text{C}$ , por lo tanto, se espera que este elemento tienda a evaporarse. De ahí la selección de los diagramas de fase Cu-Ti y Cu-Si (ver figura 2.11 y 2.12) respectivamente, que nos muestran la formación de una serie de fases a diferentes composiciones y temperaturas que se pueden esperar, ya que el cobre de la aleación está en contacto con  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y con titanio durante la etapa de unión.

Mientras que la formación de nitruros o siliciuros de metal formados a partir de las reacciones 4.2 y 4.3 son probables principalmente debido a la baja solubilidad del metal por estos elementos como se ha mencionado, por ejemplo, el nitrógeno libre producido por la reacción 4.2 queda atrapado dentro del metal, cuando el metal tiene una baja solubilidad con este gas para formar nitruros de metal. De lo contrario, es común que este elemento puede escapar de la unión como gas o quedar atrapado en la interfase en forma de poro influenciando en la resistencia de unión. Si la reacción 4.2 se presenta, ocurre el crecimiento del siliciuro y previene el contacto directo entre nitruro y el metal minimizando la cantidad de metal en contacto con el cerámico produciendo la formación de otro

siliciuro con mayor contenido de silicio. Tal es el caso del enlace entre el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a Molibdeno (Mo) por prensado en caliente realizado por A. E. Martinelli <sup>(3)</sup>. La cual indican la formación principalmente de siliciuros de molibdeno tales como  $\text{Mo}_3\text{Si}$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  en la zona de reacción quedando libre o atrapado el nitrógeno, debido a la baja solubilidad del Mo por este gas.

Por lo tanto la termodinámica nos indica que es viable la unión de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a Ti empleando Cu-Zn como elemento de unión, sin embargo, se espera encontrar una serie de fases complejas entremezclados en la zona de reacción o interfase de unión, debido a la aleación Cu-Zn en forma líquida y el sistemas complejo Si-N-Ti-Cu-Zn envuelto durante el proceso de unión.

### 3.4 Preparación de las muestras.

Una vez teniendo las muestras de nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) y titanio (Ti) cortadas en las dimensiones mencionadas en la tabla 3.2, éstas presentan una serie de irregularidades en las superficies o en los bordes, como rebabas, mismos que obstaculizan el contacto íntimo entre ellos en la etapa experimental de unión, lo cual implica eliminar tales irregularidades.

La eliminación, se llevó a cabo mediante un procedimiento de pulido manual con el propósito de tener una reproducción en la preparación de las superficies, tomando en cuenta el siguiente orden de pulido:

a) Corte.

- El corte de las muestras del cerámico  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y titanio (Ti) se llevaron a cabo usando una cortadora de precisión de disco de diamante (ver figura 3.2) con dimensiones de 8 mm de diámetro para ambos y 3 mm de espesor para el caso del nitruro, mientras que para el metal fue de 0.81 mm de espesor.
- Los extremos de las muestras cortadas circularmente presentan pequeñas rebabas que son eliminados en el siguiente paso.

b) Desbaste y pulido superficial.

- Las irregularidades en los bordes de las muestras ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  y Ti) a ser unidas se eliminaron usando el papel de carburo de silicio (SiC) de número 400 y 600.
- La etapa de pulido para  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se desarrolló en un equipo (ECOMET 3, BUEHLER) a una velocidad de rotación de 100 rpm. en un disco de grano de diamante y la etapa de pulido se realiza con pasta de diamante de  $1\ \mu\text{m}$  y se finaliza con suspensión de alúmina de  $0.05\ \mu\text{m}$ .
- Mientras que para el titanio, el pulido fue con una lija de SiC de número 1000 y suspensión de alúmina de  $0.05\ \mu\text{m}$ .

c) Limpieza ultrasónica.

Por otro lado, para el caso de la aleación de cobre (70Cu-30Zn) la preparación superficial ha sido solamente pulido con suspensión de alúmina ( $0.05\ \mu\text{m}$ ), debido a su pequeño espesor ( $0.025\ \mu\text{m}$ ) para su manipulación, y la limpieza en el baño de ultrasonido con acetona. En procesos de unión cerámico-metal por “brazing” como es nuestro caso, no exigen una preparación superficial de las probetas tan exhaustivas como otros procesos de unión, por ejemplo, unión en estado sólido. Sin embargo, antes de llevar a acabo los experimentos de unión, es necesaria la limpieza con alcohol con el propósito de dejar las superficies libres de humedad, grasas o aceites, así como de algunos otros contaminantes que pudieran existir.

### 3.5. Descripción del equipo experimental de unión.

El equipo utilizado para los experimentos de unión del presente trabajo, se ilustra en la figura 3.4 consiste básicamente de un horno de resistencias de atmósfera controlada con cámara tubular de 8 cm de diámetro y 80 cm de longitud, sellado por un extremo. Se introdujo dentro de la cámara del horno, el dado con la muestra a unir, al cual se le suministra un gas inerte de argón en forma continua durante el experimento de unión.

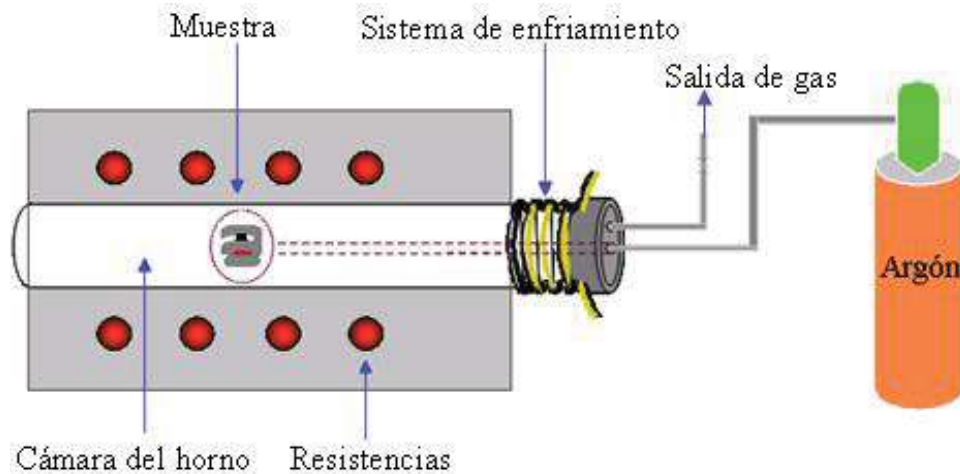


Figura 3.4. Esquema del equipo experimental de unión utilizado.

La boca del mismo tubo como se observa en la figura 3.4 es sellado con una tapa metálica de acero comercial donde tiene una espiral de cobre a su alrededor, donde fluye agua en forma continua para ayudar al enfriamiento del tubo y ayudar a que no se caliente en exceso la tapa metálica durante su operación.

La tapa metálica mencionada, tiene orificios en la parte central del mismo de 1 cm de diámetro que permiten la entrada y salida de flujo de gas a través de conexiones de cobre. Normalmente este equipo tiene una temperatura de operación de 1550°C.

### 3.6 Arreglo de la unión.

Los arreglos para los experimentos de unión consistieron de una muestra de nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), una muestra de titanio (Ti) y la laminilla de aleación de cobre (70Cu-30Zn), previamente limpias y pulidas, de tal forma que las superficies de nitruro y de titanio estuvieran de frente separadas únicamente por la laminilla de cobre.

Es decir, el acomodo de los componentes fue bajo el siguiente orden: primeramente, el cerámico  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , en seguida la laminilla de la aleación de cobre, el material de titanio, otra vez la aleación y posteriormente el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  quedando el arreglo en forma de sándwich como se muestra en la figura 3.5.

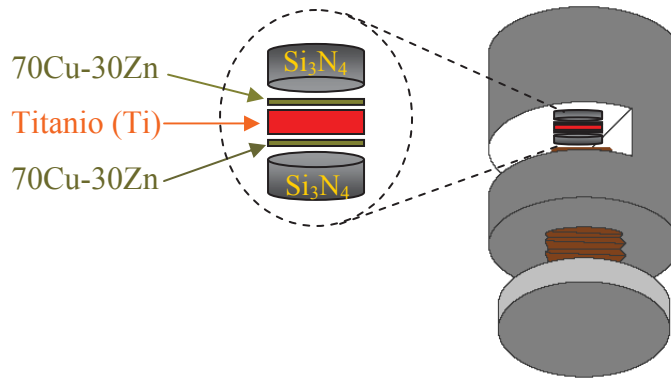


Figura 3.5. Arreglo de muestras de unión.

Una vez acomodado el ensamble, la muestra es insertada en un dado de grafito que actúa como un contenedor para mantenerlos en contacto y alineados. Se recubren con nitruro de boro (BN 99.5% puro) sobre las paredes del dado de grafito donde estará en contacto la muestra tal como se observa en la misma figura 3.5. El propósito de utilizar BN, es para eliminar o reducir la contaminación con el contacto entre la muestra a unir y las paredes internas del dado de grafito.

a) Experimentos de unión.

El dado conteniendo la muestra en forma de sándwich se inserta en el horno y entonces se inicia la etapa experimental de unión de  $\text{Si}_3\text{N}_4/70\text{Cu}-30\text{Zn}/\text{Ti}/70\text{Cu}-30\text{Zn}/\text{Si}_3\text{N}_4$ , bajo los parámetros de temperatura, tiempo y atmósfera como se muestra en la figura 3.6.

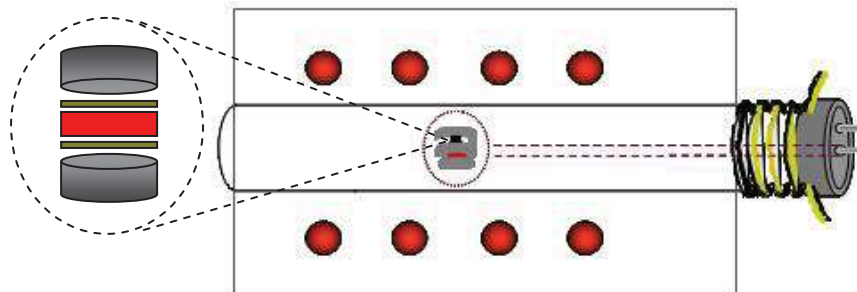


Figura 3.6. Horno de unión conteniendo las muestras a unir.

El horno conteniendo la muestra, se inicia con el ciclo de calentamiento entre los rangos de 900°C a 1000°C que se muestra en la figura 3.7 variando el tiempo de calentamiento.

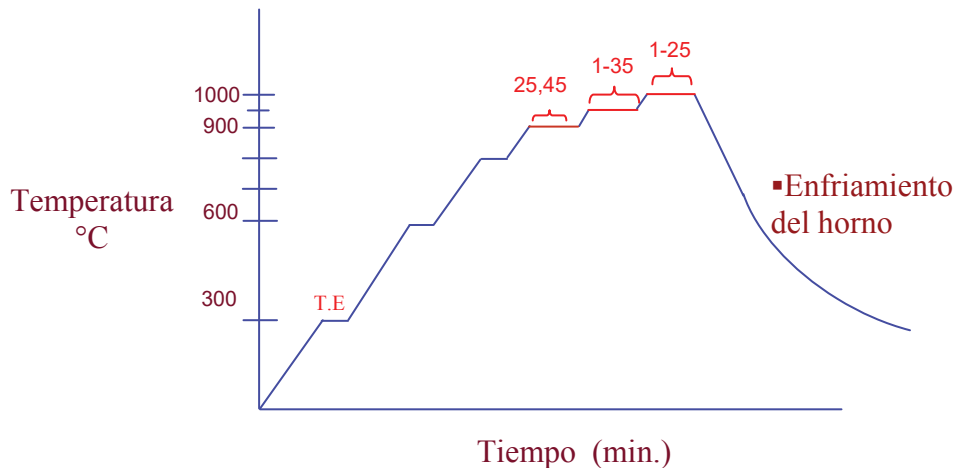


Figura 3.7. Ciclo de operación de los experimentos de unión.

El ciclo de calentamiento como se indica en la figura 3.7 se inicia desde la temperatura ambiente, programando la temperatura en el horno a 300°C, con la finalidad de que el interior del tubo llegue a la temperatura estable (T.E) señalado en la misma figura 3.7 en un tiempo de aproximadamente 10 minutos. Después se incrementa a 600°C con tiempos de estabilidad de 5 minutos, a 700°C y 800°C disminuyendo el tiempo de estabilidad a 2 y 1 minuto respectivamente, finalmente a la temperatura y tiempo de trabajo de unión, que osciló entre los rangos de 900°C a 1000°C en función de la temperatura de fusión de la aleación (950°C) según el diagrama de equilibrio binario ya descrito en el capítulo anterior y variando el tiempo de permanencia.

El tiempo de estabilidad en el interior del horno fue registrado gracias a una previa calibración que fue llevada a cabo mediante un termopar conectado en el interior del tubo del mismo equipo antes de realizar los experimentos de unión de este trabajo.

Los experimentos de unión se realizaron hasta 1000° C con la finalidad de asegurar que la aleación llegue a la fase líquida y analizar hasta qué temperatura es factible llevar acabo la unión disminuyendo dicho parámetro hasta 900°C a diferentes tiempos.

Al finalizar la experimentación de unión, la muestra es enfriada en el interior del horno hasta la temperatura ambiente.

### 3.7. Caracterización de la unión.

Una vez unidas las muestras, fueron montadas en resina epóxica, con la finalidad de evitar algún tipo de alteración en la interfase de unión producida, tener un mayor y fácil manipulación en la etapa de preparación superficial para posteriormente ser estudiados o caracterizados en su interfase. En la figura 3.8a se observa la muestra unida  $\text{Si}_3\text{N}_4/70\text{Cu-30Zn}/\text{Ti}/70\text{Cu-30Zn}/\text{Si}_3\text{N}_4$ , después es montada en resina como se muestra en la misma figura 3.8b, lista para ser cortada en su sección transversal señalado con una línea, la cual la figura 3.8b', representa la probeta cortada transversalmente.

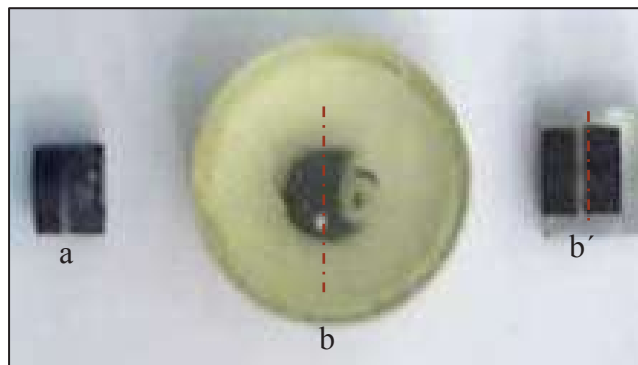


Figura 3.8. a) Muestra unida b) montadas en resina y c) cortada transversalmente.

Después del corte, las muestras son pulidas en paño utilizando una solución de alúmina de  $0.05 \mu\text{m}$ , en un equipo (ECOMET 3, BUEHLER), a una velocidad de rotación de 100 r.p.m. por 10 minutos, seguido de una limpieza superficial en la tina de ultrasonido (BRANSON 2510), del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas.

Es de tomar en cuenta, que en ésta etapa de preparación se requiere de una cierta habilidad para pulir las muestras, ya que es una unión entre un cerámico/metal en donde se pueden generar fracturas, pequeñas grietas o alguna alteración en la zona de unión y esto por consiguiente dificulte a la caracterización interfacial.

Las muestras unidas y cortadas transversalmente, además de la preparación superficial, fueron observadas mediante el Microscopio Electrónico de Barrido modelo 5910 LV, del Departamento de Posgrados en Metalurgia del Instituto Tecnológico de Morelia, con el objetivo de caracterizar la interacción entre el cerámico/metal así como la distribución de elementos (Mapeo) y análisis puntual por regiones en la zona de reacción.

### **3.8. Evaluación mecánica de unión.**

No solamente basta lograr unir un material con otro y realizar el estudio interfacial formado. Es necesario llevar a cabo pruebas que indiquen cual es la resistencia de unión para que esto sea un ensamble funcional. De forma tal, que la evaluación de resistencia consistió en pruebas de corte o cizallamiento en muestras unidas de sistemas  $\text{Si}_3\text{N}_4/70\text{Cu}-30\text{Zn}/\text{Ti}$  producidas en las dimensiones de  $10 \times 8$  mm de diametro para ambos (cerámico y titanio).

Tales pruebas fueron realizadas utilizando el mismo procedimiento de preparación superficial como en las uniones anteriores, con la diferencia básicamente en cuanto a las dimensiones de las muestras para los ensayos mecánicos, en forma de barra con las medidas ya mencionadas, por lo que, fue necesario diseñar un nuevo portamuestra de grafito con las medidas de los materiales a unir, capaz de mantenerlos alineadas durante el proceso de unión, así como el contacto entre ellos.

En la figura 3.9 se muestran el diseño del portamuestras de grafito que mantiene alineadas las piezas correspondientes de nitruro de silicio, titanio y el elemento de unión (70Cu-30Zn) mediante un tornillo.





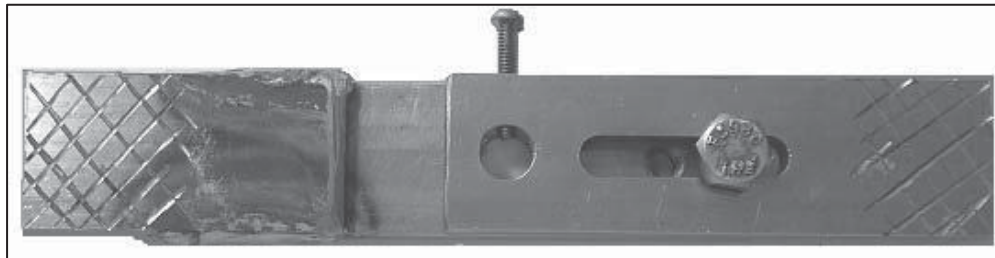
Figura 3.9. Diseño de la porta muestras de grafito.

Fueron realizadas 3 uniones para cada temperatura y tiempos establecidos con la finalidad de tener una mayor confiabilidad en cuanto a la resistencia de unión y al mismo tiempo para ver la reproducibilidad de las mismas. La figura 3.10, muestra las uniones producidas listas para ser evaluados a pruebas al corte en una maquina.

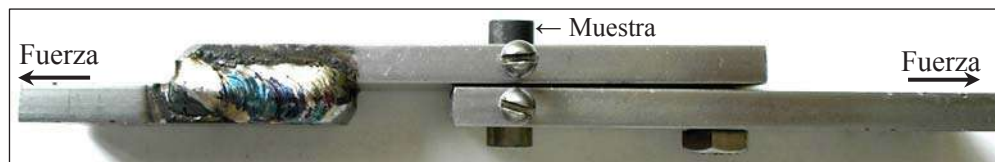


Figura 3.10. Muestras unidas para ser evaluados por corte.

Una vez listas las muestras a evaluar como se observa en la figura 3.10, también fue necesario realizar un diseño de una porta muestras que permitiera sujetar las probetas con las medidas establecidas y que además cumpliera con las expectativas requeridas del equipo a ser ensamblado. En la figura 3.11a, se muestra esquemáticamente la portamuestra metálica de acero, vista frontalmente, diseñado con orificios de 11 mm de diámetro, donde se ensamblan las probetas para la evaluación mecánica unión, como se muestra lateralmente en la figura 411b.



a)



b)

Figura 4.11. Porta-muestra utilizada para la evaluación mecánica de unión.

Así mismo como se observa en la figura 4.11b, las probetas a evaluar fueron ensambladas de forma tal que la línea de unión esté paralela a la carga aplicada, sujetas mediante unos tornillos con la finalidad de evitar el movimiento de las piezas en el momento de aplicar la carga y esto nos conduzca a obtener resultados erróneos.

La figura 3.12 representa en forma esquemática la prueba por corte realizado en una maquina Instron-5500R universal de pruebas mecánicas con capacidad máxima de 10 Ton del Departamento de Graduados de Instituto Tecnológico de Morelia.

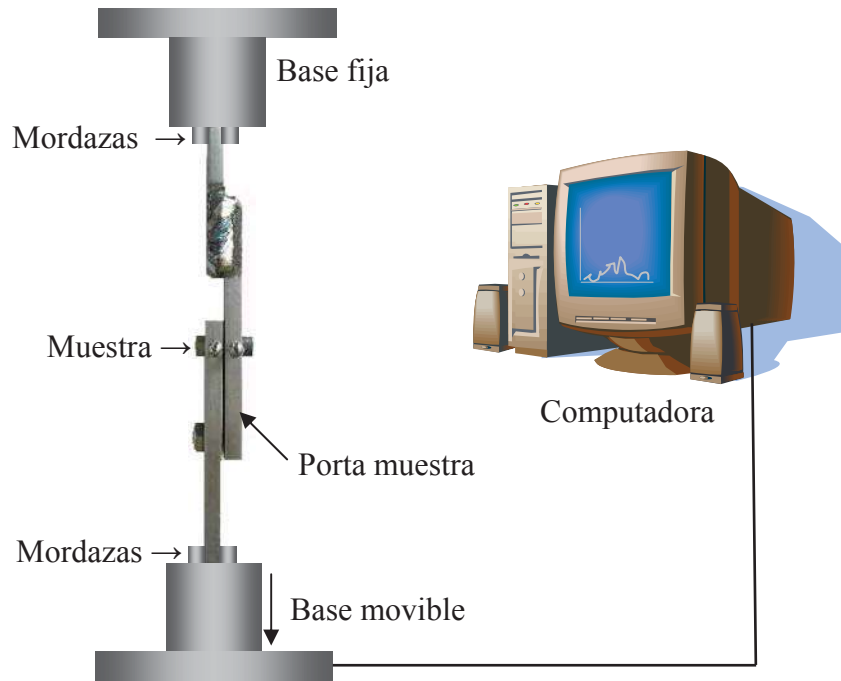


Figura 3.12. Esquema de la prueba por corte.

La muestra ensamblado a la porta-muestra, y esta al equipo, como se observa en la figura 3.12, los ensayos mecánicos para todas las probetas, fueron llevadas a cabo mediante la aplicación de una carga axial sobre la muestra a una velocidad de 0.5 mm/min hasta lograr la fractura de la probeta. Dicha carga aplicada es activada mediante una computadora conectada al equipo Instron, donde al mismo tiempo, registra los resultados obtenidos de cada una de las muestras con las especificaciones correspondientes, la cual son analizados y discutidos en el siguiente capítulo.

## *Capítulo IV:*

---

---

### RESULTADOS Y DISCUSION

---

---

---

En este capítulo se muestran los resultados experimentales de unión cerámico/metal, haciendo mención del estudio termodinámico realizado a los sistemas, así como la caracterización de los materiales de inicio e interfacial de las muestras unidas, a diferentes temperaturas y tiempos estudiados en una atmósfera de argón, mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos-x y evaluación mecánica; discutiendo cada uno de los puntos propuestos.

---

#### **4.1 Resultados de Caracterización.**

La caracterización realizada a los materiales de inicio, fueron previamente limpias en una tina de ultrasonido para posteriormente ser analizadas mediante diversas técnicas mencionados en el capítulo anterior y así tener la certeza de las características de los materiales partidos.

##### **4.1.1 Nitruro de silicio ( $Si_3N_4$ ).**

Una muestra de  $Si_3N_4$  para su estudio, se fracturo y la superficie a analizar se limpió en un baño de ultrasonido. En la figura 4.1 se muestra una probeta de  $Si_3N_4$  fracturada y atacada mediante una solución de ácido fluorhídrico (HF) durante 10 minutos y analizada usando el microscopio electrónico de barrido (MEB).

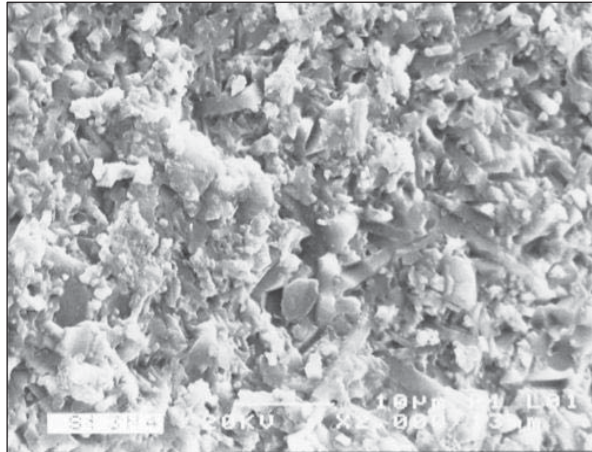


Figura 4.1. Probeta fracturada del cerámico Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

De acuerdo a la figura 4.1 se logra apreciar que el líquido formado por los aditivos durante el proceso de sinterización del Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se encuentra recubriendo los granos manteniendolos unidos. Además se puede apreciar la distribución aleatoria de los granos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en forma de agujas característicos de este material cerámico.

Sin embargo, no es posible la apreciación clara de la forma y el tamaño de los mismos granos constituyentes del cerámico, por lo que, dicha probeta fue posteriormente atacada por más tiempo durante 25 minutos como se indica en la figura 4.2.

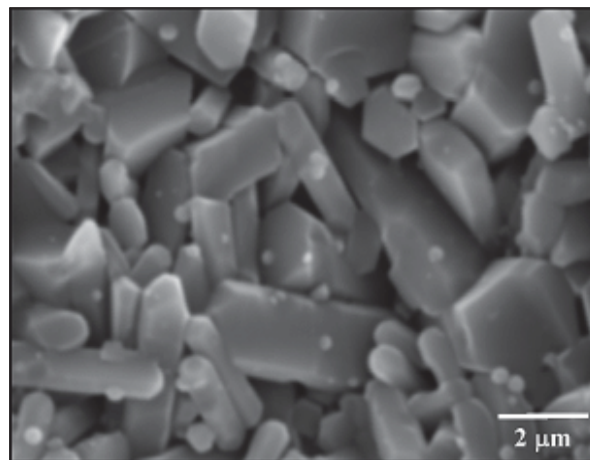


Figura 4.2. Micrografía de una muestra atacada con HF por 25 minutos.

La micrografía ilustra una microestructura típica de este cerámico ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) además de los granos alargados de forma hexagonal distribuidos aleatoriamente. Por otra parte, se caracterizó también la probeta mediante difracción de rayos-X, tal como se representa en la figura 4.3.

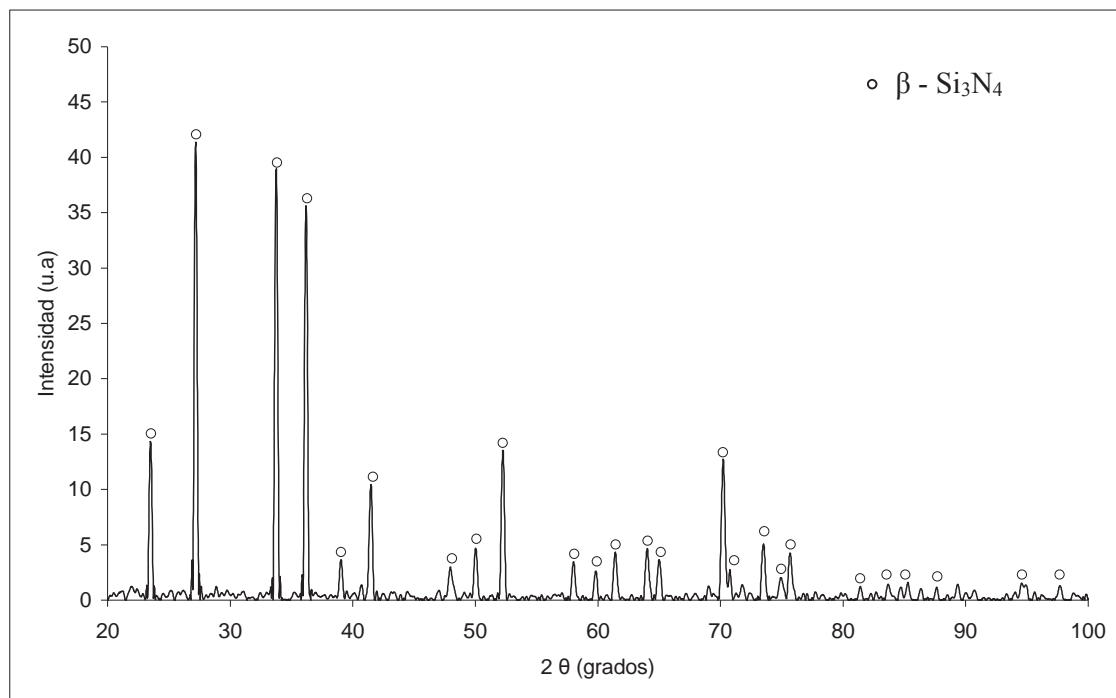


Figura 4.3. Patrón de difracción de una muestra 147-31N  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

El espectro del difractograma muestra los picos característicos correspondientes al cerámico nitruro silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), no encontrándose picos adicionales que pudieran intervenir en la etapa de enlace, o fases producto de los elementos de aditivos.

#### 4.1.2 Titanio

El titanio utilizado del mismo modo para revelar y observar la microestructura fue atacado con una solución de Kroll's <sup>(25)</sup> (1.5ml HF, 3ml HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O a 50ml) por varios segundos, de modo que en la figura 4.4 se muestra una microestructura típica del titanio por microscopía óptica a 200X.



Figura 4.4. Microestructura típica de titanio atacado en 30 segundos.

Mediante difracción de rayos-X (DRX) de la misma probeta, no se detectaron impurezas que pudieran tener algún efecto en las fases inter-mezcladas o en la zona de reacción, debido a que son aleados en pequeñas cantidades las cuales son despreciables durante el análisis. La figura 4.5 presenta el patrón de difracción característico para la muestra de Ti observando los picos principales.

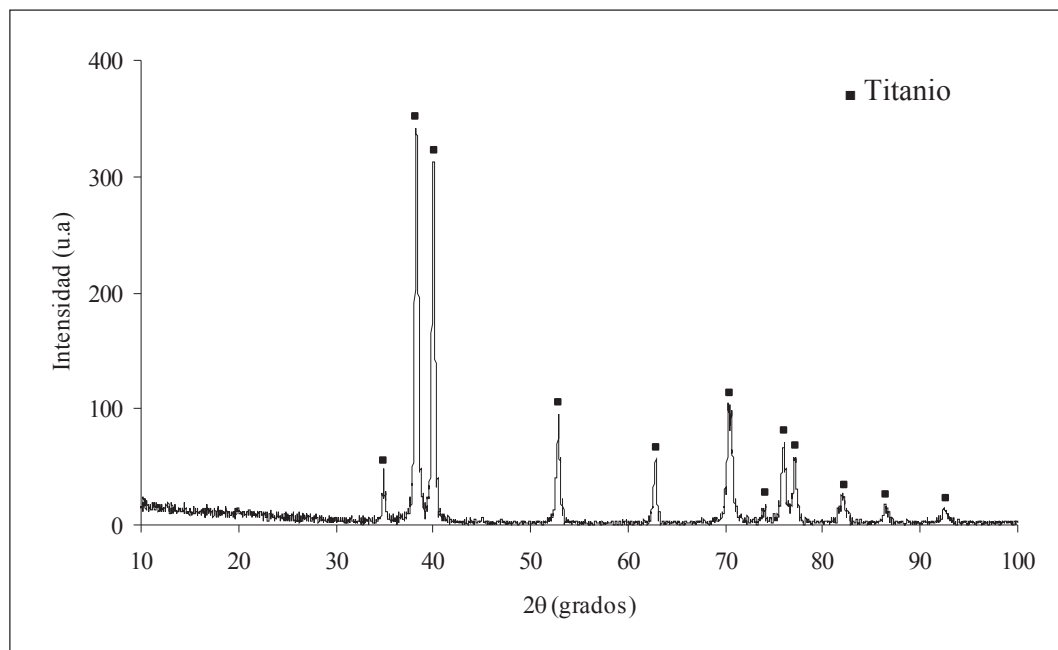


Figura 4.5. Patrón de difracción de una muestra de titanio (99.7% Ti).

### 4.1.3 Aleación 70Cobre-30Zinc.

Así mismo, la caracterización inicial se realizó al elemento de unión (aleación cobre-zinc) mediante un análisis puntual (EPMA) y de difracción de rayos-X (RDX). Los resultados obtenidos confirman la presencia de los elementos que constituyen la aleación, cobre y el zinc en las cantidades especificadas.

Para la realización del estudio, la preparación superficial ha sido solamente pulido con suspensión de alúmina (0.05  $\mu\text{m}$ ), debido a su pequeño espesor (0.025  $\mu\text{m}$ ) para su manipulación y la limpieza en el baño de ultrasonido con acetona como se mencionó en el capítulo III.

En la Figura 4.6, se representa el resultado de análisis mostrando el contenido de dichos elementos en la aleación Cu-Zn utilizado en el presente trabajo.

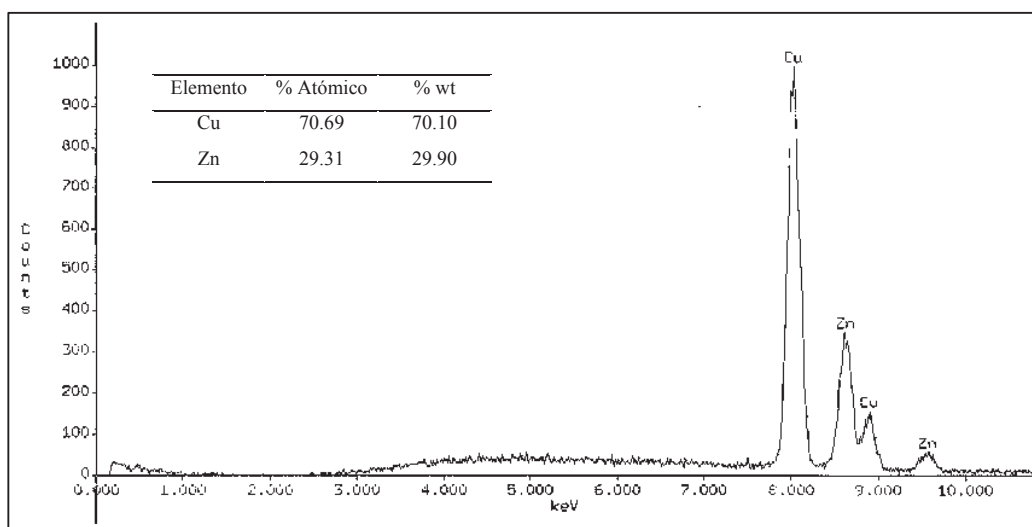


Figura 4.6. Análisis puntual (EPMA) de la aleación 70Cu-30Zn.

Por otro lado, la figura 4.7 indica efectivamente que no existe algún otro elemento que pudiera intervenir, mostrando el patrón de difracción en los picos característicos de la aleación cobre-zinc.



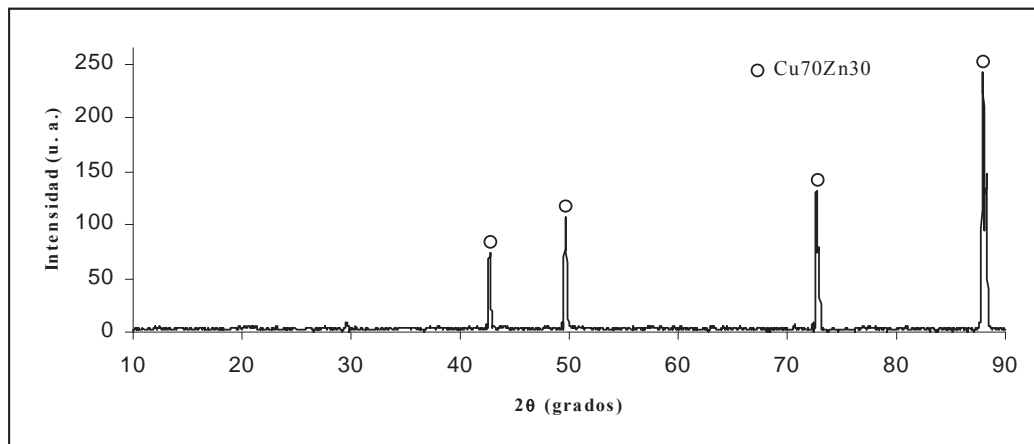


Figura 4.7. Patrón de DRX de la aleación 70Cu-30Zn.

#### 4.2 Microscopia de fuerzas atómicas.

Así también se les realizó un análisis superficial a las muestra pulidas de nitruro de silicio y titanio empleando el Microscopio de Fuerza Atómica (MFA), con la finalidad de mostrar claramente en imágenes el efecto que tiene el pulido sobre la morfología superficial de los materiales. De forma tal que en la Figura 4.8 se muestran los resultados obtenidos para  $\text{Si}_3\text{N}_4$  por esta técnica, la cual muestra ligeros desprendimientos del material formando pequeñas cavidades en la superficie debido a la dureza del cerámico.

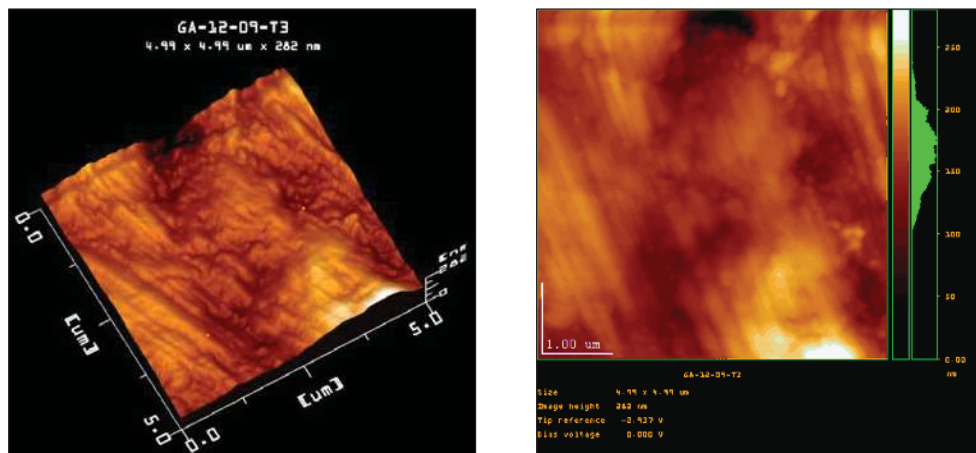


Figura 4.8. Topografía superficial por MFA a una muestra de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

En cambio, en el metal (Ti) se presenta una especie de rayado superficial como se aprecia en la figura 4.9, ya que este material es menos duro por lo que tiende a formarse una superficie más lisa a medida que disminuye el tamaño del abrasivo durante el pulido.

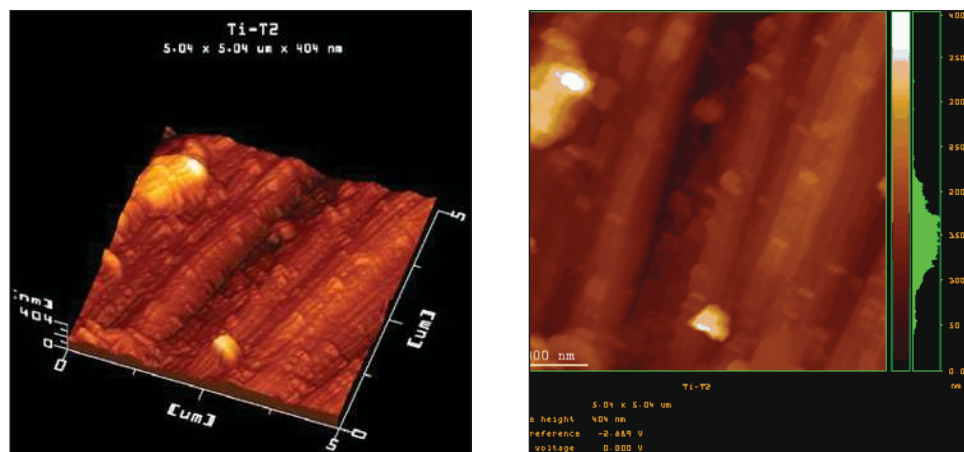


Figura 4.9. Topografía superficial por MFA de una muestra de Ti.

### 4.3 Resultados experimentales de unión.

En el desarrollo del trabajo experimental de unión metal/cerámico por brazing, se realizaron varios experimentos de enlace empleando una aleación de cobre-zinc (70Cu-30Zn) como elemento de unión entre las muestras de nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) y titanio (Ti), variando los parámetros de temperatura en los rangos de 900°C, 950°C y 1000°C a diferentes tiempos de permanencia, en una atmósfera de gas inerte (argón).

Por lo tanto la temperatura y el tiempo son los principales parámetros estudiados en nuestras condiciones de unión. En la tabla 4.1 se resumen los resultados de unión por brazing obtenidos en muestras tipo sándwich cerámico/metal/cerámico en las diferentes condiciones experimentales tratadas, indicando las temperaturas y tiempos de unión.

Tabla 4.1. Resultados de muestras de  $\text{Si}_3\text{N}_4/70\text{Cu-30Zn}/\text{Ti}/70\text{Cu-30Zn}/\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Temperatura (°C)	Tiempo de unión (minutos)	Unido (✓) No unido (✗)
900	15	✗
	25 a 35	✓
950	1 a 25	✓
	35	✗
1000	1 a 5	✓
	10	✗

En la tabla 4.1, se observa que algunos se unieron satisfactoriamente. Sin embargo, no fue posible observarse la unión del cerámico al metal o viceversa a 900°C por 15 minutos, asociado a la falta de interacción suficiente entre los materiales para mantenerlos unidos, sin embargo, la unión fue favorecida a la misma temperatura en tiempos de 25, 35 y 45 minutos como se puede ver en la misma tabla 4.1.

Por otro lado, la unión se realizó sin problemas en muestras unidas a 950°C con tiempos desde 1 a 25 minutos de permanencia y para tiempos mayores de 25 minutos no se lograron unir. Es decir, lo contrario de la temperatura anterior (900° C) donde para tiempos de 25 minutos y mayores fueron posibles las uniones sin problemas. La no-unión de los materiales para esta temperatura (950° C) y tiempos mayores de 25 minutos se le atribuye a una excesiva reacción entre los sistemas provocando un enlace débil que contribuye a la desunión de los materiales.

Así mismo a 1000° C también fueron posible obtener uniones entre el cerámico y el metal, y como se puede ver, aún el tiempo de permanencia de las muestras a unir disminuye de 1 a 5 minutos, mientras que para tiempos mayores de 10, 15 y 25 minutos respectivamente no fueron unidas las muestras. Esto es atribuido, al exceso de interacción entre el cerámico y el metal, promoviendo el incremento también de defectos y de esfuerzos internos que fragilizan la interfase de unión incrementando el espesor de la zona de reacción. Como es mencionado por diferentes autores <sup>(42,59,65)</sup>, en un excesivo crecimiento de la zona de unión promueve una reducción en la resistencia ocasionando la separación de los ensambles.

En forma general podemos decir que a medida que la temperatura aumenta, el tiempo de interacción para producir ensambles de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a Ti disminuye debido a que existe una mayor interacción entre los sistemas, por ejemplo, la formación de un líquido eutéctico promovido por cobre y titanio de acuerdo al diagrama de equilibrio binario Cu-Ti (ver figura 2.12), permite la difusión del Ti hacia el cerámico generando durante la difusión y unión, una serie de fases intermezcladas en la zona de reacción originados por  $\text{Si}_3\text{N}_4/70\text{Cu}-30\text{Zn}/\text{Ti}/70\text{Cu}-30\text{Zn}/\text{Si}_3\text{N}_4$ , aunado a la formación del líquido de la aleación, promoviendo un rápido crecimiento de la zona de reacción, ya que el proceso de unión se desarrolla en fase líquida.

De tal modo que en función de la temperatura y el tiempo, las muestras que lograron ser unidas así como la resistencia de unión se analizarán y se discutirán con más detalle posteriormente.

#### **4.4 Estudio de las muestras unidas de nitruro de silicio a titanio.**

Una vez unidas las muestras a diferentes parámetros de temperatura y tiempo, éstas se montaron en resina epóxica con el propósito de evitar la desunión o alteración alguna en la zona de unión durante el corte y/o pulido para ser caracterizadas en la interfase.

El corte se realizó en su sección transversal (ver figura 3.7) utilizando el equipo de corte de disco de diamante de alta precisión. El procedimiento de desbastado a las muestras unidas y cortadas se desarrolló con una lija de SiC de número, 2000 para eliminar algunas pequeñas rebabas o irregularidades generadas durante el corte que obstaculicen la caracterización y, posteriormente en suspensión de alúmina de  $0.05\ \mu\text{m}$  hasta lograr obtener una superficie óptima o adecuada para ser analizada. Esto con el objetivo de investigar la composición química y morfológica de las interfases presentes resultado de la interacción entre el  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Cu-Zn y Ti de las muestras unidas a diferentes temperaturas estudiados.

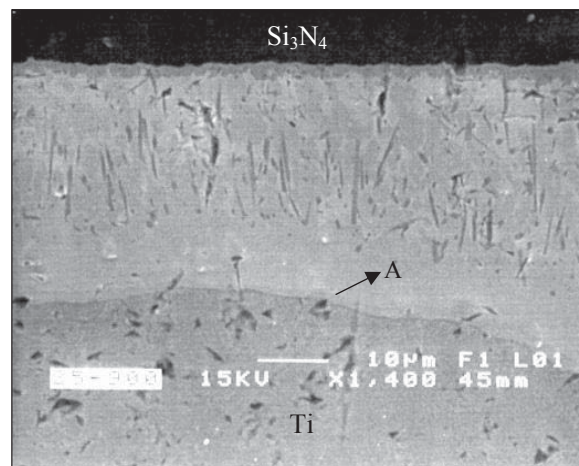
La observación microestructural se realizó en muestras unidas y pulidas en un microscopio electrónico de barrido del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la U.M.S.N.H., así como el microscopio electrónico de barrido del Instituto Tecnológico de Morelia (I.T.M) realizando microanálisis (EPMA) y distribución atómica de elementos (mapeo) presentes en la interfase.

#### 4.5 Caracterización interfacial de las muestras de $\text{Si}_3\text{N}_4/70\text{Cu}-30\text{Zn}/\text{Ti}/70\text{Cu}-30\text{Zn}/\text{Si}_3\text{N}_4$ unidas.

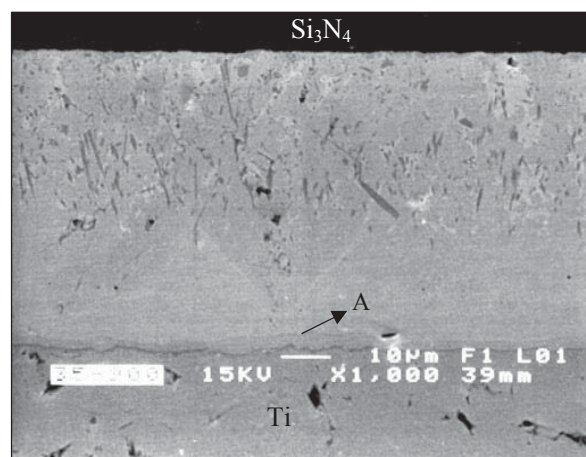
Las muestras a estudiar primeramente son recubiertas superficialmente con carbono (C), esto con la finalidad de hacer conductora la parte cerámica y así poder visualizar la morfología de dicha unión. Un análisis interfacial en la parte transversal de la unión en las muestras unidas nos permite observar que la unión se desarrolla mediante la formación de una zona de reacción entre el metal (Ti) y el cerámico ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), como resultado de la difusión y reacción química de N y Si con el Ti y la aleación Cu-Zn.

La figura 4.10 presenta la sección transversal de la interfase observada en muestras unidas a  $900^\circ\text{C}$  por 25 y 35 minutos en una atmósfera de argón. Donde se puede observar una unión homogénea entre los materiales, además de una zona de reacción producto de la interacción entre el cerámico y el metal compuesta por una serie de fases inter-mezcladas. La zona de unión se caracteriza por la ausencia de porosidades o grietas remanentes, sugiriendo una unión completa del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con el Ti.

Los resultados sugieren una interacción de los materiales, de acuerdo al diagrama de fase Cu-Ti<sup>(56)</sup>, que se puede formar un líquido aproximadamente a  $860^\circ\text{C}$  beneficiando la interacción y unión de las muestras.



a)  $900^\circ\text{C}$  a 25 min.



b) 900° C a 35 min.

Figura 4.10. Muestras unidas a 900° C por a) 25 y b) 35 minutos.

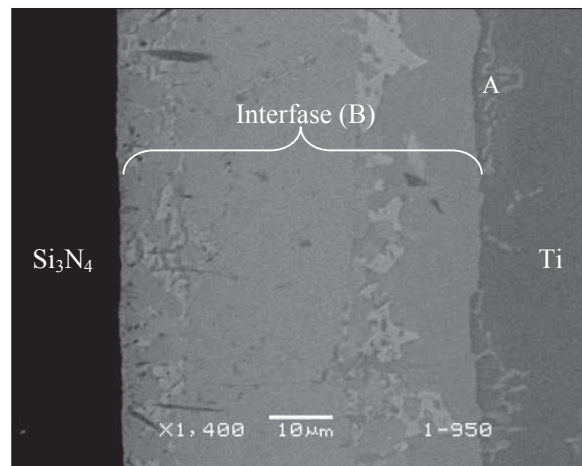
Como se puede observar en la figura 4.10, existe la presencia de una gran cantidad de fases intermezcladas variando con el tiempo de unión, así mismo se logra apreciar ligeramente el crecimiento de una zona la cual se le llamo “A” en la capa adyacente del titanio (Ti) en la muestra unida de 25 a 35 minutos asociado a la fase eutéctica producto de la interacción Cu-Ti, observada en el diagrama de fase.

Por otro lado, se aprecia la importancia que juega el cuidado en la preparación de las interfases de las probetas estudiadas, ya que existen pequeños desprendimientos en la interfase así como la presencia de contaminantes o inclusiones extrañas dentro de la imagen.

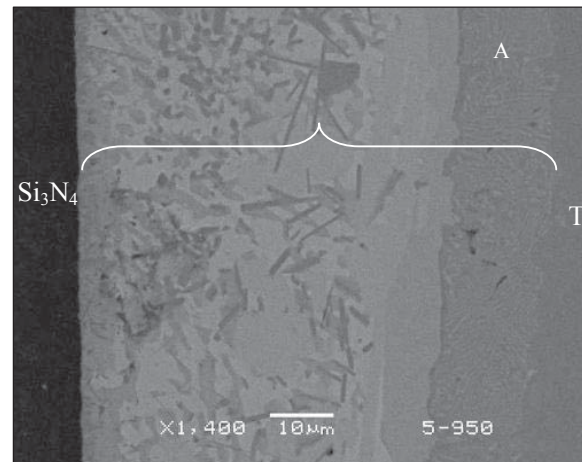
Se puede observar también, el efecto del tiempo de unión tanto en el incremento de las fases intermezcladas, así como el crecimiento de la zona de interacción, la cual pasa de aproximadamente de  $\approx 31\mu\text{m}$  en la muestra unida a 900°C por 25 minutos, figura 4.10a, a un espesor de  $\approx 47\mu\text{m}$  en la muestra unida a 900°C por 35 minutos de la figura 4.10b. Estos resultados están en acorde a otros investigadores <sup>(39,61,66)</sup> que encontraron en uniones metal/cerámico, el espesor de la zona de reacción sigue un crecimiento parabólico con el tiempo de unión.

El efecto de la temperatura de unión también se puede apreciar observando la sección transversal de las muestras unidas a 900°C y 1000°C, la cual afecta en forma directa la interacción entre los componentes y la interfase de unión observada.

En la figura 4.11, se presenta la sección transversal de las muestras unidas a 950° C por 1 y 5 minutos respectivamente, caracterizándose por una interfase con una serie de fases ínter mezcladas a medida que el tiempo incrementa.



a) 950°C a 1min



b) 950° C a 5 min.

Figura 4.11. Muestras unidas a 950° C por a) 1 y b) 5 minutos.

En la figura 4.11b, se observa en forma clara el crecimiento de la zona A en la capa adyacente del metal así como de las fases constituidas por regiones oscuras y claras que se encuentran ínter mezclados en la interfase o zona B, donde más adelante serán analizadas para discutir su composición química y de distribución atómica elemental.

Así mismo, aumentando la temperatura hasta 1000° C la cantidad y forma de las fases o regiones oscuras aumentan de tamaño, mientras que las regiones claras presentan una ligera disminución mostrando además una unión o difusión de la región A con la región B formando una sola interfase constituida por dichas regiones como se muestra en la figura 4.12, para muestras unidas a 1000°C por 5 minutos.

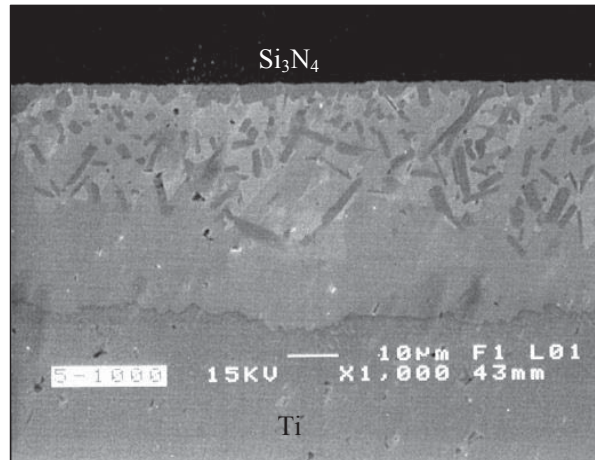


Figura 4.12. Muestra unida a 1000° C por 5 minutos.

Así mismo podemos observar en esta figura 4.12, como en las anteriores un enlace homogéneo libre de porosidad e islas sin unir en los límites tanto de la muestra cerámica como del metálico que pudieran tener algún efecto o contrarrestar el enlace. Esto es debido a que el líquido formado por la aleación (Cu-Zn) y de la interacción con el titanio logra penetrar y llenar las pequeñas cavidades existentes en ambas superficies, originados durante la etapa de desbastado y pulido de las superficies de las muestras previas a la unión.



Es importante hacer notar el crecimiento de las zonas de unión tanto a 950°C como a 1000°C, aún para tiempos relativamente cortos, como es el caso de la interfase mostrada en la figura 4.12 para la muestra unida 1000°C por 5 minutos, llegando un espesor de la interfase de 38µm.

#### 4.5.1. Microanálisis puntual interfacial de unión.

La distribución atómica de los elementos a través de la interfase de unión de los sistemas Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Cu-Zn/Ti, fue estudiada usando microanálisis puntual (EPMA-EDS). El estudio inicia en muestras unidas conforme la temperatura se incrementa, es decir unidas de 900°C hasta 1000°C. En la figura 4.13, se presenta una muestra unida a 900°C por 25 minutos descrita con anterioridad.

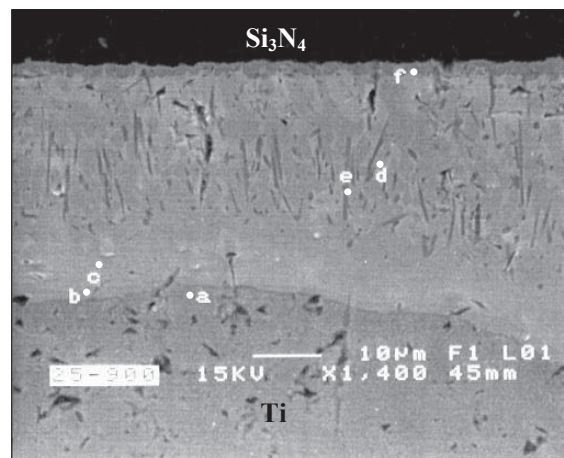


Figura 4.13. Microanálisis puntual (EPMA) de la muestra unida a 900° C por 25 min.

En esta figura 4.13, se puede apreciar la zona de reacción constituida mediante fases íntermezcladas diferenciados como zonas claras y zonas oscuras alargadas con diferentes concentraciones químicas elementales en toda la interfase. La cual con el propósito de determinar la caracterización de los elementos que se encuentran presentes en la zona de reacción, se lleva a cabo un estudio de microanálisis por sonda electrónica (EPMA), desde la zona del metal (Ti) hasta la parte adyacente del cerámico (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) como se indica en la figura 4.13 con diferentes letras.

El orden de análisis como se presenta en la figura 4.13, es decir, desde la zona *a* hasta la zona *f*. La cantidad en por ciento en peso (%w) de los elementos presentes en la interfase es muy

variado para cada uno de ellos, presentando como componentes principales, Ti, Cu, Si, Zn en relaciones diferentes dependiendo de lo alejado de la línea de unión  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{metal}$ .

La figura 4.14, presenta los resultados del análisis químico realizado en los puntos *a*, *b*, *c*, *d*, *e* y *f* para la muestras unida a  $900^\circ\text{C}$  por 25 minutos. Como podemos observar, la interfase se caracteriza por un elevado contenido de Ti en las diferentes zonas, observándose solamente Cu y Ti en las regiones *a* y *b*, dentro de la interfase observamos el contenido de Zn y Si, además del Ti y Cu en diferentes proporciones. Cabe hacer notar que es posible asegurar la existencia de  $\text{N}_2$  usando EPMA-EDS por ser un elemento de bajo peso atómico, sin embargo, se cree que este se encuentra en solución en toda la interfase, ya que no se observan porosidades producto del atrapamiento de gases. Las zonas *a* y *b* se pueden considerar como zonas de formación del líquido eutéctico producto de la interacción del Cu con el Ti aproximadamente a  $882^\circ\text{C}$  como lo muestra el diagrama de fase Cu-Ti correspondiente permitiendo, la difusión del titanio en toda la interfase y hacia el nitruro.

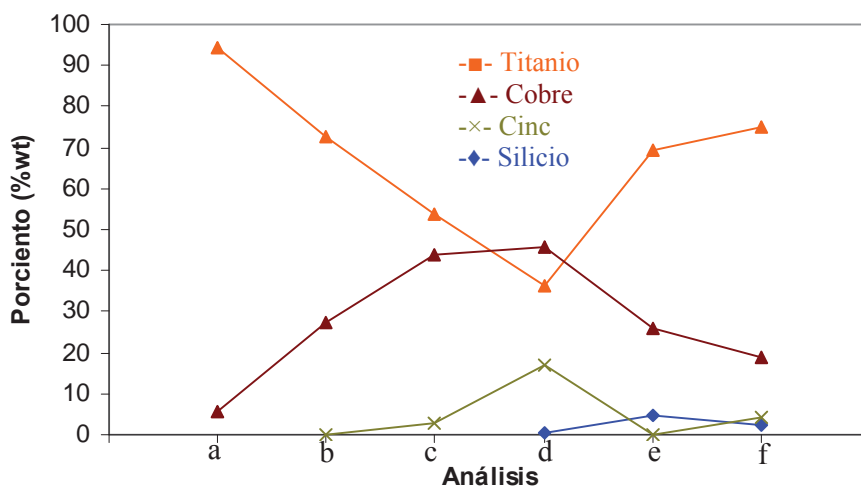


Figura 4.14. Resultados de microanálisis electrónica (EPMA) de la figura 4.13.

Por otro lado, el contenido de cobre es el segundo elemento característico de mayor concentración después del titanio en toda la zona de reacción a proporciones también variados. En las regiones claras como se indica en el análisis *d* es más característico este elemento combinado con titanio y también una combinación de pequeñas concentraciones de zinc así como de silicio.

Así también, en las zonas o fases oscuras por ejemplo, en el análisis *e*, es evidente el contenido de silicio al igual que el titanio con alguna concentración de cobre. Del mismo modo sucede en el análisis *f* combinado con cobre y mínimas concentraciones de silicio y de zinc.

Como se puede observar, el titanio logra difundir a través del líquido eutéctico formado a baja temperatura con el cobre, hasta llegar a la superficie del cerámico promoviendo la interacción con el silicio y establecer el enlace. Esto nos permite corroborar la actividad o importancia del elemento activo, titanio, descrito en el capítulo II, además de los estudios realizados por Zheng Chen, y M. Brochu <sup>(67,68)</sup>, acerca de la utilización de este elemento metálico (Ti) comúnmente usado en combinación con los nitruros.

Es importante resaltar que puede existir evaporación o pérdida del contenido de Zn durante el proceso de unión, sugerido por el bajo contenido de éste en los análisis realizados y comparado con el contenido inicial del Zn en la aleación Cu-Zn del 30%.

Por otra parte, manteniendo la temperatura constante a 900°C y aumentando el tiempo a 35 minutos de permanencia se puede conocer más acerca del comportamiento de las fases formados en la interfase y así dar un mayor enfoque sobre la difusión atómica de cada uno de los elementos constituyentes de los sistemas empleados a unir. La figura 4.15, presenta una muestra unida a 900° C durante 35 minutos, en el que podemos apreciar con más claridad la zona llamada A.

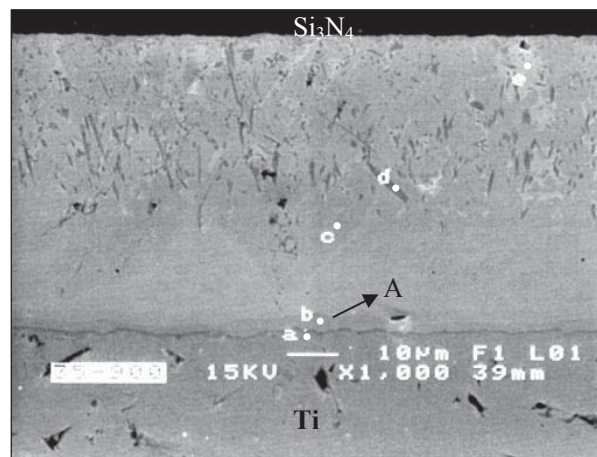


Figura 4.15. Muestra unida a 900° C por 35 minutos.

Similarmente como el caso anterior, se realizan estudios de microanálisis puntual desde el metal, representado con la letra *a* el análisis localizado en los límites del titanio, *b* el análisis localizado dentro de la zona *A*, *c*, *d* (región oscuro) y por último análisis *e* que conforma la interfase como regiones claras. La figura 4.16, se grafican los resultados obtenidos de análisis en la muestra de acuerdo a los puntos *a* al *e*.

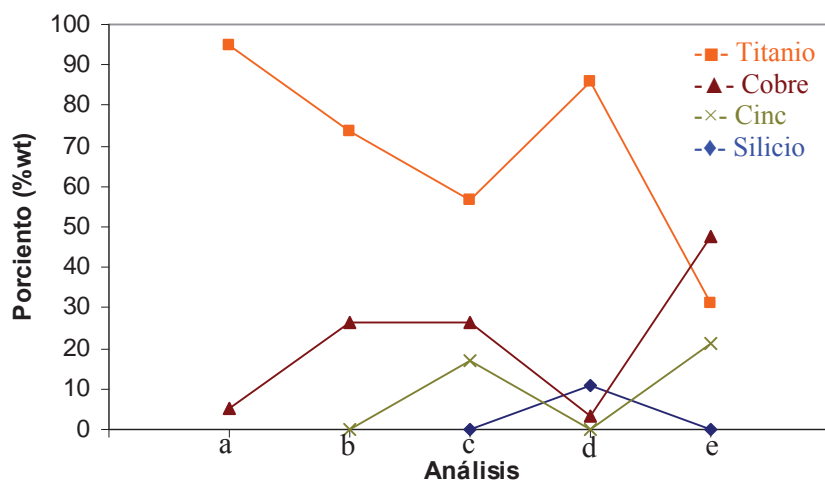


Figura 4.16. Resultados de microanálisis (EPMA) de la figura 4.15.

Los contenidos de los elementos presentes en la interfase de las muestras unidas a 900° C por 25 y 35 minutos son casi similares en las zonas *a*, *b* y *c*. La zona *A* de la figura 4.16, representa el crecimiento de la interacción del cobre con el titanio, la cual se indican de acuerdo a los análisis *b* en ambas gráficas con mínimas diferencias de contenidos de Zn con respecto al análisis *c*. Por lo tanto, a medida que el análisis se aleja del metal, el titanio disminuye su contenido, no obstante, aumenta su contenido en fases o regiones oscuras como se observa en los estudios *e* de la figura 4.13 y *d* en la figura 4.15. Mientras que los contenidos de silicio en los puntos *e* y *f* son diferentes, dado que los análisis realizados fueron en fases distintas.

De muestras unidas a 900° C, pasamos ahora a la discusión a muestras que fueron enlazadas favorablemente a 950° C en diferentes tiempos bajo las mismas condiciones atmosféricas de argón. La figura 4.17, representa la unión de una muestra unida a 950° C por 1 minuto, observando en la figura 4.17a, los tres sistemas de materiales de unión tipo sándwich. Como se mencionó se produce una unión homogénea libre de porosidades remanentes dentro de la interfase como en los límites entre el Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y Ti.

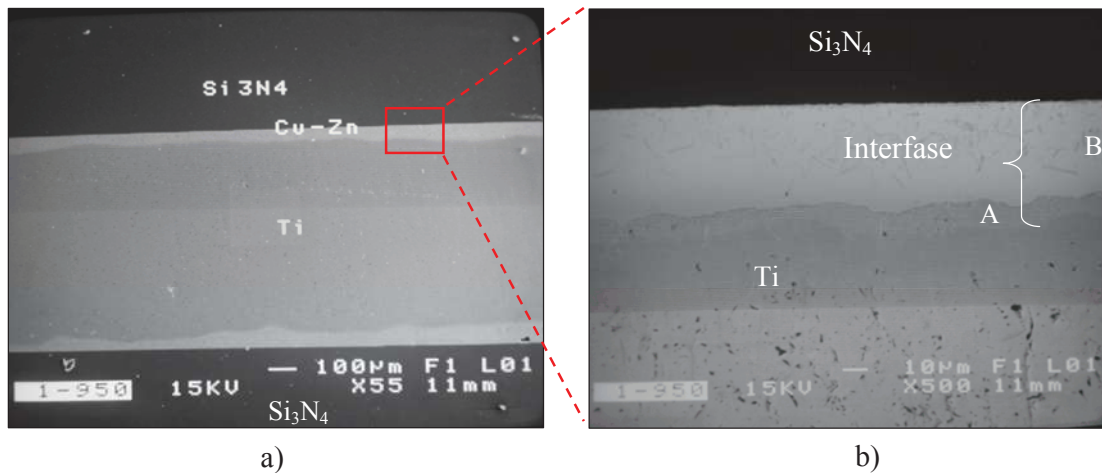


Figura 4.17. Muestra unida a 950 C por a) 1 minuto y b) ampliificación.

Haciendo un acercamiento en uno de los límites en donde se llevó a cabo el enlace entre  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}$  mostrada en la figura 4.17a con líneas continuas, se observa una unión homogénea libre de grietas o porosidades, la cual está constituido por una interfase dividida en dos zonas; zona A, como región adyacente al metal resultado de la interacción entre el Ti y el Cu señalado también en uniones anteriores a 900°C, así como la zona B, región donde ocurre la reacción con diversas fases intermezcladas adyacente al  $\text{Si}_3\text{N}_4$  como se puede ver en la figura 4.17b.

La figura 4.18 muestra verticalmente una magnificación de la figura 4.17b donde se realiza un análisis químico interfacial puntual de elementos que conforman dichas fases desde el sistema metálico hasta el cerámico.

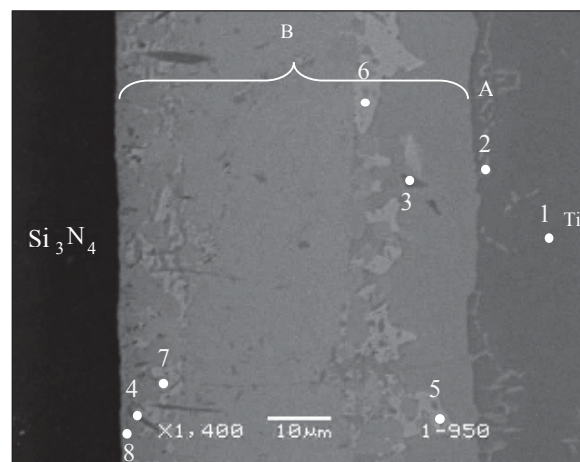


Figura 4.18. Amplificación vertical de la figura 4.18 b).

Podemos observar en forma general, dos zonas características de una unión en fase líquida, una denominada B y otra cercana al metal Ti denominada A, la cual contiene Cu y Ti como elementos principales, asociados a la formación eutéctica. Por otro lado, las fases en la zona B están constituidas por diferentes cantidades de los materiales involucrados como se muestra en el micro-análisis (EPMA) puntual de la tabla 4.2, resumiendo el contenido de los elementos encontrados en los diferentes puntos de la figura 4.18

Tabla 4.2. Resultados de los puntos señalados de la figura 4.19.

Análisis	N	Si	Ti	Cu	Zn	%wt
1	-	6.8244	89.9426	3.2516	-	100
2	-	7.2452	78.9935	8.8208	4.8405	100
3	-	17.4584	61.4716	12.3908	8.4669	100
4	-	17.3871	39.8260	23.9238	18.8724	100
5	-	9.7676	35.3219	34.0125	20.6229	100
6	-	10.5781	31.1898	37.6939	20.5310	100
7	-	15.7132	30.0339	34.8375	19.4271	100
8	5.50	16.6567	39.9381	20.9805	16.6967	100

Generalmente los componentes principales en la zona de reacción de mayor concentración desde el análisis 1 hasta el 8 según se aprecia en la tabla 4.2, es el Ti, seguido por el Cu conteniendo ciertas cantidades de Si y Zn. Es decir, iniciando desde el microanálisis 1, podemos ver al elemento principal al titanio, puesto que el análisis se ubica dentro del metal combinado con la difusión atómica de silicio y cobre.

Sin embargo, a medida que nos alejamos del límite de unión de la interfase con el metal, el contenido de Ti disminuye incrementándose los contenidos de Si, Cu y Zn respectivamente, por ejemplo, en los puntos 3 y 4, vemos la presencia de una fase rica en Si y Ti con algunas concentraciones de Cu y Zn, mientras que en los puntos 5 y 6 prevalece Cu y Ti con contenidos de Si y Zn, y finalmente en los puntos 7 y 8 cercanos al cerámico los elementos principales son Si, Ti y Cu combinado con Zn. La figura 4.20, presenta gráficamente la tendencia de tales elementos, con el propósito de facilitar la interpretación y discusión.

En la figura 4.19, en la mayoría de los puntos a los que se les realizó microanálisis, existe la difusión atómica del titanio a través de la aleación hasta los límites del cerámico así como de la difusión del silicio hasta el metal, formando ambos durante su trayecto una serie de fases intermezcladas con diferentes composiciones.

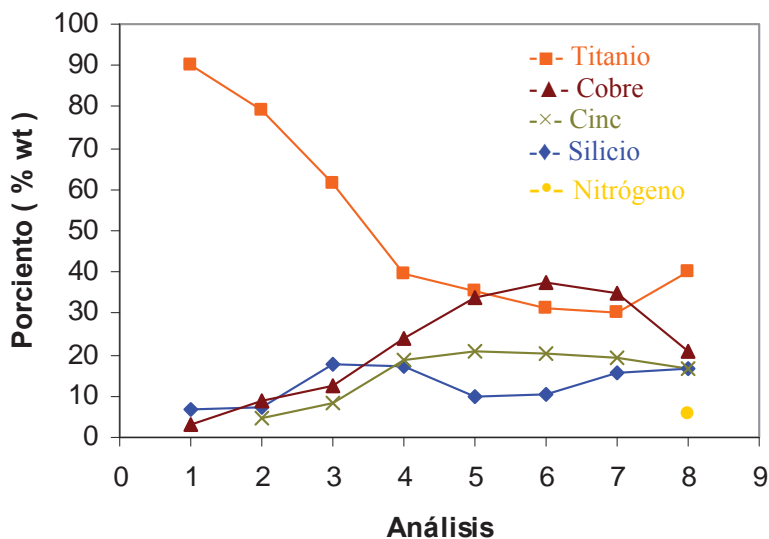


Figura 4.19. Resultados de microanálisis electrónica (EPMA) de la figura 4.18.

Se observa además que el contenido de titanio disminuye a medida que se aleja de sí mismo, incrementándose los contenidos de cobre, zinc y silicio, pero en mayor medida el cobre a partir del punto 4, mientras que el silicio logra difundir a través de la aleación hacia el metal como se observa en los análisis 7 y 8, iniciando la aparición de nitrógeno en pequeñas cantidades cercano de los límites del cerámico.

#### 4.5.2. Distribución de elementos (Mapeo).

Para corroborar la concentración de los diferentes elementos en las fases de la unión, se realizó un estudio cualitativo de la distribución atómica de estos componentes principales encontrados en la interfase. El estudio se realiza en la misma muestra unida a 950°C por 1 minuto y los resultados se muestran en la figura 4.20, donde los elementos estudiados fueron el Si, Ti, Cu, y Zn por ser los de mayor porcentaje. Lamentablemente no fue posible realizar el mapeo para el N<sub>2</sub>, por ser un elemento de bajo peso atómico, sin embargo, se cree que este se encuentra en solución en toda la interfase, ya que no se observan porosidades.

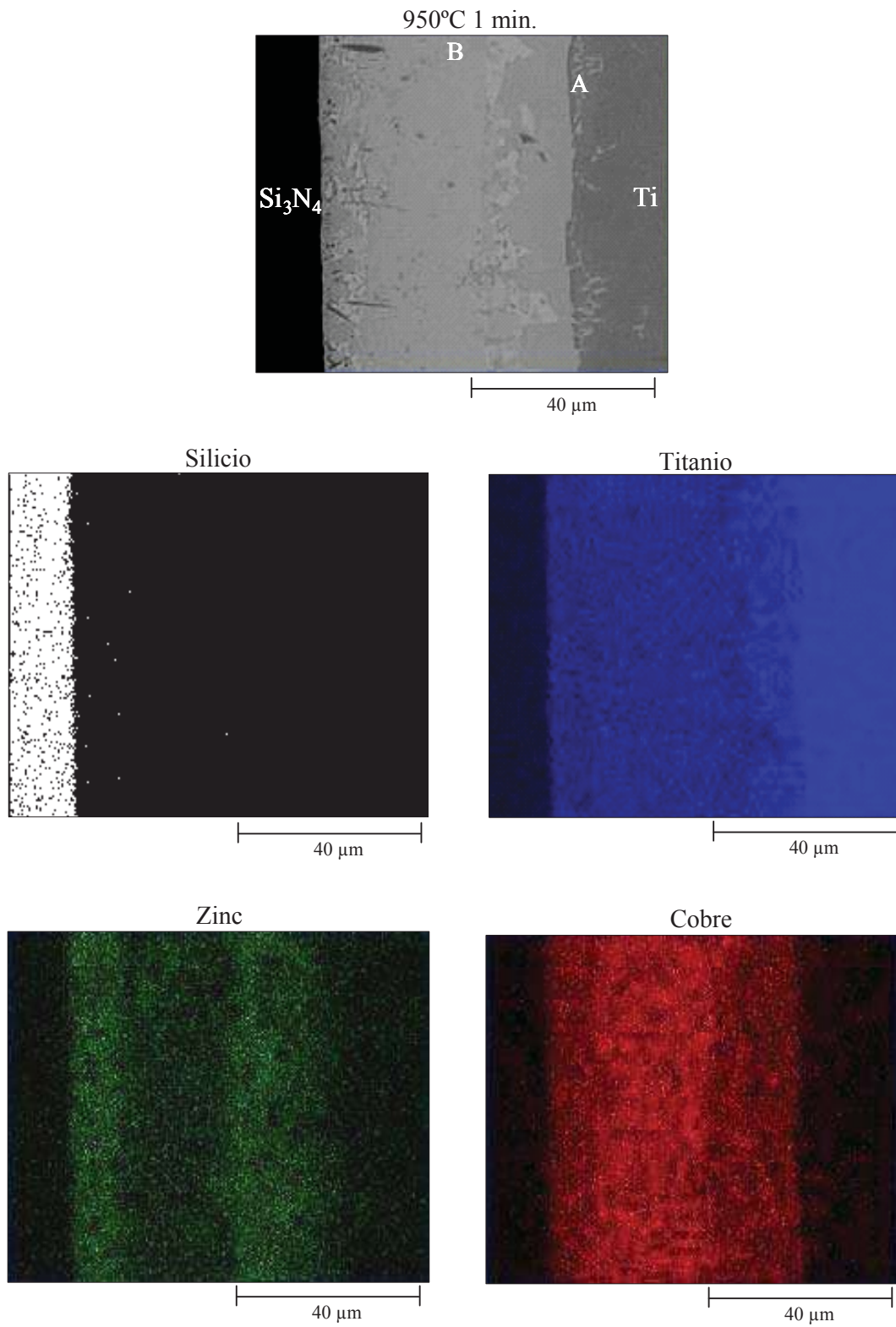


Figura 4.20. Mapeo de la muestra unida a 950°C en 1 minuto.



Como podemos observar, los resultados correspondientes con respecto a la distribución del silicio, nos muestran una difusión de este hacia el metal en forma homogénea en la zona de unión. Así mismo, el titanio difunde en la aleación de unión en dirección del cerámico promoviendo diferentes interacciones entre los componentes representado por la baja intensidad observada por este elemento hacia el cerámico. En el caso del cobre y el zinc, podemos observar claramente un mayor contenido de cobre en la parte central de la zona de unión, disminuyendo en ambas direcciones, tanto del Ti como del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , contrario a lo observado en el caso del zinc, donde en la parte central existe una disminución de este y una mayor difusión en la dirección del Ti, así como del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Algo similar ocurrió en otros estudios realizados de unión cerámico/metal (61, 65)

De igual forma, para estudiar el comportamiento de la zona de reacción en función del incremento de la temperatura y tiempo, se hace la discusión de una muestra unida a  $950^\circ\text{C}$  por 5 minutos presentado en la figura 4.21, la cual se hace un acercamiento en uno de los límites como es señalado en la figura 4.21a.

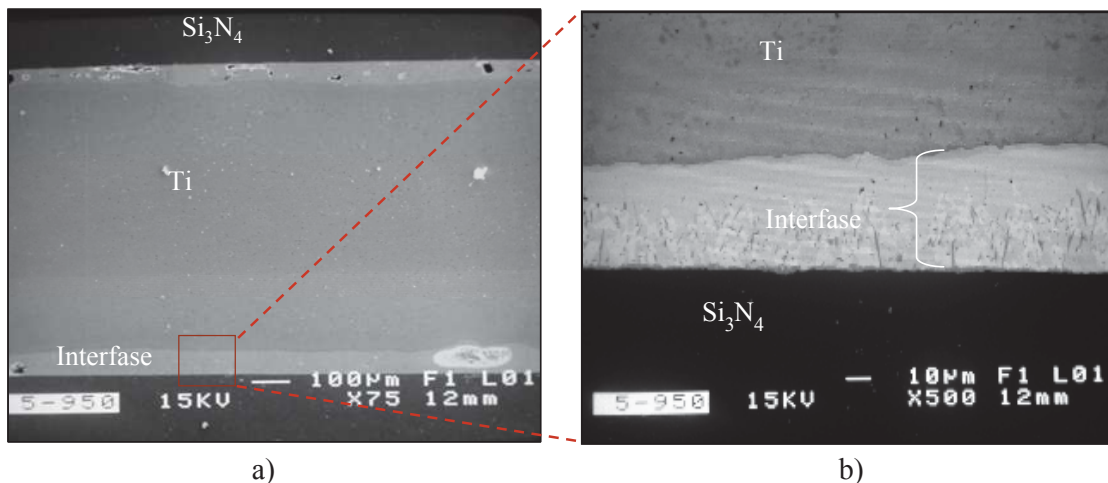


Figura 4.21. Muestra unida a  $950^\circ\text{C}$  por a) 5 minutos y b) ampliación.

En la figura 4.21b, de la cual se extrajo una sección que se presenta verticalmente en la figura 4.22 se puede notar un crecimiento de reacción en la zona B con diferentes fase formados, así como el crecimiento en la zona A, producto del aumento en el tiempo a  $950^\circ\text{C}$ , para lo cual se realiza el análisis químico interfacial señalados en la misma figura.

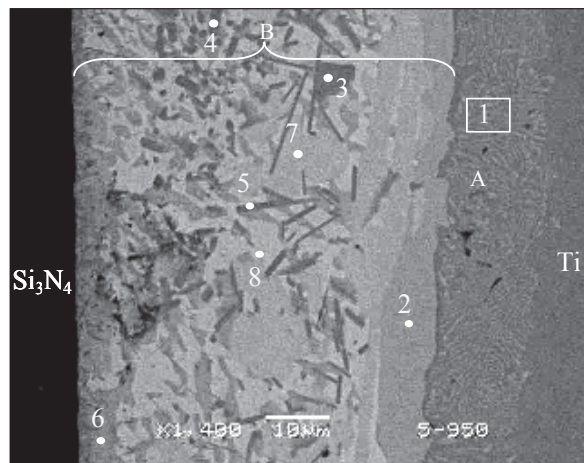


Figura 4.22. Amplificación de la figura 4.21 b.

La tabla 4.3, muestra los resultados para los puntos marcados en la interfase mostrados de la figura 4.22. En el análisis 1 cercano al metal se realizó el análisis en toda la región marcada, con el objetivo de asegurarnos de cuales son los elementos que efectivamente constituyen tal zona A, de modo que los elementos existentes fueron similares a la muestra unida a 950°C por 1 minuto, combinando el espesor de esta zona con el tiempo de unión. Los constituyentes de las fases están compuestos por cantidades variadas de Cu, Zn, Ti, y Si, constituyendo una gran dificultad en la precisión de alguna fase estequiometrica determinado.

Tabla 4.3. Resultados de los puntos marcados de la figura 4.22.

Análisis	N	Si	Ti	Cu	Zn	%wt
1	-	7.8605	83.3839	8.7540	-	100
2	-	9.2763	58.7499	23.3468	8.6216	100
3	-	14.13	64.52	13.69	7.66	100
4	-	15.3829	62.2069	14.1539	8.2506	100
5	-	14.0563	58.8734	16.9561	10.0992	100
6	-	17.2071	44.0029	22.0166	16.7625	100
7	-	11.4970	43.1956	26.2854	18.9614	100
8	4.80	11.4138	29.6958	33.0398	20.4544	100

Por otra parte se efectuó un análisis cualitativo de la distribución atómica de los elementos involucrados en el proceso de unión, la figura 4.23 muestra los resultados obtenidos para la muestra unida a 950°C por 5 minutos.

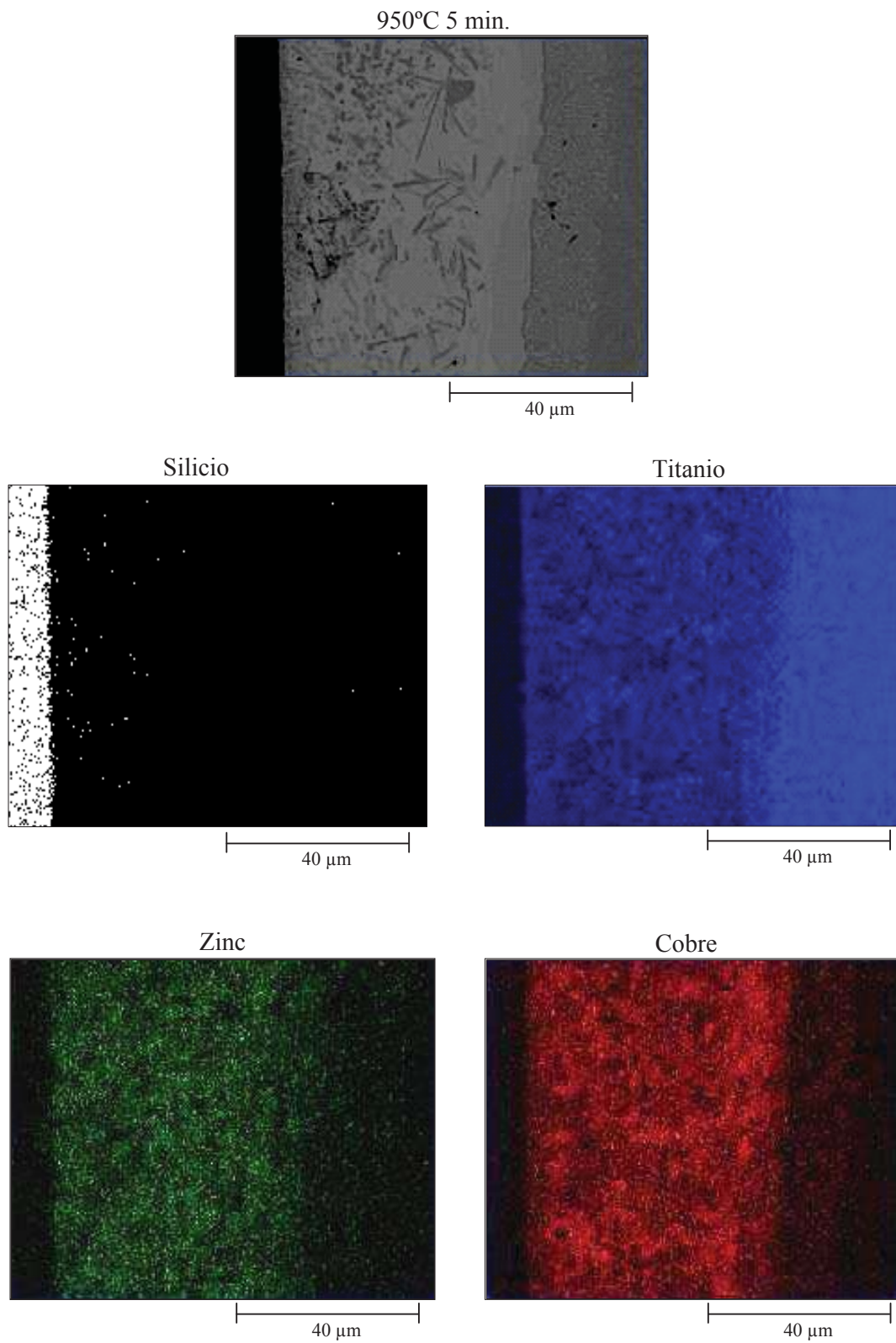


Figura 4.23. Mapeo de la muestras unida a 950°C por 5 minutos.

Como se puede ver en la figura 4.23, el silicio difunde en la interfase de manera homogénea del cerámico hasta el metal, mientras que Ti también se distribuye a lo largo de la interfase hacia el cerámico, disminuyendo en algunas regiones debido a la presencia de cobre o zinc. Por otro lado, se distribuyen en la interfase homogéneamente en comparación con el mapeo de la figura 4.20 donde se observa regiones con concentraciones al centro y extremo de la interfase.

Por otra parte, como ya hemos discutido acerca de las muestras que fueron unidas a 900 y 950° C por diferentes tiempos, a medida que el tiempo se incrementa, la zona de reacción también aumenta, debido a la difusión atómica del Ti a través de la aleación hacia el nitruro así como el silicio hacia el metal formando una serie de fases intermezcladas. Sin embargo, a medida que la temperatura se incrementa de 900°C a 950°C, el tiempo de enlace disminuye debido a la rápida interacción entre los sistemas. Entonces, en base a lo anterior queda por discutir en forma general el comportamiento de la misma interfase cuando la temperatura se aumenta a 1000°C por los tiempos que lograron ser unidas.

La figura 4.24, presenta una muestra unida a 1000°C durante 1 minuto, en la cual se puede observar claramente el crecimiento de la zona de reacción debido a la rápida interacción de los componentes del sistema, asociado a la temperatura cercana de fusión del cobre lo que puede establecer mayor interacción con el titanio promoviendo una mayor difusión atómica entre los elementos constituyentes. Del mismo modo como las anteriores se realizan estudios de microanálisis puntuales señalados en la figura 4.24.

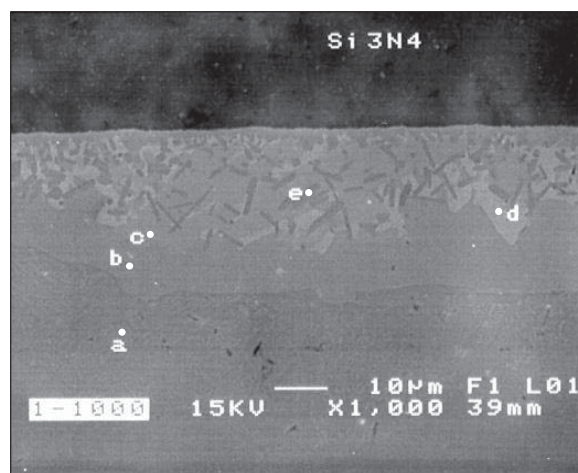


Figura 4.24. Muestra unida a 1000° C por 1 minuto.

Se nota que la tendencia en los contenidos de los elementos como el titanio decrece a medida que difunde hacia el nitruro tal como se presenta en la figura 4.25, concentrándose en las regiones oscuras generalmente combinado con silicio, así como de contenidos cobre y dezinc. En las partes claras como se señala en el punto *d* los elementos que lo forman y de acuerdo a las muestras anteriores son regiones ricas en cobre y zinc combinado con cierto contenido de titanio.

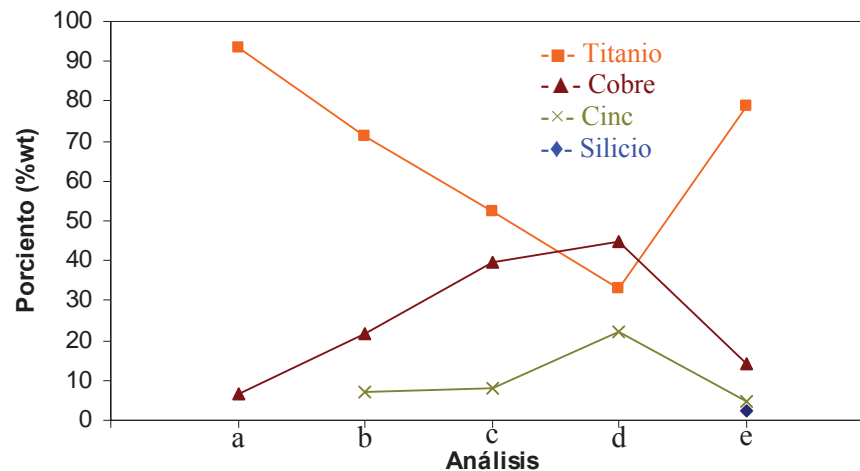


Figura 4.25. Resultados de microanálisis (EPMA) de la figura 4.24.

Como se puede ver la tendencia de difusión es básicamente similar a las muestras analizadas unidas a 900 y 950°C por los diferentes tiempos, con algunas pequeñas diferencias en los contenidos en cada uno de los elementos contribuyentes.

Finalmente, se sabe que el tiempo juega un papel crucial en el proceso de unión en estado líquido como es en este trabajo, promoviendo variaciones en la zona de reacción de forma tal que, en la figura 4.26 se esquematiza una muestra en donde se visualiza dicho crecimiento de interacción interfacial de los elementos como titanio, cobre y silicio, de una muestra que fue unida manteniendo la temperatura constante a 1000°C variando el tiempo a 5 minutos. Sin embargo, a tiempos mayores a éste no fueron favorables las uniones entre los sistemas asociado con la elevada temperatura y exceso de la interacción, afectando en forma drástica el crecimiento de la interfase de unión y fracturando la muestra a causa de eso.

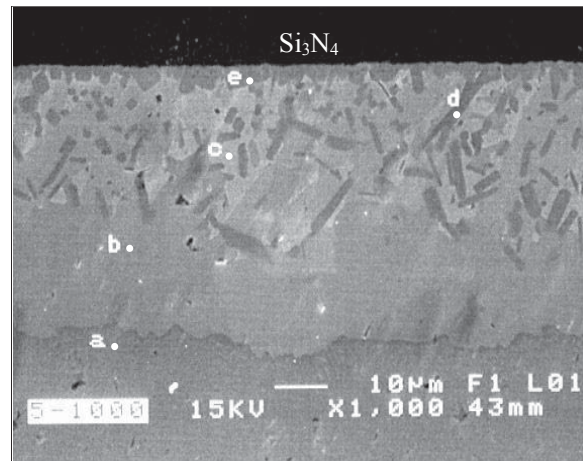


Figura 4.26. Muestra unida a 1000° C por 5 minutos.

De acuerdo a los puntos marcados, los resultados encontrados del microanálisis se grafican en la figura 4.27, apreciándose una tendencia similar a la figura 4.25, básicamente en lo que se refiere a los puntos *a*, *b*, *c* y *e*. Mientras que en *d* en ambos, son diferentes, puesto que los puntos de análisis se realizaron en diferentes sitios. De modo que en base a lo ya discutido nos damos cuenta de la similitud de distribución de elementos en las diferentes temperaturas, sin embargo, el tiempo de enlace es cada vez menor a medida que la temperatura incrementa.

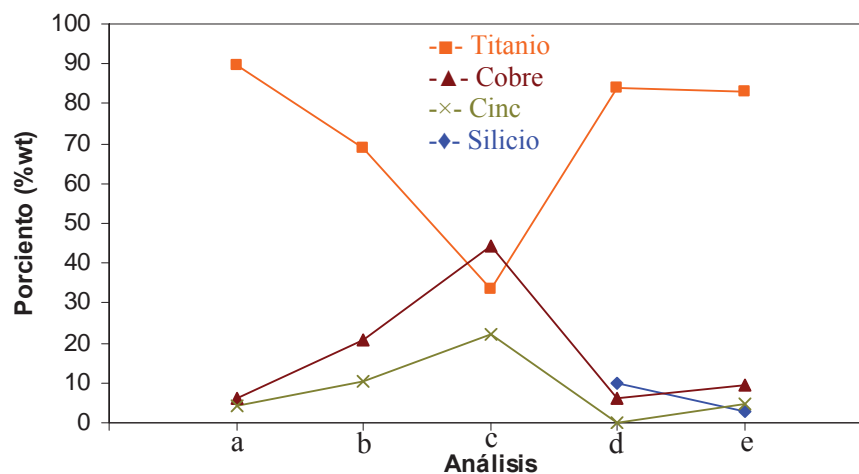


Figura. 4.27. Resultados de microanálisis (EPMA) de la figura 4.26.

En conclusión, en forma general se puede observar que el incremento en la temperatura de 900°C a 950°C y 1000°C afecta directamente el proceso de unión, reflejándose en la disminución del tiempo de permanencia requerido para mantener las muestras unidas, promoviendo en un continuo crecimiento del espesor de la interfase e incluso a fracturar dicha interfase, y observándose muestras no unidas para tiempos considerados largos a 1000°C (mayores a 10 minutos), asociado a la temperatura de fusión cerca del cobre lo que hace una interfase débil incapaz de mantener unidas a las muestras.

#### 4.6. Evaluación mecánica de unión.

La resistencia de las uniones cerámico-metal están fuertemente ligados a la microestructura de la interfase formada durante la unión de los materiales, así mismo los parámetros empleados, tienen un cierto efecto en este sentido, ya que como se observó, a medida que el tiempo de enlace se incrementa existe un continuo crecimiento en la zona de reacción en cada temperatura. Sin embargo, a una temperatura elevada el tiempo de unión disminuye, debido a una rápida interacción de los sistemas. Por lo tanto, para la evaluación mecánica de nuestras uniones, fue necesario realizar la unión de una serie de muestras de tamaño estándar con el objetivo de ser fracturadas por la prueba de corte conocido también como cizallamiento.

Las muestras fueron de formas cilíndricas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y Ti con dimensiones de  $10 \times 8$  mm de diámetro en ambos, así como la aleación de cobre (0.025mm) preparados superficialmente bajo los mismos procedimientos que las uniones anteriores produciendo una unión disímil  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn}/\text{Ti}$  como se muestra en la figura 4.28.



Figura 4.28. Muestra cilíndrica unida para prueba al corte.

La resistencia a la ruptura por corte fue calculada en muestras unidas a 900°C, 950°C y 1000°C por los diferentes tiempos estudiados. Un ejemplo de las muestras sometidas a las pruebas al corte en el equipo Instron, se esquematiza en la siguiente figura 4.29.



Figura 4.29. Muestra sometida al corte en el equipo utilizado para la evaluación.

Cabe hacer notar que se evaluaron un mínimo de tres muestras para cada temperatura y tiempos establecidos. Por lo que, los resultados obtenidos de los ensayos realizados fueron promediados con la finalidad de garantizar la reproducibilidad de la resistencia al corte, los resultados se resumen en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 Resultados de pruebas al corte de muestras unidas a) 900°C, b) 950°C y c) 1000°C.

a)

Temperatura (°C)	No. de muestras	Tiempo (min)	Resistencia (MPa)	Resistencia Promedio (MPa)
900	3	25	45.3	40 ± 5
			36.6	
			36.0	
		35	57.7	54 ± 4
			54.0	
			50.0	
		45	5.2	5.3 ± 4
			9.1	
			1.8	



b)

Temperatura (°C)	No. de muestras	Tiempo (min)	Resistencia (MPa)	Resistencia Promedio (MPa)
950	3	1	43.6	51.6 ± 5
			59.4	
			51.8	
		5	36.2	49 ± 12
			61.5	
			49.41	
	15	2.2	1.4 ± 1	
		1.4		
		0.60		
	25	2.7	1.5 ± 1	
		0.3		
		0.0		

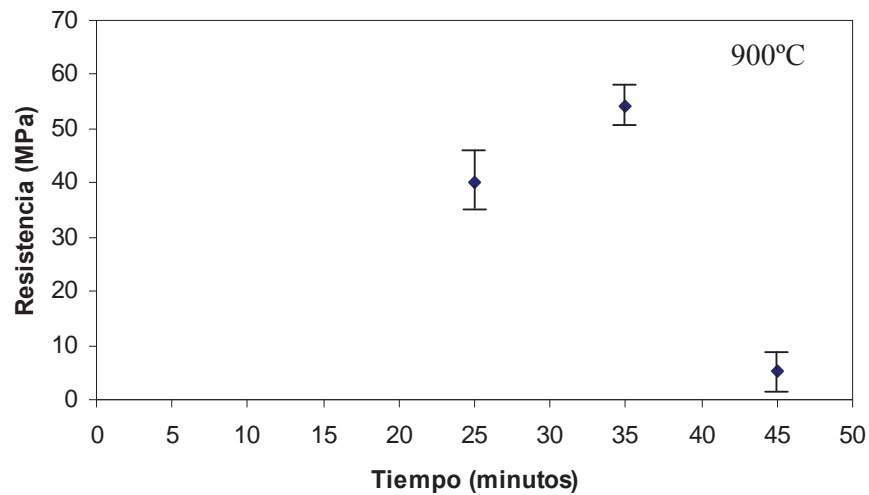
c)

Temperatura (°C)	No. de muestras	Tiempo (min)	Resistencia (MPa)	Resistencia Promedio (MPa)
1000	3	1	0.8	0.4
			0.07	
		5	29.8	15.9 ± 13
			2.1	
			15.7	

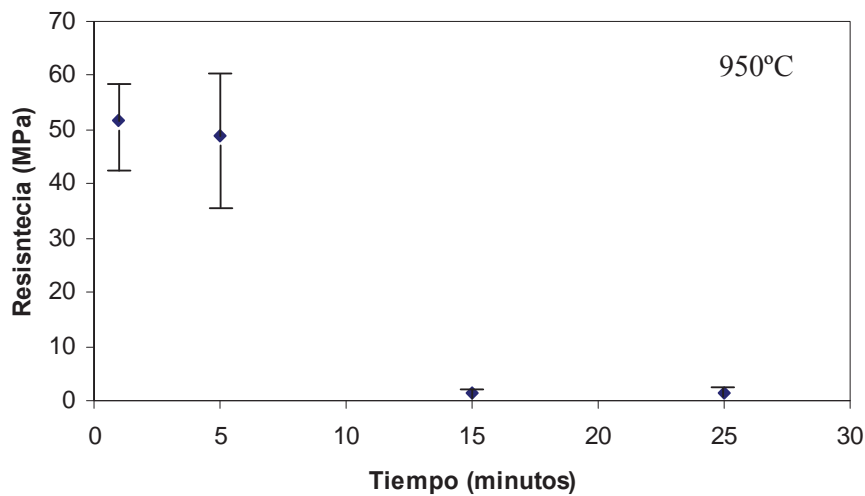
En la tabla 4.4a, se observan valores más elevados de resistencia al corte, obtenidos para las muestras unidas a 900°C, obteniéndose valores promedio de 54. MPa para las muestras unidas por 35 minutos, enseguida las muestras unidas por 25 minutos con una resistencia de 40 MPa, siendo mínima, para las probetas unidas a 45 minutos con valores de 5.3 MPa, corroborándose esta disminución, debido a una excesiva interacción en la zona de reacción anteriormente discutido respecto a éste último tiempo, mientras que para los ensayos en probetas unidas a 950°C mostrados en la tabla 4.4b, se observan valores promedios de resistencia máxima de 51.6 MPa hasta 49 MPa en muestras unidas por 1 y 5 minutos respectivamente. Sin embargo, debido a un crecimiento excesivo en la zona de reacción entre los sistemas, en las muestras unidas por 15 y 25 minutos, la resistencia promedio disminuye a 1.4 MPa y 1.5 MPa respectivamente e incluso una probeta no arrojó ningún valor medible.

En muestras unidas a 1000°C mostradas en la tabla 4.4c, los valores de resistencia máxima fueron de 0.4 MPa y 15.999 MPa respectivamente. Se asocia esta disminución, en comparación con las muestras unidas a 900°C y 950°C, a la excesiva interacción entre los elementos Ti, Cu, con pequeños contenidos de silicio y de zinc, conduciendo a un enlace frágil y débil.

Por otro parte, para mostrar con más claridad el comportamiento de la resistencia, los resultados se grafican en la figura 4.30. En la figura 4.30a se puede observar que la resistencia de unión incrementa de un valor de 40 MPa hasta alcanzar un valor máximo promedio de 54 MPa, cuando el tiempo incrementa de 25 a 35 minutos, sin embargo, disminuye a 5 MPa al incrementar el tiempo a 45 minutos de permanencia de unión.



a)



b)

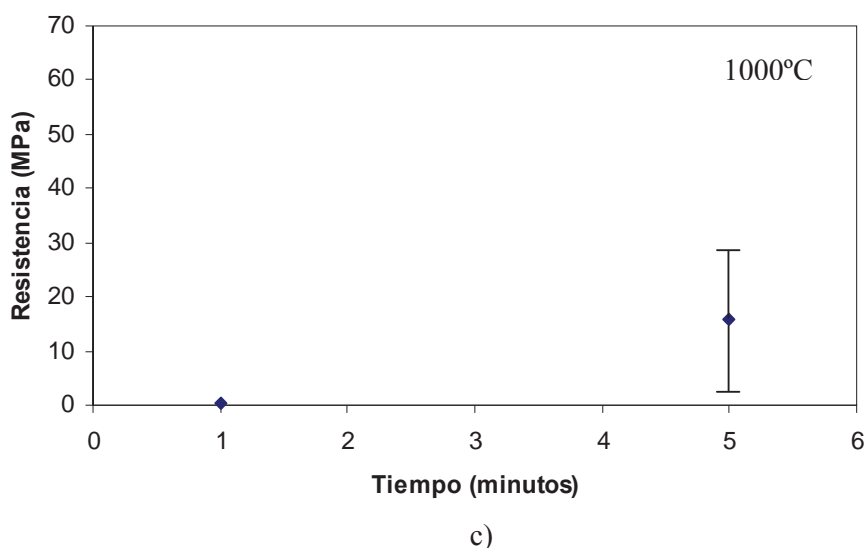


Figura 4.30. Resistencia de unión de muestras de  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn/Ti}$  en función del tiempo a) para  $900^\circ\text{C}$ , b)  $900^\circ\text{C}$  y c)  $1000^\circ\text{C}$ .

Las muestras unidas a  $950^\circ\text{C}$ , que se presentan en la figura 4.30b, se puede observar que existe una variación en los valores de resistencia de unión obtenida para las muestras unidas a 1 y 5 minutos. Variando desde 44 MPa hasta 59 MPa para 1 minuto y de 36 MPa hasta 61 MPa para 5 minutos, lo cual nos indica la dificultad en la reproducibilidad de las muestras unidas. Sin embargo los valores de resistencia caen drásticamente hasta 1.5 MPa y 1.4 MPa al incrementar el tiempo de unión a 15 y 25 minutos, respectivamente. Por lo tanto, se observan valores de resistencia aceptables a  $950^\circ\text{C}$  y tiempos menores a 5 minutos. Resultados similares fueron encontrados según estudios realizados por Yao Wen y colaboradores<sup>(69)</sup>, con resistencias de unión de 25 MPa hasta 90 MPa, al unir  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a un acero al carbón usando una aleación Ag-Cu y Ti (ver Tabla 4.5). Por otro lado, P. He y colaboradores<sup>(65)</sup> unieron  $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{Ti}_3\text{Al}$  empleando como elemento de unión aleaciones: Ag-Cu-Zn y Cu-P, encontrando resistencias entre 30 a 98 MPa.

De la figura 4.30c, en las muestras unidas a  $1000^\circ\text{C}$  por 1 y 5 minutos, se observaron menores resistencias comparadas con las muestras unidas a  $900^\circ\text{C}$  y  $950^\circ\text{C}$ , variando de 1MPa hasta un valor máximo de resistencia 24 MPa para las muestras producidas a  $1000^\circ\text{C}$  por 1 y 5 minutos. Se atribuye esta disminución debido a que, después de la temperatura de  $950^\circ\text{C}$ , comienza a efectuarse la evaporación del Zn, según el diagrama de fase Cu-Zn, para una composición 70Cu-30Zn, promoviendo una mayor y excesiva interacción entre el Ti, Cu y Si o bien un rápido

crecimiento en la zona de reacción. Yao Wen y colaboradores así como Yoshikuni :N. <sup>(61,69)</sup>, sugieren que un incremento en la temperatura puede producir un crecimiento en la zona de reacción disminuyendo así la resistencia de enlace.

Comparando los máximos valores de resistencia al corte obtenidos en nuestras muestras, con resultados obtenidos en evaluación por flexión de sistemas similares, podemos pensar que estos valores son bajos. Sin embargo, debemos considerar que son técnicas diferentes que por su diseño resulta en valores relativamente bajos, que algunos investigadores consideran no representativos de la resistencia de unión real <sup>(3,62,71)</sup>. Lilibeth <sup>(70)</sup> en su trabajo de licenciatura encontró la resistencia al flexión por cuatro puntos, en muestras de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  unidas a Ti empleando cobre puro (99.9%Cu) como elemento de unión a  $980^\circ\text{C}$  por tiempos de 5, 15 y 25 minutos, en una atmósfera protectora de argón. La figura 4.31 presenta los resultados obtenidos de la evaluación mecánica por flexión de 4 puntos para uniones  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu}/\text{Ti}$  <sup>(70)</sup>. En nuestro caso la utilización de la aleación (Cu-Zn) como elemento de unión permitió disminuir la temperatura y tiempo de unión entre el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y el Ti hasta  $900^\circ\text{C}$ .

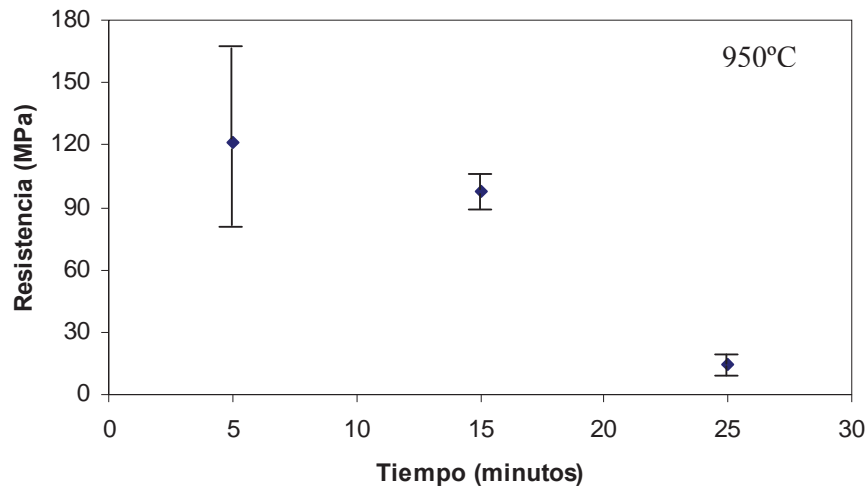


Figura 4.31. Resultados de muestras unidas de  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu}/\text{Ti}$  reportados <sup>(70)</sup>.

Según estudios realizados con otros sistemas cerámico/metal, indican que mediante esta técnica de evaluación mecánica (flexión por cuatro puntos), los valores de resistencia obtenidos son comúnmente mayores que los obtenidos por pruebas al corte. Debido a que en flexión, por las dimensiones cercanas al estándar (< 50mm) existe mayor área del material expuesto a la carga que por corte, puesto que en este último la carga aplicada es más cercana al límite de unión<sup>(3,68)</sup>. Sin embargo, aún así los resultados obtenidos mediante pruebas al corte son considerados buenos y confiables como una alternativa de evaluación mecánica de las uniones cerámico/metal.

Diverso investigadores han evaluados distintos arreglos de muestras unidas por la técnica de resistencia al corte encontrando los valores mostrados en la tabla 4.5, donde podemos darnos cuenta que los resultados que obtuvimos son similares a los obtenidos por otros autores e incluso mayores en algunos sistemas.

Tabla 4.5 Resultados de resistencia al corte reportados en la literatura<sup>(58, 65, 69, 71)</sup>.

<b>Materiales unidos</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tiempo (minutos)</b>	<b>Intercapa de unión</b>	<b>Atmósfera</b>	<b>Resistencia (MPa)</b>	<b>Referencia</b>
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /S <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1150	30	Ni-Cr-B	Vacío	2.5-40	58
Ti <sub>3</sub> Al/Ti <sub>3</sub> Al	870-890	5-20	Ag-Cu-Zn	Vacío	30-60	65
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /A.C	800-900	12	Ag-Cu	Vacío	30-95	69
Ti <sub>3</sub> Al/Ti <sub>3</sub> Al	900-1000	1-5	Cu-P	Vacío	40-98	65
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Inconel	790	7	Ag-Cu-Ti	Vacío	177	71

A.C = acero al carbon

Inconel = aleación (Ni-Cr-Fe, 600)

En nuestro caso, los mayores valores de resistencia de unión al corte obtenidos en la unión de muestras de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a Ti empleando una aleación de cobre (70Cu-30Zn) como elemento de unión en una atmósfera de argón, fueron para las muestras unidas a 900°C y tiempos de 25 y 35 minutos, así como para muestras unidas a 950°C y tiempos de 1 y 5 minutos, variando de 40 MPa hasta 61 MPa.

## Capítulo V:

---

---

### CONCLUSIONES

---

---

---

En este capítulo se presentan las conclusiones que se han obtenido de las uniones tipo sándwich de los sistemas cerámico/metal/cerámico ( $\text{Si}_3\text{N}_4/70\text{Cu}-30\text{Zn}/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$ ) por el proceso de unión en estado líquido (brazing) variando la temperatura y el tiempo de unión en una atmósfera de argón. Tales conclusiones son el resultado de la caracterización interfacial y evaluación mecánica llevados a cabo a las muestras unidas.

---

De los resultados obtenidos de la unión cerámico-metal por brazing en este caso se concluye de la siguiente manera:

- Es posible llevar a cabo la unión de los materiales cerámico-metal-cerámico ( $\text{Si}_3\text{N}_4/70\text{Cu}-30\text{Zn}/\text{Ti}/70\text{Cu}-30\text{Zn}/\text{Si}_3\text{N}_4$ ) en el rango de temperatura de  $900^\circ\text{C}$  a  $1000^\circ\text{C}$  por diferentes tiempos estudiados en una atmósfera de argón.
- La unión se produjo mediante la formación de una zona de reacción producto de la interacción entre el cerámico y el metal formando una serie de fases intermezcladas.
- La zona de unión se caracteriza por ser homogénea libre de grietas y porosidades remanentes, observándose un crecimiento en espesor tanto con la temperatura como con el tiempo de unión.
- La difusión atómica de elementos como el titanio a través de la aleación va decreciendo hacia el cerámico así como el silicio hacia el metal siendo un factor importante durante el enlace entre los sistemas metal/cerámico.

- El mapeo o la distribución atómica de cada uno de los elementos constituyentes, se encuentran homogéneos en todas las zonas de la interfase, con algunas variaciones donde es característico los contenidos de silicio y de titanio así como de regiones características de cobre y de titanio.

Las pruebas de evaluación mecánica fueron llevados a cabo en función de los parámetros experimentales de unión tales como la temperatura, tiempo en una atmósfera de argón, observándose las siguientes conclusiones:

- Máximas resistencias de unión se obtuvieron en uniones producidas a 950° C por 1 y 5 minutos de permanencia de unión, con valores de 44 a 59 MPa, y de 36 a 61 MPa respectivamente.
- Resistencias más bajas obtenidas son para las uniones producidas a 1000°C por 1 y 5 minutos con valores que varían de 1.6 hasta 24 MPa. Debido a una excesiva reacción entre los sistemas de enlace.
- Estos valores de resistencia se encontraron en orden de 1.6 a 61 MPa a los valores reportados por otros sistemas de  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$  y  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Inconel}$  (Ni-CR-F, 600) empleando una aleación de Ni-Cr.B y Ag-Cu-Ti respectivamente.

---

---

## REFERENCIAS

---

---

- 1.- David W. Richerson, *“The Magic of Ceramis”*, editado por American Ceramic Society 2002.
- 2.- Mikell P. Groover *“Fundamentos de Manufactura Moderna”*, Materiales, procesos y sistemas, Practice-Hall Hispanoamericano, S. A. 1997.
- 3.- A. M. Hadian *“Joining of Silicon Nitride to Silicon nitride and Molibdenum”*, McGill University, Ph, 1993.
- 4.- Mel M. Schwart, *“Ceramic Joining”*, American Society for Metal International, Materials Park, USA.1990.
- 5.- Noboru Ichinose *“Introduction to Fine Cermics”*, Applications in Engineering, ISBN, 1987.
6. **Internet:** [www.ul.ie/-mst/BOSMS.htm](http://www.ul.ie/-mst/BOSMS.htm) y [www.ceramicscorridor.org/tenanst.asp](http://www.ceramicscorridor.org/tenanst.asp).
- 7.- **Internet:** [www.global/kyocera.com](http://www.global/kyocera.com)
- 8.-**Internet:** [www.madrimasd.org/materiales/asesorias/defeal.aspx](http://www.madrimasd.org/materiales/asesorias/defeal.aspx)
- 9.- **Internet:** [army-technology.com/contractors/ballistic\\_protection/ceradyne](http://army-technology.com/contractors/ballistic_protection/ceradyne)
- 10.- A. E Martinelli, A.M. Hadian, R. A. L. Drew *”A Review on Joining non- oxide Ceramic to Metal”*, Journal of the Canadian Ceramic Society, vol.66, 1997.
- 11.- **Internet:** [www. Tecmun.es/assignaturas/pulvimetal/docs%5ctema16pdf](http://www.Tecmun.es/assignaturas/pulvimetal/docs%5ctema16pdf)
- 12.- V. Trehan, S. Trickey, J.E. Indacochea *“Brazing of Silicon Nitride with Reactive Filler Metals”*,1999.
- 13.- William F. Smith *“ Fundamentos de la Ciencia e Ingenieria de los Materiales”*, Tercera Edición, McGraw-Hill, 1998.
- 14.- W. D Kengery, Bowen U. *“Introduction to Ceramics”* 2 Ed, Wiley-Interscience, 1976.



- 15.- Mel M. Schwart "*Ceramic Joining*", Chief of Metal Engineering Sikarsky Aircraft, United Technologies.ASM
- 16.- Laurel M. Sheppard "*Hot New Appliations for Ceramic*", 1990.
- 17.- James A. Jacobs, Thomas F. and Kilduft "*Engineering Material Technology*",Practice-Hill, Inc, 1985.
- 18.- Departmet of the army Washington, DC 20310, 1993.
- 19.- James F. Shackelford "*Ciencia de Materiales para Ingenieros*", Tercera Ed. 1998.
- 20.- Leonel Ceja C "*Estudio interfacial y evaluación mecánica durante la unión de carburo de tungsteno y niquel empleando una aleación de cobre*", tesis, 2005.
- 21.- Donal R. Askeland "*Ciencia e Ingeniería de los Materiales*", Ed. Thomson, tercera edición, 1998.
- 22.- M. I. Osendi and P. Miranzo "*Joining of Silicon Nitride by Interposing Metal Foils*", Materials Science Forum, 2003.
- 23.- V. Thehan, S. Trickey, J. E., E. L, Buschke and W. Tillman, "*Brazing of Silicon Nitride with Reactive Filler Metals*", Materials Science Institute, RWTH, 1999.
- 24.- A. E. Martinelli, R. A. L. Drew, "*Microstructural Development During Diffusion Bonding of  $\alpha$ -Silicon Carbide to Molybdenum*", McGill University, Canada, 1994.
- 25.- J. Lemus R., "*Diffusion Bonding of silicon Nitride to Titanium*", McGill University Ph, D, Tesis 2000.
- 26.- M. Pidria E. Merlone, F Parussia "*Near Net Shape Low Cost Ceramic Valves for Advanced Engineering Applications*", Material Science Forum, 2003.
- 27.- Raymond Chang "*Química*", Sexta Edición.
- 28.- T. Wierzchon "*Surfase Engineering of Titanium Alloy: New Prospective Applications*", Material Science Forum, 2003.
- 29.- Donald R. Askeland "*The Science and Engineering of Material*", Third Edition, 1994.

- 30.- Carl A. Keyser, *“Ciencia de Materiales para Ingenieros”*, Editorial Limusa, 1992.
- 31.- Sydney H. Avne *“Introducción a la Metalurgia Física ”*, Segunda Ed., McGraw-Hill, Mexico, DF, 1990.
- 32.- M. G. Nicholas, *“Joining Structural Ceramics”*, Elsevier Application Science, 1989.
- 33.- Robert W. Messler, *“Joining of Advanced Materials”*, Ed., Butterworth-Heinemann, 1993.
- 34.- Soon –Book Lee, H. Kobayashi, J. W. Huh, *“Fatigue Strength and Fracture Mechanism of Ceramic-Metal Joints Under Cyclic Bonding ”*, Butterworth, Heinemann, 1995.
- 35.- G. L. White And P. J Oakly, *“Industrial Ceramic”*, A Survey of Materials Applications and Joining Processes, Weld, Inst. Res. Bull. 1986.
- 36.- E. Butler, M. H. Lewis, A. Hey and R.V. Sharples, *“Ceramic Joining in Japan”*, Department of Trade and Industry, U.K. 1986.
- 37.- A.E. Martinelli, R.A.L Drew, *“ Microstructural Development During Diffusion Bonding of  $\alpha$ -Silicon Nitride to Molybdenum”*, Material Science and Engineering, A191, 1995.
- 38.- David V. Dunford and A. Wisbey, *“Diffusion bonding of Advanced Aerospace Metallics ”*, Mat. Res. Soc. Proc. 1993.
- 39.- Masakatsu Maeda, R. Omoto, T . Shiba and M. Naka, *“Solid-State diffusion Bonding of Silicon Nitride Using Titanium Foils”*, Institute Osaka, Japan, 2002.
- 40.- M.R. Locatelli, B. J. Dalgleish, K. Nakashima, A. P. Thomsia and A.M. Gliesser, *“New Approaches to Joining Ceramic for High-Temperature Applications”*, Ceramic International, 1997.
- 41.- G. Chumat, Drevet B. Vernier L., *“Reactive Brazing Study of a Silicon Nitride to Metal Joinig”*, Journal of the European Ceramic Society, 1997.
- 42.- R.A.L Drew and A.E Martinelli, *“Microstructural and Mechanical Behavior of Diffusion-Bonded Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Mo Joints”*, McGill University, Canada, 1999.
- 43.- Ivar E. Reimanis, Charles H. Anthony P. *“Ceramic Joining”*, Ceramic Transactions, 1997.
- 4.4.- G. Elssner and G. Petzow, *“Metal Cermaic Joining”*, ISIJ International, 1990.

- 45.- Tae-Woo Kim, Sang Whan P. *“Development of Interlayer Sistem for High Strength Ceramic/Metal Joining”*, Mechanical Eng. KooK-Min University Corea, 1997.
- 46.- John A. Fernie, *“Joining Ceramic Materials”*, TWI Abington, Cambridge CBI , UK, 1997.
- 47.- M.G. Nicholas, *“Joining Prosses”* Introduction to Brazing and Diffusion bonding, Kluwer Academic Publishers, 1998.
- 48.- P. M. Proa Flores *“Recubrimiento Metálico Auto catalítico de Cobre y Niquel en Alumina para Incrementar su Mojabilidad con Aluminio”*, Tesis, 2002.
- 49.- J. Lemus R. *“Materiales compuestos”*, IIM, Umich, notas del curso, 2001
- 50.- Katsuaki Suganuma, *“Joining Non-Oxide Ceramic”*, Department of Material Science and Engineering, Japan, 1989.
- 51.- J. Lemus R. *“Metodos Avanzados de Unión de Materiales”*, IIM, notas del curso 2005.
- 52.- T. Shimoo, K. Okamura, *“Interaction of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Ti at Elevated Temperature”*, Journal Material Science, 1997.
- 53.- Stathis D. Peteves, Katsuaky S. *“Interface Microsctructural of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Fe and Fe-Cr Alloys Joints”*, Interface Science, 1997.
- 54.- Metal Handbook *“Metallography Structures and Phases Diagrams”*, 8<sup>th</sup> Edition Vol. 8.
- 55.- Hultgren R. Pramod D. Donald T, *“Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys”*, University of California, Barkeley, ASM, 1973.
- 56.- Mukherjee, K. P. J. B Hya and K. P. Gupta, Met. Soc. AIME. 245, 2335-8, Phase Diagram.
- 57.- J.L. Murray *“The Si-Ti (silicon-titanium)System”*, 1987.
- 58.-Osendi M. Miranzo P.,*“Joining of Silicon Nitride by Interposing Metal Fiol; Efect of Temperature and Bonding Pressure”*, Material Science Forum, 2003.
- 59.- Paiva, O. C. Barbosa, M. A., *“Brazing Parameters Determine the Degradation and Mechanical Behavior of Alumina/Titanium Brazed Joints”*, Journal of Material Science 2000.

- 60.- K. Suganuma, T. D. Kamoto, M. Koizumi, "*Influence of Shape and Size on Residual Stress in Ceramic/Metal Joining*", Journal of Material Science, 1987.
- 61.- Koshikuni Nakao, Kasutoshi N., K. Saida, "*Bonding of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to Metal with Active Filler Metal*", Transactions of the Japan Welding Society, 1989.
- 62.- W. Tillman, E. Logscheider, K. Schlimbach, "*Heat- Resist Active Brazing of Silicon Nitride*", Mechanical Evaluation of Braze Joints, 1997.
- 63.- [www.tecnicaenlaboratorios.com/Molecular/que\\_es\\_afm.htm-27k-](http://www.tecnicaenlaboratorios.com/Molecular/que_es_afm.htm-27k-)
- 64.- A.D. Pelton, C. Bole and W. T. Thomson "*Facility for the Analisis of Chemical Thermodynamic*", Polytechnique of Montreal/ Royal Military Collage, Canada, 1998.
- 65.- P. He, J. C. Feng, M. Zhou, "*Microstructure and Strength of Brazed Joining of Ti3Al-base Alloy with Different Filler Metal*", Material characterization, 20005.
- 66.- Subipta M., Ashuk K., Ajoy R, "*Correlation Between the Mechanical Properties and the Microstructure Behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Ag-Cu-Ti) Brazed Joints*", Materials Science and Engineering, 2004.
- 67.- Zheng Chen, M. S. Cao, Q.Z. Zhao, "*Interfacial Microstructure and Strength os Partial Trasient Liquid-Phase Bonding of Silicon Nitride with Ti/Ni Multilayer*", Material Science and Engineering, 2004.
- 68.- M. Brochu, C. A. Leon and R. A. L. Drew, "*Application of Electroless Coating for Processing and Joining of Advanced Materials*", Material Science Forum, 2003.
- 69.- Yao-Wen Wang, Pen-Sheng Zhao and Yong-Qing Zhang, "*Joining Ceramics To Metal by Abnormal Glow Discharge Plasma*", Journal of the Society of Japan, 2005.
- 70.- Ana Lizeth, "Evaluación mecánica de muestras de SiN<sub>4</sub>/Cu/Ti y Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Cu/Mo", Tesis de Ingenieria, (2005).
- 71.- Woo-Chun Lee, "*Strenght of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ni-Cr-Fe Alloy Joints with Tes Method: Shear, Tension, Three-point and Four-point*", Journal Material Science, 1997.