



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALÚRGICAS

“ESTUDIO INTERFACIAL DE UNIONES DISIMILES Al_2O_3/Ti ”

TESIS:

PARA OBTENER EL TITULO DE:

**MAESTRO EN METALURGIA Y
CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

PRESENTA:

ING. NADIA BERENICE GARCIA CUSTODIO

ASESOR:

DR. JOSÉ LEMUS RUIZ

MORELIA, MICHOACÁN, FEBRERO DE 2012



DEDICATORIA

*Este trabajo lo dedico a mis padres **Crescencia Custodio Pérez y Adelino García Fulgencio** y decirles que no tengo argumento especial para expresarles todo mi agradecimiento por el apoyo y consejo siempre presentes ante todas las adversidades y retos que se presentan cuando uno va creciendo, sin palabras saben que les estoy diciendo todo.*

A mis hermanos y hermanas por su apoyo y consejos los cuales me ayudaron a tomar las buenas decisiones de la vida.

*Y en especial quiero dedicar mi trabajo a mi bebe hermoso, **Cesár Adahir García A.** porque con tu vitalidad, ganas de vivir y el gran amor hacia a mí, me alientas a seguir preparándome para un día poder ser su modelo a seguir, te amo mi amor.*

*A mi esposo **Benito**, el gran amor de mi vida, por quererme, amarme, apoyarme, animarme, ayudarme, respetarme pero por sobre todas las cosas tenerme paciencia y comprensión y porque sus conocimientos aportados hacia a mí fueron la mejor ayuda para poder concluir un ciclo mas de mi vida, te amo hermoso mío.*

*Y por ultimo y no por ser menos importante lo dedico a mis mejores amigos, **Alonso y Violeta**, solo les puedo decir mil gracias por todo.*

AGRADECIMIENTOS

Por medio de las siguientes palabras quiero expresar mi más profundo agradecimiento a todas y cada una de las personas que hicieron posible la realización de este trabajo de investigación, ya que tengo la certeza de que ningún trabajo sería posible sin la participación oportuna de un grupo de personas y de la colaboración de las instituciones a las que representan.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por su valioso apoyo económico y al **Instituto de Investigaciones Metalúrgicas** de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por el aprendizaje adquirido y por el uso de sus instalaciones.

A mi asesor, el **Dr. José Lemus Ruiz**, cuyo apoyo y excelente compañía lograron la realización de este proyecto permitiendo que no solo se formara un lazo profesional entre nosotros, sino que su amistad ha sido el mejor de los resultados, infinitas gracias.

A la **M.C. Mercedes Gabriela Téllez Arias** por el apoyo técnico a este trabajo de investigación además de los buenos deseos siempre otorgados de manera oportuna.

Al **Técnico Académico Carlos Flores Morales** del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Autónoma de México (UNAM) por haber colaborado en las pruebas de Microscopia de Fuerzas Atómicas (MFA).

A la **M.C. Ma. De Lourdes Mondragón** por su atenta participación en las pruebas de Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) para la finalización de esta trabajo.

Y un especial agradecimiento a todos y cada uno de los Doctores del IIM que gracias a sus críticas bien intencionadas aportaron de una u otra manera a lograr un trabajo de calidad.

INDICE GENERAL

<i>DEDICATORIA</i>	i
AGRADECIMIENTOS	ii
INDICE DE TABLAS	v
INDICE DE FIGURAS	vi
RESUMEN	1
OBJETIVOS	3
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	4
CAPITULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA	6
2.1 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES.	6
2.1.1 Titanio	6
2.1.2 Cobre	13
2.1.3 Alúmina	17
2.2 UNIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS	21
2.2.1 Técnicas de unión de materiales cerámicos	22
2.2.2 Parámetros clave en Soldadura fuerte.	25
2.3 MECANISMOS DE DIFUSIÓN	31
2.3.1 Mecanismo de difusión por vacantes o sustitucional.	31
2.3.2 Mecanismos de difusión intersticial.	32
2.3.3 Difusión en estado estacionario	32
2.3.4 Difusión en estado no estacionario.	34
2.4 MECANISMOS DE DIFUSIÓN METAL /CERÁMICO	35
CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	37
3.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	37
3.1.1 Selección y caracterización del material de inicio	37
3.1.2 Preparación de los materiales a unir	42
3.1.3 Producción experimental de arreglos tipo Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Ti.	43
3.1.4 Caracterización interfacial de los materiales unidos.	45
3.2 Evaluación mecánica de unión.	46

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	48
4.1 Caracterización de los materiales de inicio.....	48
4.1.1 Titanio.....	48
4.1.2 Aleación Cobre- Zinc.....	49
4.1.3 Alúmina.....	50
4.2 Resultados experimentales de la unión del sistema $Al_2O_3/Cu-Zn/Ti$	52
4.3 Análisis Termodinámico.....	53
4.4 Caracterización de las interfases de unión.....	57
4.4.1 Unión del sistema $Al_2O_3/Cu-Zn/Ti$	57
4.5 Evaluación de la dureza de las uniones.....	76
CAPITULO 5. CONCLUSIONES.....	82
APÉNDICE 1.....	84
RECOMENDACIONES A FUTURO.....	85
BIBLIOGRAFÍA.....	86

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Propiedades físicas del titanio.....	7
Tabla 2.2 Clasificación del titanio según la norma ASTM F67.....	10
Tabla 2.3 Propiedades mecánicas de los cuatro grados de titanio comercialmente puro...	11
Tabla 2.4 Propiedades físicas y químicas del cobre.....	13
Tabla 2.5 Clasificación de las aleaciones de cobre (sistema de la Copper Development Association).....	14
Tabla 2.6 Propiedades mecánicas y aplicaciones típicas de las aleaciones de cobre.....	14
Tabla 2.7 Composiciones y fases presentes en aleaciones Cu-Zn.....	16
Tabla 2.8 Nomenclatura de alúmina cristalina.....	18
Tabla 2.9 Características típicas de alúmina calcinada grado comercial.....	18
Tabla 2.10 Propiedades mecánicas de alúmina- α	19
Tabla 2.11 Porcentaje de carácter iónico y covalente del enlace para algunos materiales cerámicos.....	21
Tabla 3.1 Materiales de inicio.....	38
Tabla 3.2 Propiedades físicas y químicas de los materiales de inicio.....	38
Tabla 3.3 Descripción del proveedor del material de inicio.....	38
Tabla 3.4 Temperaturas y tiempos de trabajo.....	45
Tabla 4.1 Datos obtenidos del método de Arquímedes a pastillas de alúmina.....	51
Tabla 4.2 Resultados experimentales de los ensambles de unión.....	53
Tabla 4.3 Reglas de Hume-Rothery de los elementos involucrados en el sistema.....	72
Tabla 4.4 Soluciones sólidas totales o parciales de los elementos involucrados en la investigación.....	72

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Estructuras cristalinas del titanio.	8
Figura 2.2 Diagrama de equilibrio del titanio con un elemento α -estabilizante.....	9
Figura 2.3 Diagrama de equilibrio del titanio con un elemento β -estabilizante.....	9
Figura 2.4 Diagrama de equilibrio del titanio con elemento β -eutectoide.	10
Figura 2.5 Variación de propiedades mecánicas del titanio de acuerdo al contenido de intersticiales.....	11
Figura 2.6 Microestructura equiaxial del titanio comercialmente puro de grado tres.....	12
Figura 2.7 Microestructura martensítica del titanio cp de grado tres.	12
Figura 2.8 Microestructura Widmanstätten del titanio comercialmente puro de grado tres. 13	
Figura 2.9 Lámina de metal de Muntz laminada en caliente (60%Cu-40%Zn). La estructura consiste en una fase beta (oscura) y una fase alfa (clara). (Solución de ataque NH ₄ OH + H ₂ O ₂ ; amplificación 75x) (1).....	15
Figura 2.10 Varilla extruida de latón cortada libremente que muestra los glóbulos de plomo alargados. Esto indica que la estructura está en la fase α . (Solución de ataque NH ₄ OH + H ₂ O ₂ ; amplificación 75x) ⁽¹⁾	16
Figura 2.11 Estructura cristalina de la alúmina.	21
Figura 2.12 Clasificación de los tipos de unión.	22
Figura 2.13 Diferentes tipos de uniones por difusión y sus sub-categorías.	24
Figura 2.14 Esquematización de las diferentes etapas de la unión por fase líquida transitoria ⁽³⁾	25
Figura 2.15 Relación entre la energía superficial y la tensión superficial.....	26
Figura 2.16 Esquematización del ángulo de contacto entre una gota de metal líquido y un sustrato cerámico.....	27
Figura 2.17 Diagrama de densidad de flujo.....	33
Figura 2.18 Grafica mostrando el aumento de la difusión con el tiempo ⁽⁶⁵⁾	34
Figura 2.19 Efecto sobre las irregularidades del metal al contacto con el cerámico.....	35
Figura 3.1 Esquematización general de las actividades experimentales realizadas.	37
Figura 3.2 Esquema generalizado del microscopio de fuerza atómica.....	39
Figura 3.3 Esquematización del proceso de sinterizado de pastillas de alúmina.	40
Figura 3.4 Mezcla de alúmina y goma arábica (GA-ligante) y prensado de los polvos.	40
Figura 3.5 Horno de alta temperatura.....	41
Figura 3.6 Ciclo de sinterización de la alúmina.....	41
Figura 3.7 Cortadora de disco de diamante Isomet Buehler.....	42
Figura 3.8 (a) Lijas de diferentes tamaños de grano y (b) maquina pulidora Bueher Ecomet 3.....	43
Figura 3.9 Tina de ultrasonido Branson.	43
Figura 3.10 Metalizadora Edwards.....	44
Figura 3.11 Arreglo del ensamble en el dado de grafito.	44

Figura 3.12 Horno de cámara tubular.....	45
Figura 3.13 Esquematización de las muestras unidas, montadas y cortadas transversalmente.....	46
Figura 3.14 Microscopio Electrónico de Barrido JOEL, modelo JSM – 6400.....	46
Figura 3.15 Microdurometro Zwick/Roell Indentec.....	47
Figura 3.16 Representación grafica de corte de la unión y de los puntos de microdureza... 47	
Figura 4.1 Micrografías de (a) titanio cp sometida a ataque químico (reactivo Kroll) a 1500x, (b) titanio cp donde se observan granos α alargados por laminado en frio a 250x (78).....	49
Figura 4.2 Diagrama de Equilibrio Cu-Zn.....	49
Figura 4.3 Patrones de DRX de polvos de alúmina- α de segunda generación.....	50
Figura 4.4 Micrografía de MEB mostrando polvos de alúmina- α de segunda generación.. 50	
Figura 4.5 Micrografías de MEB de muestras sinterizadas a 1500°C.....	51
Figura 4.6 Superficie de rugosidad tomada por microscopia de fuerza atómica.....	52
Figura 4.7 Diagrama de equilibrio Ti-Zn ⁽⁸³⁾	54
Figura 4.8 Diagrama de equilibrio Ti-Cu ⁽⁸⁴⁾	55
Figura 4.9 Diagrama de fase Cu-Al ⁽⁸⁴⁾	56
Figura 4.10 Esquema del acomodo de unión metal/cerámico.....	57
Figura 4.11 Sección transversal de la unión de Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Ti a 970°C por 5 minutos a 250x (escala 100 μ m).....	58
Figura 4.12 Secuencia de la sección transversal de la unión de Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Ti a 970°C por 10 minutos a 700x (escala 10 μ m).....	59
Figura 4.13 Sección transversal de la unión de Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Ti a 970°C por 15 minutos a 700x (escala 10 μ m).....	59
Figura 4.14 Mapeo de sección transversal de la unión de Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Ti a 970°C por 15 minutos.....	60
Figura 4.15 Sección transversal de el ensamble Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Ti a 970°C a 20 minutos a 1500x (escala 10 μ m).....	61
Figura 4.16 Mapeo de transversal de el ensamble Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Ti a 970°C a 20 minutos a 700x (escala 10 μ m).....	62
Figura 4.17 Sección transversal de ensamble Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Ti a 970°C a 35 minutos a 1500x (escala 10 μ m).....	62
Figura 4.18 Sección transversal de de ensamble Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Ti a 970°C a 35 minutos, (a) imagen de los puntos tomados para el espectro, (b) espectro del titanio, (c) espectro zona de reacción y (d) espectro de la alúmina; a 1500x (escala 10 μ m).....	64
Figura 4.19 Sección transversal de ensamble Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Ti a 970°C a 45 minutos a 700x (escala 10 μ m).....	64
Figura 4.20 Patrón de mapeo de Zn de la Sección transversal de ensamble Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Ti a 970°C a 45 minutos a 700x (escala 10 μ m).....	65

Figura 4.21 Sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 10 minutos a 1000x (escala $10\mu\text{m}$).....	65
Figura 4.22 (a) Espectro y (b) tabla de porcentajes, en peso de la sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 10 minutos a 1000x (escala $10\mu\text{m}$).....	66
Figura 4.23 (a) Espectro y (b) tabla de porcentajes en peso, tomado en la parte media de la sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 10 minutos a 1000x (escala $10\mu\text{m}$).....	67
Figura 4.24 (a) Imagen y (b) espectro de la sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 10 minutos a 1000x (escala $10\mu\text{m}$).....	67
Figura 4.25 Sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 15 minutos, (a) 250x (escala $100\mu\text{m}$) y (b) 1000x (escala $10\mu\text{m}$).....	68
Figura 4.26 (a) Espectro y (b) tabla de porcentajes en peso, de la sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 15 minutos a 1000x (escala $10\mu\text{m}$).....	68
Figura 4.27 Sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 20 minutos (a) 250x (escala $100\mu\text{m}$) y (b) 1000x (escala $10\mu\text{m}$).....	69
Figura 4.28 (a) Imagen y (b) espectro de la sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 20 minutos a 1000x (escala $10\mu\text{m}$).....	69
Figura 4.29 (a) Imagen y (b) espectro en la zona oscura de la sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 20 minutos a 1000x (escala $10\mu\text{m}$).....	69
Figura 4.30 Sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 30 minutos a 1000x (escala $10\mu\text{m}$).....	70
Figura 4.31 Mapeo de la sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 30 minutos a 1000x (escala $10\mu\text{m}$).....	70
Figura 4.32 (a) Imagen y (b) espectro de la Sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 30 minutos a 1000x (escala $10\mu\text{m}$).....	71
Figura 4.33 Muestras separadas del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ para difracción de rayos-X..	73
Figura 4.34 Difractogramas de rayos-X del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C por 5 minutos, (a) alúmina y (b) titanio.....	74
Figura 4.35 Difractograma de rayos-X del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C por 5 minutos.....	74
Figura 4.36 Difractograma de rayos-X tomados en la parte cerámica del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C por 30 minutos.....	75
Figura 4.37 Difractograma de rayos-X tomados en la parte metálica del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C por 30 minutos.....	75
Figura 4.38 Representación gráfica de las indentaciones realizadas a las secciones transversales de los ensambles.....	76
Figura 4.39 Gráfica de la dureza Vickers de la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 970°C por 10 min.....	77
Figura 4.40 Gráfica de la dureza Vickers de la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 970°C por 10 min.....	78

Figura 4.41 Grafica de la dureza Vickers de la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 970°C a los diferentes tiempos.	78
Figura 4.42 Gráfica de la dureza Vickers de la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 10 minutos.....	79
Figura 4.43 Indentaciones tomadas en la sección transversal del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 10 minutos a 1000x (escala $10\mu\text{m}$).	80
Figura 4.44 Diferencia entre las zonas de reacción (a) 970°C y (b) 1000°C a 10 minuto. ..	80
Figura 4.45 Grafica de comparación de Dureza Vickers de la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 10 minutos a dos diferentes temperaturas.	81

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación, los esfuerzos estuvieron dirigidos a la producción, caracterización y evaluación de la dureza de uniones de titanio y alúmina, producidas por el método de *soldadura fuerte* (*Brazing* por su traducción al inglés), en el cual se produce una coalescencia de materiales por calentamiento de uno de ellos a una temperatura *liquidus* superior a 450°C, del material de aporte, e inferior a la temperatura de fusión de los materiales base a unir; las uniones fueron tipo sándwich de alúmina metalizada de cobre, esto con la finalidad de incrementar el contacto entre cerámico/metál; y titanio comercialmente puro, utilizando como material de aporte una aleación comercial de cobre_{70%peso} - zinc_{30%peso} de 25µm de espesor. Los experimentos se realizaron dos diferentes temperaturas 970°C y 1000°C a diferentes intervalos de tiempo, bajo una atmósfera de argón. Se caracterizaron los materiales de inicio, así como de las interfases formadas en las secciones transversales de las muestras de los experimentos de unión utilizando técnicas de: microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos-X y microscopía de fuerza atómica (MFA). Por otro lado, se hizo una evaluación de la dureza a lo largo de la sección transversal de las muestras por medio de prueba de dureza Vickers.

La caracterización revela la formación de una zona de reacción formada por la interdifusión de los elementos que constituyen a los diferentes materiales; conforme a esto, para uniones producidas a temperatura de 1000°C se observó una línea de unión libre de defectos físicos y homogénea para tiempos de 15, 20, 25 y 30 minutos, sin embargo, estos defectos se hicieron presentes para muestras hechas a 970°C con tiempos de 5 y 10 minutos. La unión entre alúmina y titanio se dio por la formación de una zona de reacción, la cual comienza por la disolución de la alúmina, para después darse la formación de diferentes fases; algunas de estas encontradas fueron AlTi, CuO, TiO₂, CuAlO₂.

La evaluación de la dureza se hizo mediante una prueba de indentación a lo largo de las secciones transversales donde se pudo observar el cambio de la dureza en la zona de reacción en comparación de los extremos de los ensambles, el valor más bajo de dureza se encontró en la interfase de la muestra hecha a 1000°C por 35 minutos donde esta fue de 65

HV debido que para muestras de 1000°C la interdifusión de los elementos fue mayor y, por consiguiente, la formación y existencia de nuevas fases.

Los resultados anteriores demostraron la viabilidad de la unión entre la alúmina y titanio mediante el uso de los parámetros mencionados anteriormente.

OBJETIVOS

El **objetivo principal** de este trabajo es encontrar de los parámetros experimentales, de tiempo y temperatura, para lograr la unión de alúmina y titanio mediante la técnica de *soldadura fuerte* utilizando una aleación de cobre-zinc (70-30%peso, respectivamente) como elemento de aporte y así poder evaluar el efecto de dichos parámetros sobre la evaluación de la dureza de las interfases de unión formadas.

OBJETIVOS PARTICULARES.

- Determinar las condiciones de temperatura y tiempo que permitan producir la mejor unión entre alúmina/titanio utilizando una aleación de cobre-zinc bajo una atmósfera de Argón.
- Caracterizar las interacciones interfaciales de las uniones $Al_2O_3/Cu-Zn/Ti$ y estudiar su relación con los parámetros experimentales utilizados.
- Identificar los diferentes intermetálicos y compuestos posiblemente formados durante el proceso de unión a las diferentes condiciones experimentales.
- Estudiar la aleación base cobre como elemento de aporte para la unión de estos materiales por medio de la técnica de *soldadura fuerte*.
- Evaluar el cambio de dureza de las uniones mediante la técnica de indentación y hacer una comparación de los diferentes resultados obtenidos.

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

Los procesos de unión por difusión han sido una de las herramientas usadas en orden creciente para el uso de materiales cerámicos, esto a pesar de su pobre comportamiento mecánico en términos de resistencia a la fractura. La unión de cerámicos a metales permite soluciones de diseño estructural asociados a ciertos beneficios como la resistencia al ataque químico y el trabajo a altas temperaturas. Así, los cerámicos se han convertido en materiales de ingeniería cada vez más importantes en las industrias electrónicas, aeroespaciales y automovilísticas.

La unión de cerámicos es complicada debido a la pobre mojabilidad de sus superficies por aleaciones convencionales. Por lo tanto, es necesario desarrollar una capa de reacción en la superficie cerámica para incrementar su mojabilidad con la aleación de aporte. Las características interfaciales principalmente dependen de la composición de la aleación de aporte, del cerámico a ser unido y de las condiciones de trabajo, como la temperatura y el tiempo de permanencia.

Los materiales cerámicos, como la alúmina (Al_2O_3), poseen un gran atractivo como material de ingeniería debido a su módulo de elasticidad, dureza y su inmejorable resistencia a elevadas temperaturas así como su resistencia a ambientes corrosivos. Sin embargo, debido a su gran fragilidad, su uso es restringido a componentes comúnmente unidos a partes metálicas. El hecho de lograr producir piezas complejas a partir del acoplamiento de piezas simples de un metal y un cerámico, representa un gran ahorro económico que nos permite tener una mayor competitividad con otros materiales fabricados de un solo material. ⁽¹⁾.

La unión bajo condiciones de elevada temperatura hace que en esta se observen diferentes problemas, como es la total formación interfacial, porosidad remanente en la unión, concentraciones de esfuerzos internos, etc., los cuales han sido asociados con la resistencia de unión afectando la funcionalidad de los materiales unidos. Sin embargo, el mayor problema en la unión metal/cerámico es asociado con el desarrollo de esfuerzos residuales producto de la diferencia en el coeficiente de expansión térmica (CET) entre los materiales

(2). Al momento de la unión cerca de la interface se generan esfuerzos, donde el CET del metal es mayor al del cerámico; cuando los materiales son enfriados de la temperatura de trabajo a la temperatura ambiente se producen fuerzas de tensión en el metal, sin embargo, dentro del cerámico se desarrollan tanto fuerzas de tensión como de compresión que pueden llegar a fracturar incluso al material cerámico. Una técnica empleada en la disminución de estos esfuerzos internos consiste en insertar una capa de un material dúctil entre el metal y el cerámico. Este método funciona hasta cierto grado, sin embargo, el factor clave de este método se encuentra en la adecuada selección de los materiales que se desean unir, tales como: su compatibilidad física y termodinámica, propiedades mecánicas y físicas, como coeficientes de expansión térmica similares o cercanos⁽²⁾.

En los últimos años muchas aplicaciones de la ingeniería moderna emplean materiales cerámicos unidos a un cuerpo metálico. Las técnicas de unión se han venido desarrollando por varios años, actualmente, aunadas a las propiedades especiales con las que cuentan los nuevos cerámicos se ha logrado extender su uso, reemplazando a materiales ya existentes así como logrando su utilización en nuevas aplicaciones donde materiales monolíticos no pueden satisfacer las necesidades presentes.

Por lo cual, existen razones para la fabricación estos componentes como lo pueden ser el proceso de manufactura, el diseño de la pieza, el factor económico, las condiciones de trabajo, etc. Por lo que se trata de encontrar alternativas aceptables que conlleven a la unión exitosa de estos materiales mediante las técnicas adecuadas para el mejor aprovechamiento de las propiedades de ambos.

Una técnica factible para la unión de materiales cerámicos es el método por soldadura fuerte, por su traducción al español, el cual se define como un conjunto de procesos de soldadura en los cuales se produce coalescencia de materiales por calentamiento de uno de ellos a una temperatura conveniente y el empleo de una aleación de aporte, que tenga una temperatura *liquidus* superior a 450°C e inferior a la temperatura *sólidus* de los materiales base a unir; es importante mencionar que por debajo de esa temperatura el método cambia a *Soldering o soldadura blanda* por su traducción al español.

CAPITULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

2.1 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES.

Los ingenieros han considerado tradicionalmente a los metales como la clase más importante de los materiales de ingeniería. Sin embargo, es importante resaltar que muchos cerámicos de ingeniería como la alúmina, el óxido de zirconio, nitruro de silicio y carburo de silicio ahora pueden ser manufacturados sin problema alguno con propiedades reproducibles. Un aspecto común en todas las aplicaciones de los cerámicos ingenieriles es el hecho de que con el tiempo estos materiales tendrán que ser unidos a otro material, probablemente a un metal⁽³⁾.

Las propiedades de los materiales cerámicos también varían enormemente, debido a la diferencia en el enlace químico que existen entre ellos, ya que mientras unos son covalente o otros son iónicos. En general, los materiales cerámicos son típicamente duros y frágiles, con tenacidad y ductilidad bajas. Las cerámicas de ingeniería consisten típicamente en compuestos puros o casi puros como el óxido de aluminio (Al_2O_3).

Por otro lado, los metales se diferencian fundamentalmente en el tipo de enlace químico. Los metales poseen ciertas propiedades físicas características que los hacen atractivos como materiales de amplio uso comercial, entre ellas está la ductilidad, maleabilidad, tenacidad y alta resistencia mecánica^{(1) (4)}. Una propiedad importante de los metales es que pueden combinarse con otros y así formar aleaciones, donde estas se caracterizan por no tener una temperatura de fusión única⁽¹⁾.

2.1.1 Titanio

Por medio del proceso Kroll en el año de 1937⁽⁵⁾, obteniendo cantidades muy reducidas. Debido a sus excelentes propiedades, caracterizadas por una densidad reducida, una excelente relación resistencia mecánica/densidad y un buen comportamiento a altas temperaturas, las aleaciones de titanio constituyen un material muy útil en los campos de la industria aeroespacial y militar⁽⁵⁾.

Algunas de las aplicaciones son en la industria química, debido su excelente resistencia a la corrosión⁽⁶⁾. Esta resistencia es causada por una capa de pasivado formada por óxidos de

titanio, que se forma espontáneamente en la superficie del titanio al entrar en contacto con la atmósfera. Otras aplicaciones estudiadas del titanio y sus aleaciones son las aplicaciones estructurales en ambientes salinos, por su resistencia a la corrosión ⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾, y en el campo de los biomateriales ⁽⁸⁾, gracias a su excelente biocompatibilidad ⁽⁹⁾.

2.1.1.1 Propiedades

El titanio es un elemento de transición cuya estructura electrónica presenta una capa *d* incompleta. Dicha estructura electrónica permite que el titanio forme soluciones sólidas con muchos elementos sustitucionales, con un factor de tamaño atómico de hasta un 20%. La tabla 2.1 muestra un resumen de sus propiedades físicas.

Tabla 2.1 Propiedades físicas del titanio ⁽¹⁰⁾.

Propiedad física	Valor estimado
Número atómico	22
Peso atómico	47.88 g/mol
Volumen atómico	10.6 Å ³
Radio covalente	1.32 Å
Primer potencial de ionización	6.83 eV
Valencia	2, 3, 4
Punto de fusión	1670° ±5 °C
Punto de ebullición	3260 °C
Estructura cristalina	α (HCP) para T < 882°C β (BCC) para T > 882°C
Parámetro de red	α a = 0.295 nm; c = 0.468 nm β a = 0.332 nm (a 900°C)
Temperatura de transición	882° ± 2°C
Densidad	Fase α (20°C): 4.51 g/cm ³ Fase β (885°C): 4.35 g/cm ³
Capacidad calorífica	523 J/Kg°C
Conductividad térmica	17 W/m°C
Coefficiente de expansión térmica (a 20°C)	8.41 x 10 ⁻⁶ / °C
Conductividad eléctrica (relativa al cobre)	0.031
Resistividad eléctrica	0.0026 Ωm
Susceptibilidad magnética (K)	1.25 x 10 ⁻⁶

El titanio metálico presenta una excelente resistencia a la corrosión, ya que soporta el ataque de los ácidos inorgánicos. Sin embargo, reacciona muy rápidamente con el oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y carbono; dicha reactividad depende fuertemente de la temperatura ⁽¹⁰⁾.

Entre otras propiedades cabe destacar su alto punto de fusión, indicio de las posibilidades de uso de este metal en condiciones de trabajo a altas temperaturas, como fuselajes de avión o álabes de turbinas de gas. Por su relación resistencia/peso y su excelente resistencia a la corrosión del titanio y sus aleaciones^{(11) (12) (13) (14) (15)}, se ha tenido un considerable interés en unir titanio con diferentes materiales, como por ejemplo aceros y algunos materiales cerámicos, donde dichas uniones tienen un amplio rango de aplicación en la industria aeroespacial, industrias petroquímicas, fuentes de poder y transportación industrial^{(11) (16)}.

2.1.1.2 Características de las aleaciones de titanio

El titanio es el único metal ligero que presenta dimorfismo, ya que en estado puro su estructura hexagonal compacta (fase α) presenta una transformación alotrópica a 882°C, pasando a una microestructura cúbica centrada en el cuerpo (fase β)⁽¹⁰⁾. En equilibrio, la estructura β es inestable a temperaturas menores a 882°C, descomponiéndose de nuevo en la fase α al enfriar el titanio por debajo de la temperatura de transición (figura 2.1). Esta transformación ofrece la posibilidad de obtener aleaciones con microestructuras de tipo α , β ó α/β , dependiendo de los elementos aleantes que estabilizan una u otra fase.

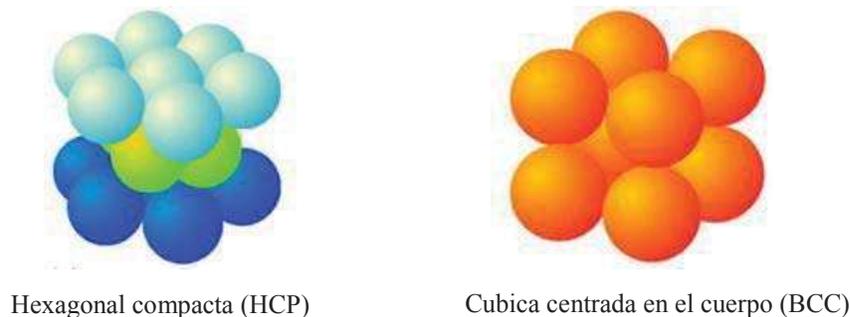


Figura 2.1 Estructuras cristalinas del titanio.

Según la capacidad de los aleantes de estabilizar la fase α ó β , se definen tres tipos de aleaciones de titanio: las aleaciones tipo α , aleaciones tipo α/β y aleaciones β . Las aleaciones tipo α/β se suelen clasificar a su vez en casi- α , cuando tiene una estructura esencialmente α a temperaturas ambiente, y casi- β , cuando la estructura a temperatura ambiente es mayoritariamente β . La manipulación de estas variaciones cristalográficas mediante la adición de aleantes y procesos termomecánicos de lugar a un amplio rango de aleaciones y propiedades⁽¹⁰⁾.

2.1.1.3 Efecto de los aleantes

Los elementos que estabilizan la fase α son aquellos que incrementan la temperatura a la cual la fase α es estable. El diagrama de equilibrio del titanio con estos aleantes se muestra en la figura 2.2. Los elementos más importantes que se comportan de esta manera son el aluminio, el oxígeno, el carbono y el nitrógeno⁽¹⁰⁾.

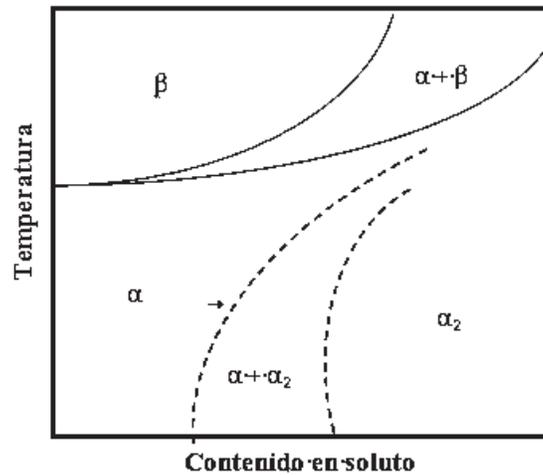


Figura 2.2 Diagrama de equilibrio del titanio con un elemento α -estabilizante.

Los elementos que estabilizan la fase β son los que permitan que sea estable a temperaturas menores de la temperatura β -transus (figura 2.3). Destacan como aleantes β el vanadio, el molibdeno y el tantalio⁽¹⁰⁾.



Figura 2.3 Diagrama de equilibrio del titanio con un elemento β -estabilizante.

Otro grupo de aleantes que estabilizan la fase β son los que forman sistemas eutectoides con el titanio (figura 2.4). Entre estos aleantes destacan el hierro, el magnesio, el cromo, el cobalto, el níquel, el *cobre y el silicio* ⁽¹⁰⁾.

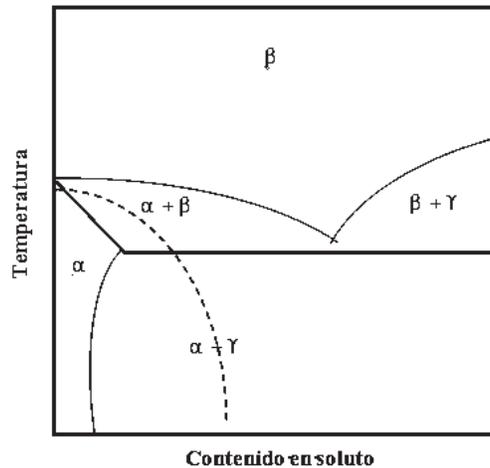


Figura 2.4 Diagrama de equilibrio del titanio con elemento β -eutectoide.

Dentro de las aleaciones β -eutectoides, la adición de pequeñas cantidades de cobre en el titanio permite la obtención de una aleación que responde al tratamiento de envejecimiento, ya que la solubilidad del cobre en titanio a temperatura ambiente es muy reducida. Por ello, esta aleación puede ser forjada en frío en una condición relativamente dúctil, y ser posteriormente endurecida mediante un tratamiento térmico de envejecimiento ⁽¹⁰⁾.

2.1.1.4 El titanio comercialmente puro (cp)

La elevada reactividad del titanio dificulta la obtención del metal puro, por lo que en aplicaciones comerciales se trabaja con titanio denominado comercialmente puro (cp), con diferentes niveles de impurezas presentes en su composición. La normativa de la *American Society for Testing and Materials* (ASTM) clasifica el titanio cp en cuatro grados, definidos por la concentración presente de otros elementos, como se muestra en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Clasificación del titanio según la norma ASTM F67.

COMPOSICIÓN (%wt)						
	N	C	O	Fe	H	Ti
Grado 1	0.03	0.10	0.18	0.20	0.0125	Bal.
Grado 2	0.03	0.10	0.25	0.30	0.0125	Bal.
Grado 3	0.05	0.10	0.35	0.30	0.0125	Bal.
Grado 4	0.05	0.10	0.40	0.50	0.0125	Bal.

Las propiedades mecánicas del titanio también dependen fuertemente de su grado de pureza, como se puede apreciar en la figura 2.5.

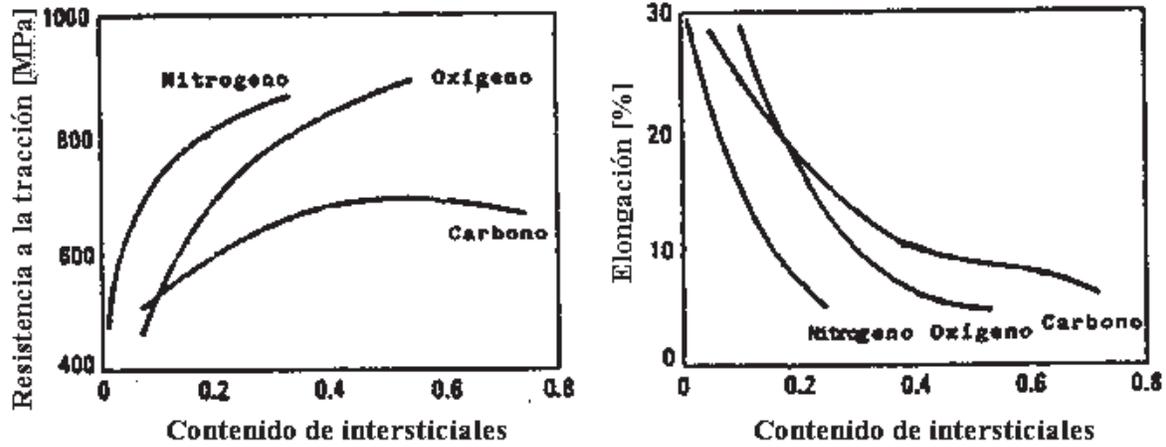


Figura 2.5 Variación de propiedades mecánicas del titanio de acuerdo al contenido de intersticiales.

Por ello, las propiedades mecánicas del titanio metal y las del titanio comercialmente puro presentan ciertas diferencias, debidas básicamente a las variaciones de la concentración química de los diferentes grados mostrados en la tabla 2.2. Las propiedades mecánicas para los distintos grados se muestran en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Propiedades mecánicas de los cuatro grados de titanio comercialmente puro.

Grado	Resistencia a la tracción (MPa)	Resistencia a la cedencia (MPa)	Elongación (%)
1	240	170	24
2	345	275	20
3	450	380	18
4	550	483	15

Al observar los valores de la tabla 2.3, se puede constatar que la resistencia máxima a la fractura aumenta con la adición de elementos aleantes en la red cristalina del titanio, si bien también se produce una disminución de la elongación. También es posible, como se ha comentado, realizar tratamientos térmicos con transformación total o parcial, y endurecer por acritud. Sin embargo, sus propiedades mecánicas son limitadas para ciertas aplicaciones (10)

2.1.1.5 Microestructuras

Al igual que en todas las aleaciones monofásicas, la microestructura del titanio cp depende del trabajado en frío y del proceso de recocido realizado. Además, si se enfría el material desde temperaturas superiores a la temperatura de β -transus, la microestructura también es influenciada por la velocidad de enfriamiento. Todos estos factores hacen posible la obtención de tres microestructuras diferentes del titanio cp ⁽⁵⁾.

La microestructura equiaxial se obtiene cuando el titanio es trabajado en frío y recocido a temperaturas inferiores a la β -transus. El tamaño de grano obtenido tiende a ser reducido ya se ve inhibido por las temperaturas de trabajo relativamente bajas y por la presencia de impurezas en los límites de grano con efecto de anclaje ⁽⁵⁾ ⁽¹⁰⁾. Un ejemplo de esta microestructura se presenta en la figura 2.6.

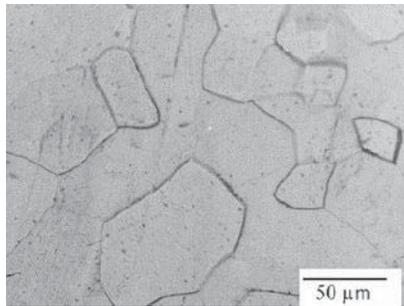


Figura 2.6 Microestructura equiaxial del titanio comercialmente puro de grado tres.

Un enfriamiento rápido desde temperaturas superiores a la temperatura de β -transus produce una microestructura martensítica con celda hexagonal, denominada fase α' , en la que los granos originales de la fase β quedan perfectamente delimitados. La martensita se forma por una transformación masiva. Un ejemplo de esta microestructura se muestra en la figura 2.7.

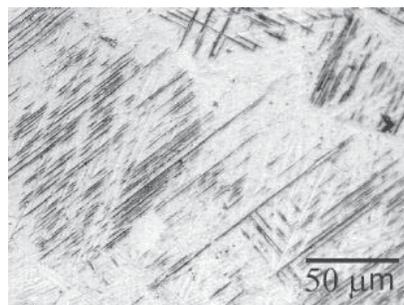


Figura 2.7 Microestructura martensítica del titanio cp de grado tres.

La tercera microestructura se obtiene por enfriamiento lento desde temperaturas superiores a la de β -transus, lo que da lugar a que la fase α se forme en forma de placas llamadas Widmanstätten, como las mostradas en la figura 2.8⁽¹⁰⁾.

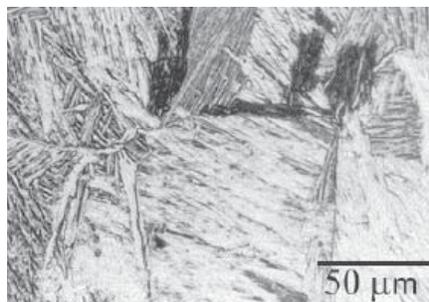


Figura 2.8 Microestructura Widmanstätten del titanio comercialmente puro de grado tres.

2.1.2 Cobre

El cobre forma parte de una cantidad muy elevada de aleaciones que generalmente presentan mejores propiedades mecánicas, aunque tienen una conductividad eléctrica menor. Las más importantes son conocidas con el nombre de bronce y latones.

2.1.2.1 Propiedades generales del cobre

El cobre es un metal importante en ingeniería y se usa ampliamente en forma pura y también combinado con otros metales en diversas aleaciones. Algunas propiedades de este metal son: alta conductividad eléctrica y térmica, buena resistencia a la corrosión, facilidad de fabricación, resistencia media a la tracción, propiedades controlables en el recocido y características generales para la soldadura y las uniones (tabla 2.4)^{(17) (18)}. Se pueden obtener resistencias superiores con una serie de aleaciones de latón y bronce que son indispensables para muchas aplicaciones de ingeniería⁽¹⁾.

Tabla 2.4 Propiedades físicas y químicas del cobre.

Propiedad (física o química)	Valor estimado
Número atómico	29
Valencia	1,2
Estado de oxidación	+2
Electronegatividad	1.9
Radio atómico (Å)	1.28
Masa atómica (g/mol)	63.54
Densidad (g/mol)	8.96
Punto de ebullición (°C)	2295
Punto de fusión (°C)	1083

2.1.2.2 Clasificación de las aleaciones de cobre.

En Estados Unidos, las aleaciones de cobre se clasifican de acuerdo con un sistema de designación administrado por la *Copper Development Association* (CDA). En ese sistema, los números C10100 a C79900 designan aleaciones forjadas y los números del C80000 al C99900 designan aleaciones fundidas. En la tabla 2.5 se muestra una lista de grupos de aleaciones de cada nivel importante.

Tabla 2.5 Clasificación de las aleaciones de cobre (sistema de la Copper Development Association).

Aleaciones forjadas	
C1xxx	Cobres y aleaciones con alto contenido de cobre
C2xxx	Aleaciones de cobre-zinc (latones)
C3xxx	Aleaciones de cobre-zinc-plomo (latones plomados)
C4xxx	Aleaciones de cobre-zinc-estaño (latones de estaño)
C5xxx	Aleaciones de cobre-estaño (bronces de fósforo)
C6xxx	Aleaciones de cobre-aluminio (bronces de aluminio), las aleaciones de cobre-silicio (bronces de silicio) y aleaciones diversas de cobre-zinc
C7xxx	Aleaciones de cobre-níquel y de cobre-níquel-zinc (níquelados plateados)

Aleaciones fundidas	
C8xxx	Cobres forjados con alto contenido de cobre, latones fundidos de diversos tipos, aleaciones fundidas de magnesio-bronce y aleaciones fundidas de cobre-zinc-silicio.
C9xxx	Aleaciones fundidas de cobre-estaño, aleaciones de cobre-estaño-plomo, aleaciones de cobre-estaño-níquel, aleaciones de cobre-aluminio-hierro.

En la tabla 2.6 se enlistan las composiciones químicas, las propiedades mecánicas típicas y las aplicaciones de algunas aleaciones de cobre seleccionadas⁽¹⁾.

Tabla 2.6 Propiedades mecánicas y aplicaciones típicas de las aleaciones de cobre.

Número de aleación	Composición química (%wt)	Estado	Resistencia a la tensión (MPa)	Resistencia a la cedencia (MPa)	Elongación en 2 pulg. (%)	Aplicaciones típicas
Aleaciones forjadas						
C10100	99.99 Cu	Recocido Trabajado en frío	220 345	69 310	45 6	Conductores comunes, guías de ondas, conductores huecos.
C11000 (ETP)	99.9 Cu, 0.04 O	Recocido Trabajado en frío	220 345	69 310	45 6	Canalones, techos, juntas, radiadores de automóvil.
C26000	70Cu 30Zn	Recocido Trabajado en frío	325 525	105 435	62 8	Elementos y tanques de radiador, cuerpo cilíndrico
C28000	60 Cu 40Zn	Recocido	370	145	45	Tuercas y pernos

		Trabajado en frío	485	345	10	grandes para arquitectura, varillas de soldadura..
Aleaciones fundidas						
C80500	99.75 Cu	Fundido tosco	172	62	40	Conductores eléctricos y térmicos..
C82400	96.4Cu, 1.70Be, 0.25Co	Fundido T Tratamiento o térmico	497 1035	255 966	20 1	Herramientas de seguridad, moldes para partes de plástico, levas.

2.1.2.3 Aleaciones cobre-zinc.

Los latones consisten en una serie de aleaciones de cobre con adiciones de entre 5 y 40 por ciento de zinc (con aplicación industrial). El cobre forma soluciones sólidas de sustitución con el zinc hasta casi el 35 por ciento de zinc, lo cual se aprecia porque está todo dentro de la fase totalmente alfa del diagrama de fases Cu-Zn (figura 2.9). Con porcentajes de zinc de 40% aproximadamente, se forman aleaciones con dos fases, alfa y beta. El resultado de la adición de zinc a cobre da la formación de una serie de soluciones sólidas, en la tabla 2.7 se presenta un resumen de las diferentes fases formadas con sus respectivos porcentajes ⁽¹⁾⁽⁴⁾.

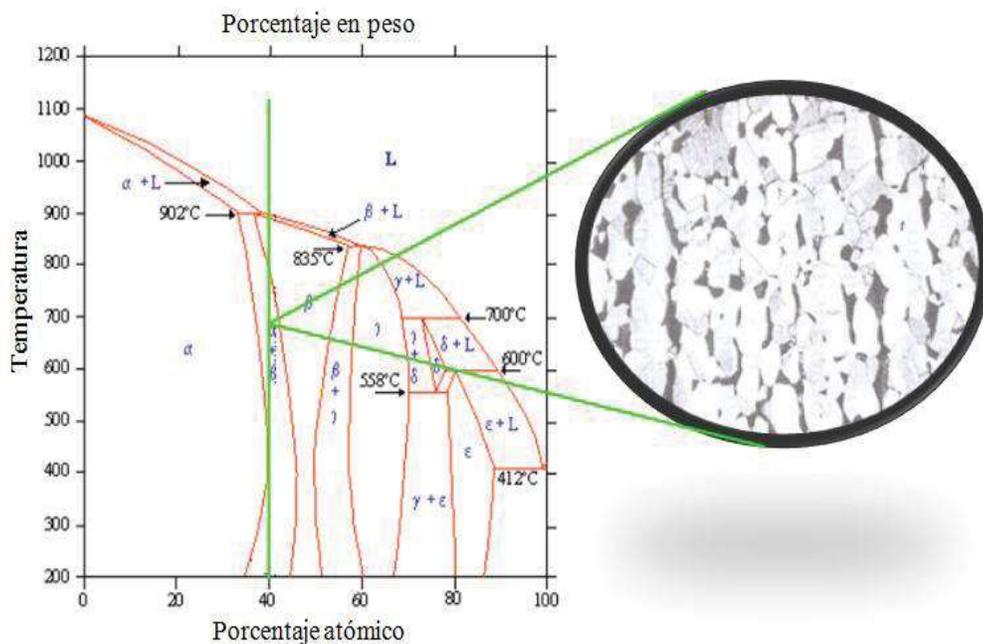


Figura 2.9 Lámina de metal de Muntz laminada en caliente (60%Cu-40%Zn). La estructura consiste en una fase beta (oscura) y una fase alfa (clara). (Solución de ataque $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$; amplificación 75x) (1).

Tabla 2.7 Composiciones y fases presentes en aleaciones Cu-Zn.

Cobre (%peso)	Zinc (%peso)	Fase antes de 400°C	Fase después de 400°C
100 a 67.5	0 a 32.5	α	α
67.5 a 63	32.5 a 37	$\alpha + \beta$	α
63 a 61	37 a 39	β	α
61 a 55.5	39 a 45.5	β	$\alpha + \beta'$
55.5 a 50	45.5 a 50	β	β'
50 a 43.5	50 a 56.5	β	$\beta' + \gamma$
43.5 a 41	56.5 a 5	$\beta + \gamma$	$\beta' + \gamma$

La microestructura de los latones de una sola fase alfa consiste en una solución sólida alfa como se aprecia en la figura 2.10 para una aleación de 70%Cu-30%Zn (C26000, latón para cartuchería) ⁽¹⁾.



Figura 2.10 Varilla extruida de latón cortada libremente que muestra los glóbulos de plomo alargados. Esto indica que la estructura está en la fase α . (Solución de ataque $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$; ampliación 75x) ⁽¹⁾.

Las resistencias a la tensión de algunos latones seleccionados se enlistaron en la tabla 2.6. Estas aleaciones tienen una resistencia media (234 a 374 MPa) en condición revertida y pueden trabajarse en frío para mejorar su resistencia.

Una de las principales aplicaciones del cobre y de sus aleaciones, en especial para este trabajo de investigación, es como elemento de unión entre dos materiales disimiles, lo cual hace que necesariamente, el estudio para utilizar este tipo de aleaciones para dicha aplicación debe considerar ciertas características, físicas y químicas, del material a unir como del material de relleno. Independientemente del proceso de unión que se elija, el éxito de ésta, dependerá de la compatibilidad entre los materiales a unirse ⁽¹⁹⁾.

2.1.3 Alúmina

2.1.3.1 Nomenclatura

La palabra “alúmina” fue sugerida por De Morveau en 1786. Dicho término es actualmente utilizado indefinidamente en la literatura cerámica^{(20) (21)}, como por ejemplo los óxidos de aluminio anhídridos e hidratados usados de manera indistinta⁽²²⁾, con mayor frecuencia, los óxidos de aluminio calcinados o libres de agua, sin la distinción de fases presentes, como corindón o alfa-alúmina^{(23) (24) (25)}.

Más de 25 fases sólidas de alúmina se han descrito en los últimos años, pero es dudoso que algunas realmente existan. Como por ejemplo, las alúminas beta inicialmente se pensaba que eran fases puras de óxidos de aluminio⁽²⁶⁾, pero más tarde fue desmentido por Ridgway, Klein y O’Leary⁽²⁷⁾. Por convención, estas fases son clasificadas más lógicamente como aluminatos. La mayoría de las fases encontradas en la naturaleza o de manera artificial son identificadas por formulas químicas con letras griegas.

En 1925, Haber⁽²⁸⁾ ideó un sistema de nomenclatura para fases conocidas de la alúmina. La clasificación se basa obviamente en el producto final de la calcinación, pero es un tanto arbitraria ya que alúmina- γ transforma a alúmina- α .

El sistema de nomenclatura *Haber* es generalmente usado en Europa y el sistema *Alcoa* en América. Una comparación de los principales sistemas de nomenclatura, que con más frecuencia se confunde, se muestran en la tabla 2.8.

2.1.3.2 Alúmina- α

La principal fuente de alúmina- α son el corindón y la producción de derivados de la fabricación de bauxita. Los principales métodos de preparación de α -alúmina son: calcinación de hidróxidos, transición de alúminas (partiendo de otra fase de alúmina) partiendo de sales de aluminio y solidificación a partir de material fundido. La α -alúmina puede ser preparada con una amplia gama de propiedades, las cuales son afectadas a medida que el tamaño de cristal y pureza van variando.

Tabla 2.8 Nomenclatura de alúmina cristalina.

Nombre mineralógico	Simposio (20)	Alcoa (21)	Haber (28)	Ingles (23)	Otro
Hidróxidos					
Gibsita (29)	Al(OH) ₃	α-Al ₂ O ₃ •3H ₂ O	γ-Al(OH) ₃	γ-Al(OH) ₃ •3H ₂ O	
Bayerita (30)	Al(OH) ₃	β-Al ₂ O ₃ •3H ₂ O	α-Al(OH) ₃	α-Al(OH) ₃ •3H ₂ O	
Nordstrandite (20)	Al(OH) ₃				
Randomita (22)					
Bayerita II (22)					
Bauxita (31)					Al(OH) ₂
Bohemita (32)	AlOOH	α-Al ₂ O ₃ •H ₂ O	γ-AlO ₂ H	γ-Al(OH) ₃ •3H ₂ O	
Diásporo	AlOOH	β-Al ₂ O ₃ •H ₂ O	α-AlO ₂ H		
Tohdita (33)					5Al ₂ O ₃ •H ₂ O ε-Al ₂ O ₃ (34)
Alúminas					
	Chi	Chi	-	Chi + gamma	
	Eta	Eta	-	Gamma	
	Gamma	Gamma	Gamma	Delta	
	Delta	Delta	-	Delta + theta	
	Kappa	Kappa Lota (35)	-		Xi ¹ , Xi ² (36) (37)
Corindón, Zafiro	Alfa	Alfa	Alfa	Alfa	
	Alo				
	Al ₂ O				
	M2O• 11Al ₂ O ₃ (26)				
	M2O• 6Al ₂ O ₃ (38)				
Zeta alúmina	Li ₂ O11Al ₂ O ₃ (35)				

El método más importante para la preparación de α-alúmina para propósitos cerámicos es la calcinación de hidratos de aluminio. La tabla 2.9 muestra datos típicos de seis grados de alúmina comercial, designados como alúmina calcinada. Todos ellos fueron preparados por debajo de la temperatura de sinterización (23).

Tabla 2.9 Características típicas de alúmina calcinada grado comercial.

PROPIEDADES TÍPICAS	GRADOS DE ALÚMINA COMERCIAL					
	A-1	A-2	A-3	A-5	A-10	A-14
Al ₂ O ₃%	98.99	99.2	99.0	99.2	99.5	99.6
SiO ₂%	0.02	0.02	0.02	0.02	0.08	0.12
Fe ₂ O ₃%	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Na ₂ O%	0.45	0.45	0.45	0.50	0.10	0.04
Perdidas por cal.....%	0.6	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2
Total de H ₂ O%	1	0.3	0.7	0.3	0.3	0.03

Análisis de tamaño de partícula							
Malla 100	%	4-15	4-15	4-15	2-10	4-15	4-15
Malla 200	%	50-75	50-75	50-75	40-65	50-75	50-75
Malla 325	%	88-98	88-98	88-98	75-95	88-98	88-98
Por debajo de malla 325	%	2-12	2-12	2-12	5-25	2-12	2-12

La temperatura indicada en la formación de $Al_2O_3-\alpha$ por medio de la transición de fases varía entre el rango de 1100 a 1150°C ^{(24) (39) (40) (41)} y 1200 a 1300°C ^{(42) (43)}. La transición está influenciada por las impurezas y el tamaño de partícula.

2.1.3.3 Estructura y propiedades mineralógicas.

La notable variedad de propiedades de las fases cristalinas de la alúmina han provocado mucha curiosidad científica acerca de su estructura. Ejemplos de estas peculiaridades estructurales son los factores que determinan la reactividad química, fenómenos de superficie en la transición de fases y la excepcional resistencia y dureza del corindón ⁽⁴⁴⁾. El interés en las propiedades mecánicas de la alúmina se debe a las diversas aplicaciones recientes que se han tenido sobre ella, como por ejemplo la posible sustitución de partes metálicas por piezas cerámicas en equipos dedicados a contener aire caliente o incluso en la fabricación de formas en las cuales se necesite alta resistencia mecánica, alta dureza o resistencia al calor. Datos de las propiedades mecánicas de la alúmina se muestran en la tabla 2.10.

Tabla 2.10 Propiedades mecánicas de alúmina- α .

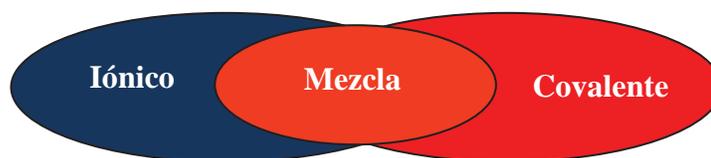
Tipo de alúmina	Orientación	Temperatura (°C)	Resistencia a la flexión (MPa) ⁽⁴⁵⁾
Zafiro	0°	25	703.448
Zafiro	0°	600	186.207
Zafiro	0°	1000	310.345
Zafiro	45°	25	496.552
Zafiro	45°	600	324.140
Zafiro	45°	1000	586.207
Rubí	45°	25	344.828
Rubí	45°	600	227.586
Rubí	45°	1000	586.207

Tipo de alúmina	Temperatura (°C)	Resistencia a la compresión (MPa)
Poli-cristalina		
100% Al_2O_3 ⁽⁴⁶⁾	25 (cero porosidad)	3862.069
	25 (5% porosidad)	2937.931
	400	1468.966

	800	1275.862
	1000	882.759
	1200	489.655
	1400	245.517
	1600	48.966
99% Al₂O₃ (47)	25	2068.966
94% Al₂O₃ (47)	25	2068.966
85% Al₂O₃ (47)	25	1655.172
Zafiro (48)	25	3055.172 a 3413.793

Tipo de alúmina	Temperatura (°C)	Resistencia a la tensión (MPa)
Poli-cristalina		
100% Al₂O₃ (46)	30	259.310
	300	251.034
	800	234.483
	1050	233.103
	1100	216.551
	1200	127.586
	1400	29.310
94% Al₂O₃ (47)	30	179.310
	1100	65.517
85% Al₂O₃ (47)	30	120.689
	1100	58.621
Mono-cristalino (49)		
	30	489.655
	300	362.069
	800	362.069
	1100	606.897
Filamentos (50)		
Recubiertos	30	482.759
S/recubrimiento	30	1448.276

Los cristales de óxido de aluminio son normalmente hexagonales y de tamaño pequeño; los tamaños mayores se forman de numerosos cristales, a diferencia de los grandes monocristalinos del carburo de silicio. Su peso específico es, aproximadamente de 3.95. De acuerdo con Pauling el enlace que predomina en un material cerámico se puede saber por medio de la siguiente fórmula:



$$\% \text{ Carácter iónico} = 100\{1 - \exp[-1/4(X_a - X_b)^2]\} \quad (2.1)$$

Aunque el principal enlace entre los átomos de los materiales cerámicos es el enlace iónico, este también puede tener algo de enlace covalente; el carácter iónico del enlace aumenta con la diferencia de electronegatividades de los átomos que se unen⁽¹⁾, tabla 2.11.

Tabla 2.11 Porcentaje de carácter iónico y covalente del enlace para algunos materiales cerámicos.

Material cerámico	Átomos enlazados	$X_a - X_b$	% Carácter iónico	% Carácter covalente
MgO	Mg-O	2,3	73	27
Al ₂ O ₃	Al-O	2,0	63	37
SiO ₂	Si-O	1,7	51	49
Si ₃ N ₄	Si-N	1,2	30	70
SiC	Si-C	0,7	11	89

Conforme a lo anterior se estable que la estructura de la alúmina es un empaquetamiento de iones y cationes en posiciones de red e intersticios, donde los iones tienden a empaquetarse densamente para disminuir la energía total. Por lo cual, a la alúmina le corresponde la estructura tipo Corindón, la cual está compuesta por un empaquetamiento HCC de O²⁻ y Al³⁺ en posiciones octaédricas, teniendo ambas un índice de coordinación 6,^{(51) (52)}, figura 2.11.

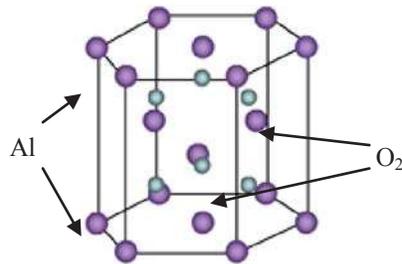


Figura 2.11 Estructura cristalina de la alúmina.

2.2 UNIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS

Con el fin de lograr una unión exitosa de los materiales cerámicos, es necesario profundizar y analizar en la información existente en relación a ellos, incluyendo ciertas características las cuales ayudaran a un mejor entendimiento del mismo, entre ellas estaría los coeficientes de expansión térmica, morfología superficial de los materiales a unir, compatibilidad química de las especies, etc. Los cerámicos de ingeniería, como la alúmina, se pueden fabricar de manera confiable ya que hay una buena reproducibilidad de sus propiedades. Por ello el gran interés de la industria en dichos materiales, ya que bien pueden ser

utilizados tanto para herramientas de corte como para celdas de combustión. Otra importante aplicación para estos materiales son aquellas en donde estos tienen que ser unidos a otro material, usualmente un metal, pero debido a la estabilidad térmica y química que poseen la mayoría de estos cerámicos, hacen que sean muy difíciles de unir por procesos convencionales de soldadura ⁽³⁾. La evolución de las diferentes técnicas de unión ha permitido que la alúmina pueda ser utilizada como material de ingeniería y en conjunto con metales produciendo así un gran número de dispositivos. La apropiada selección de la técnica de unión dependerá de varios factores, entre ellos está el tipo de materiales a unir, el diseño de la unión, las condiciones de servicio ^{(1) (53) (54)}, etc.

2.2.1 Técnicas de unión de materiales cerámicos.

Para incrementar el potencial práctico de los materiales cerámicos es necesario desarrollar técnicas de unión viables que permitan producir componentes con formas complejas, a partir de la utilización de uniones comprendidas por formas simples, en situaciones donde la maquinaria tiene un elevado costo o en aplicaciones donde se requiera la unión de materiales cerámicos de diferente composición ^{(54) (55)}.

Existe un número sorprendentemente grande en cuanto a formas de unir materiales cerámicos a metales. Estos van desde la unión mecánica (como el de pernos, tornillos sin fin y reducir el tamaño apropiado), hasta los métodos químicos, que normalmente se subdividen en métodos de unión en estado sólido y estado líquido. Sin embargo, hay varios procesos que no corresponden en estas definiciones relativamente restrictiva (o una combinación de dos o más), y en su lugar, por lo tanto puede ser más útil considerar una gama de procesos de unión continua, que van desde los sistemas mecánicos hasta los de en fase líquida. Tal como se muestra en la figura 2.12 siguiente ⁽³⁾.

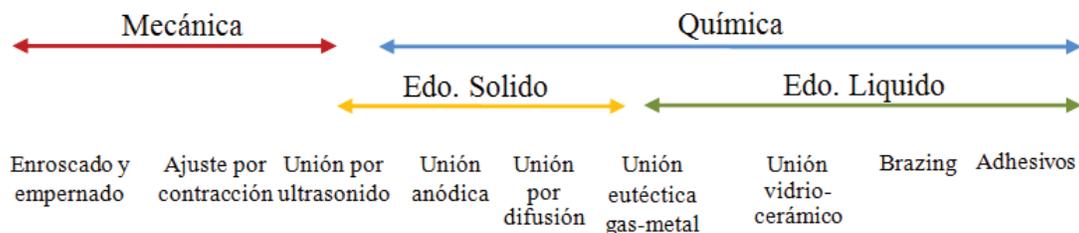


Figura 2.12 Clasificación de los tipos de unión.

2.2.1.1 Uniones mecánicas.

En cuanto a la utilización de esta técnica es necesario el uso de un tercer elemento, ya sea un tornillo, una tuerca o un perno, para poder llevar a cabo el ensamble de un material cerámico con uno metálico, desafortunadamente, en esta técnica existen algunas desventajas asociadas con las restricciones de diseño de ensamble, además de que la utilización de estos elementos para llevar a cabo la unión requiere de la elaboración de barrenos o roscados en el cerámico, los cuales usualmente son procesos de manufactura que resultan costosos y que debido a la nula ductilidad del cerámico esto conllevaría a la fractura del mismo, ocasionado por la presencia de puntos de alta concentración de esfuerzos, los cuales a su vez incrementarían la probabilidad de falla del componente aunado a la falla de hermeticidad de la unión ⁽⁵⁶⁾ ⁽⁵⁷⁾.

2.2.1.2 Uniones químicas.

De acuerdo con este tipo de uniones y como su nombre lo dice son aquellas en las cuales existe o se da un proceso químico para poder llevarse a cabo, por lo general dicho proceso es una reacción entre los elementos químicos que conforman a los materiales a unir. Son llamadas también uniones por difusión ya que al estar en contacto íntimo las superficies comienzan a difundir las especies químicas de material a material e incluso entre el mismo material ⁽⁵⁷⁾.

(a) Uniones por difusión en estado sólido.

Una definición de unión por difusión es la formación de una unión entre dos superficies empalmadas por la aplicación de calor, y usualmente presión, durante un periodo de tiempo para producir una unión en estado sólido. El proceso suele ser llevado a cabo en vacío, que en la práctica significa una presión de aire de $<10^{-4}$ atm., o en horno con atmósfera controlada. Estas uniones pueden dividirse en dos tipos. El primer tipo es donde hay únicamente difusión en estado sólido que ocurre durante la unión. La cual, es producida por la aplicación de temperatura, presión y tiempo. El segundo tipo es cuando las superficies empalmadas a la temperatura de unión favorecen la formación de una difusión inducida por fase líquida la cual puede, o no, identificarse al final del proceso. La figura 2.13 ilustra de manera simple la diferencia entre estos dos tipos de unión ⁽³⁾.

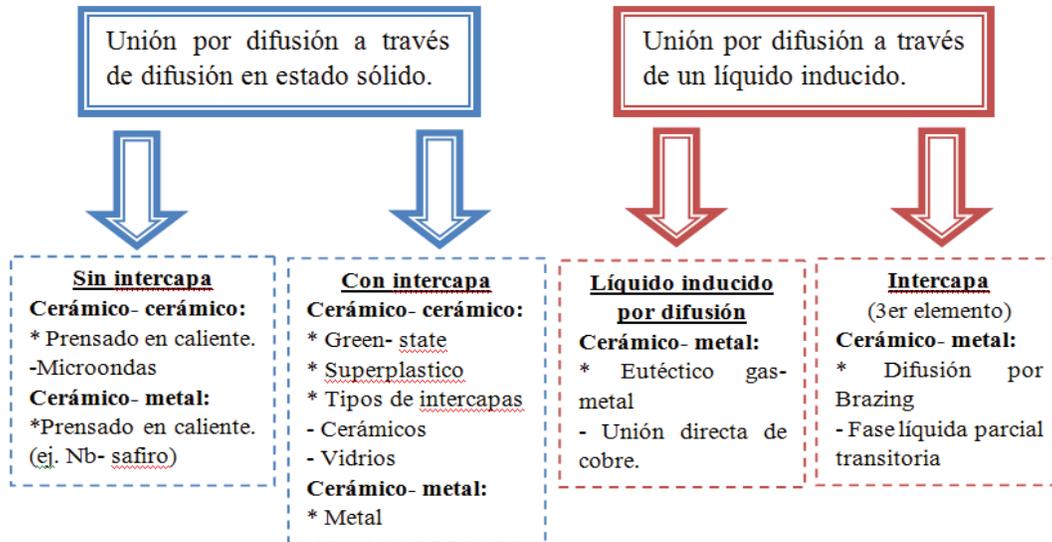


Figura 2.13 Diferentes tipos de uniones por difusión y sus sub-categorías.

(b) Uniones por difusión en estado líquido.

En términos generales, son técnicas que implican el uso de un material que funciona como elemento de unión entre las superficies de los materiales a unir, entre los cuales pueden estar los adhesivos, cementos, vidrios, vidrio-cerámico, aleaciones metálicas, etc., por lo anterior son también llamadas *uniones indirectas*, las cuales también estas sujetas a ciertos parámetros de temperatura, presión, atmósfera y tiempo. Este es un proceso que no requiere de una ardua preparación de las superficies a unir.

Dentro de este tipo de uniones se encuentran las uniones *por soldadura fuerte*, representadas esquemáticamente en la figura 2.14, también llamadas uniones de *fase de líquido transitorio* (TLP). *Duvall y col.* ⁽⁵⁸⁾, fueron los primeros en reportar el uso de esta técnica en el año de 1974, para unir níquel a una superaleación. En esencia, el proceso consiste en colocar una aleación como capa intermedia entre las superficie empalmadas con una composición similar a la del material a unir, teniendo al mismo tiempo elementos que ayuden a abatir el punto de fusión en la composición química de la capa intermedia. Esta capa de aleación se funde por completo durante las primeras etapas de la unión, mojando las superficies en contacto.

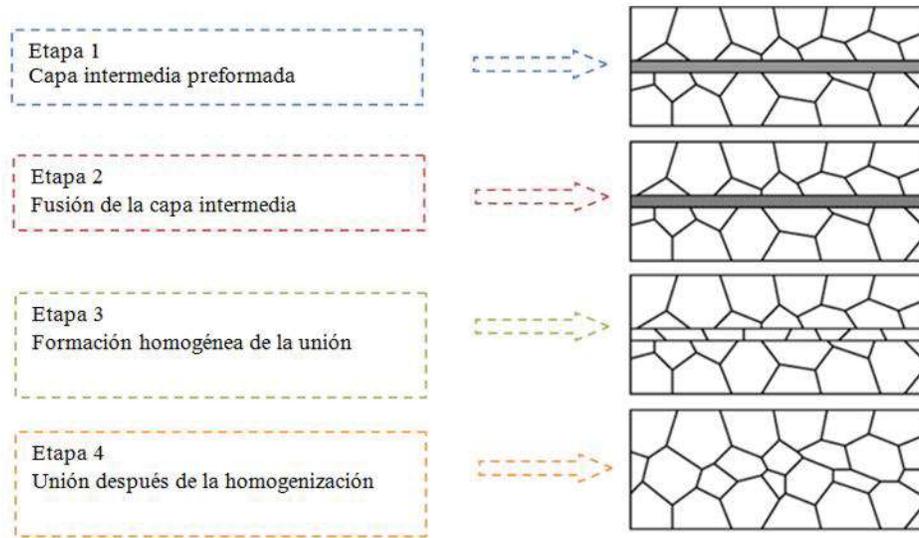


Figura 2.14 Esquemización de las diferentes etapas de la unión por fase líquida transitoria ⁽³⁾.

2.2.2 Parámetros clave en Soldadura fuerte.

La calidad de las uniones por soldadura fuerte depende fuertemente de la combinación de los materiales de aporte y de las partes a unir, así como de las condiciones de proceso que son usadas. Es precisamente por esta razón que un entendimiento de los cambios metalúrgicos que acompañan a la secuencia de eventos que se producen en la fabricación de las uniones es tan vital para el desarrollo de estos procesos.

Las tecnologías sobre la soldadura fuerte en general han evolucionado de manera empírica, en gran parte a prueba y error. Principios teóricos han contribuido a aportar ideas, orientaciones y explicaciones cualitativas para esta tecnología, pero rara vez han proporcionado datos fiables para su uso en el diseño de procesos de unión ⁽⁵⁹⁾.

El problema es complejo ya que se pone en juego un gran número de variables, algunas de las cuales pueden no ser fáciles de reconocer. Entre los factores relevantes esta la condición de una superficie sólida (ej., la naturaleza de algunos óxidos, superficies rugosas, etc.); los gradientes de temperaturas que se desarrollan durante el proceso, sin mencionar las reacciones metalúrgicas existentes entre el material de relleno y los materiales base y las reacciones químicas con los flujos, donde estos son usados, y la atmósfera de trabajo. Existen aspectos claves que influyen en el proceso de unión de los cuales se hablara más adelante.

2.2.2.1 Energía y tensión superficial.

La **energía superficial** se define como la energía necesaria para romper los enlaces intermoleculares dando lugar a una superficie. Y siendo la **tensión superficial** de un líquido la cantidad de energía necesaria para aumentar su superficie por unidad de área. Hace que la relación entre ambas, bajo condiciones específicas, pueda expresarse de la siguiente manera: considerando la posibilidad de una película líquida de longitud L y anchura W , y al aplicar una fuerza F en una barrera de AB , como se muestra en la figura 2.15, en paralelo a la superficie de la película, con el fin de ampliar la película líquida a una distancia x , el aumento de la superficie de la película es $x * L$. Así, el trabajo realizado en la obtención de este incremento es el producto matemático de la fuerza aplicada a la distancia recorrida, o $F * x$ ⁽⁵⁹⁾.

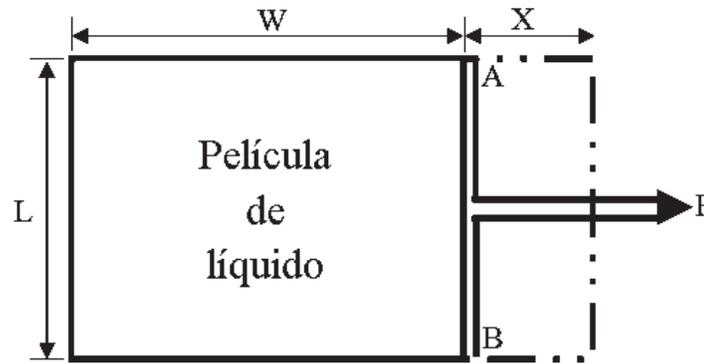


Figura 2.15 Relación entre la energía superficial y la tensión superficial.

El trabajo realizado por la película líquida en la oposición al aumento de la superficie, bajo condiciones isotérmicas (temperatura constante), es $2 * \gamma * x * L$, donde γ es la fuerza de tensión superficial que actúa sobre cada superficie a la temperatura prescrita. A una temperatura fija⁽⁵⁹⁾ (bajo condiciones isotérmicas):

$$Fx = 2\gamma xL \quad (2.2)$$

Reordenando, $F/L = 2 \gamma$ o $F/L = \gamma$ para cada superficie. Así, la energía superficial es equivalente a la tensión superficial bajo condiciones isotérmicas⁽⁵⁹⁾.

2.2.2.2 Mojabilidad y ángulos de mojado.

Es bien conocido que la mojabilidad en muchos sistemas metal líquido-cerámico es muy pobre, principalmente si se trata de sistemas en donde el cerámico es un óxido. Esto se debe

al alto grado de enlace iónico que presentan los óxidos cerámicos lo que impide su buena mojabilidad por un metal líquido, a diferencia de sistemas cerámicos tales como los nitruros o carburos donde la mojabilidad del cerámico por el metal es mayor, como consecuencia de que estos últimos presentan un enlace con mayor carácter covalente⁽⁶⁰⁾.

El mecanismo para la formación de una interfase (mojabilidad) metal-cerámico es la disminución de la energía libre presente cuando se tiene un contacto íntimo entre las superficies metálica y cerámica. Esta energía cambia por unidad de área de interfase formada ΔG y está dada por la ecuación de Dupre⁽¹⁰⁾:

$$\Delta G = \gamma_m + \gamma_c - \gamma_{mc} \quad (2.3)$$

Donde:

γ_m y γ_c son las energías superficiales del metal y del cerámico respectivamente, y γ_{mc} es la energía superficial en la interfase metal-cerámico. ΔG es igual al trabajo de adhesión (W_{ad}) que se define como el trabajo requerido para separar una unidad de área de la interfase en dos superficies diferentes. Si W_{ad} es substituido por ΔG en la ecuación (2.3) y esta es re arreglada como:

$$\gamma_{mc} = \gamma_m + \gamma_c - W_{ad} \quad (2.4)$$

Es evidente que la energía interfacial metal-cerámico (γ_{mc}) decrece en la medida que el trabajo de adhesión aumenta. Por lo tanto, para mejorar el contacto entre el metal y el cerámico se debe incrementar el trabajo de adhesión. Una práctica común es derivar ya sea γ_{mc} o W_{ad} a partir del ángulo de contacto medido entre un líquido en equilibrio (metal) con un sustrato sólido (cerámico), tal y como se ilustra en la figura 2.16 (θ es el ángulo de contacto).

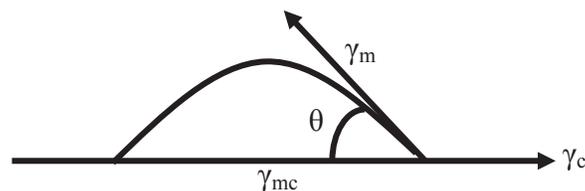


Figura 2.16 Esquemización del ángulo de contacto entre una gota de metal líquido y un sustrato cerámico.

En el equilibrio el balance entre las energías interfaciales es dado igualmente por la ecuación de Dupre:

$$\gamma_m - \gamma_c - \gamma_{mc} \cos \theta = 0 \quad (2.5)$$

Que combinada con la ecuación 2.4 da:

$$W_{ad} = \gamma_m(1 - \cos \theta) \quad (2.6)$$

Estas ecuaciones muestran que la mojabilidad del substrato mejora cuando $\theta < 90$ y que un mayor contacto entre el líquido y el sólido se tendrá en la medida que θ tienda a 0. Asimismo, se tiene que el trabajo de adhesión entre las fases sólida y líquida puede expresarse entonces en términos del ángulo de contacto y la tensión superficial del líquido (energía superficial). Estas cantidades pueden medirse experimentalmente fácilmente usando el método de la gota colocada, el cual es ampliamente explicado por Rhee⁽⁶¹⁾.

2.2.2.3 Flujo de fluidos.

El conocimiento de los ángulos de contacto permite determinar la energía superficial y por consiguiente se puede estimar la fuerza que actúa para llenar los huecos en la unión con el líquido. El líquido fluiría en la unión bajo esta fuerza, gobernada por la viscosidad del sistema. La teoría del flujo del fluido supone que:

1. No hay interacción entre las superficies solidas y el líquido con las que está en contacto.
2. Todas las superficies son lisas y perfectamente limpias
3. El flujo es laminar, no turbulento.

Así, gracias al modelo de Milner⁽⁶²⁾, en el cual obtiene una expresión del cambio de volumen a medida que el tiempo transcurre dV/dt , entre un par de placas paralelas y horizontales de longitud l , separadas una distancia D y bajo un presión por unidad de área y transversal a las placas. Con lo anterior la viscosidad del líquido es η .

$$\frac{dV}{dt} = \frac{PD^3}{12\eta l} \quad (2.7)$$

Y asumiendo que el líquido avanza a una velocidad (dl/dt) igual a la velocidad media de flujo y con ayuda de la ecuación de la viscosidad y la ecuación de mojabilidad se llega a lo siguiente:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\gamma_{LV} D \cos \theta}{6 \cdot \eta \cdot l} \quad (2.8)$$

Donde esta fórmula muestra que el líquido aumenta cuando:

1. La tensión superficial del líquido-vapor, γ_{LV} , aumenta.
2. La brecha de unión, D , aumenta
3. El ángulo de contacto θ disminuye.
4. La viscosidad del material de relleno es baja.

2.2.2.4 Características de difusión del material de relleno.

No todos los materiales de relleno tienen las mismas características de difusión, aunque con algunas excepciones, una variable importante que aumenta el grado de difusión, a través de un sustrato “ideal”, es el aumento de la temperatura y el hecho de que el ambiente se haga más reductor.

Aleaciones con estrechos rangos de fusión, idealmente con composiciones eutécticas, son a menudo consideradas con buenas características de difusión, esto es con frecuencia una de las razones para su selección, en lugar de metales con amplio rango de fusión. La inmejorable difusión existente en elemento de unión con pequeños rangos de fusión, en comparación con aleaciones del mismo sistema, pero con amplios rangos de fusión, como se observa con frecuencia, pueden explicarse en dos casos diferentes. En un caso ideal, cuando un metal puro o una aleación de composición eutéctica funden instantáneamente, la difusión de la aleación fundida es entonces impulsada a interactuar con el sustrato ⁽⁵⁹⁾ ⁽⁶³⁾. En el caso de una aleación no eutéctica, la mojabilidad comienza antes de que la aleación este completamente fundida y cuando el flujo es relativamente lento. En el momento que la aleación está completamente fundida, esta tendrá parte de ella aleada con el sustrato, y la fuerza motriz para la difusión habrá sido disminuida. La difusión del metal de relleno depende en gran medida de los componentes elementales en ella y de la composición del sustrato ⁽⁵⁹⁾.

2.2.2.5 *Rugosidad de la superficie de los componentes.*

La rugosidad de las superficies a unir puede tener un efecto significativo sobre el comportamiento de la mojabilidad y la difusión del elemento de unión. Es bien sabido que para cada material existe una rugosidad de superficie óptima para maximizar la difusión del material de aporte.

La rugosidad de la superficie reduce el ángulo de contacto de θ^* , donde θ^* es relacionado θ , ángulo de contacto de una superficie perfectamente plana a través de la relación:

$$\cos \theta^* = r \cos \theta \quad (2.9)$$

Donde:

$$r = \frac{\text{área real de la superficie rugosa}}{\text{área planar}} \quad (2.10)$$

Donde r_a es la rugosidad promedio medida como la desviación media de la línea central de la superficie. En la ecuación, se expresa como una proporción de la superficie. Al mismo tiempo, produciendo una red de canales se puede aumentar la fuerza en los capilares que actúa entre el material de relleno y los componentes de las superficies a unir. Ambos fenómenos ayudaran a la difusión ^{(59) (64)}.

2.2.2.6 *Disolución de los materiales base y la formación de una nueva fase.*

La disolución del sustrato en la soldadura y el crecimiento de compuestos intermetálicos, cuando esto ocurre, ambos siguen la relación de *Arrhenius*, representada por la ecuación:

$$Cte. = \exp^{\frac{-Q}{KT}} \quad (2.11)$$

, donde Q es la energía de activación que caracteriza a la reacción, T es la temperatura en grados kelvin y K es la constante de *Boltzmann*.

Las reacciones interfaciales son importantes, no solo por la determinación de las características del flujo del metal de aporte y del comportamiento de la mojabilidad, sino también las propiedades de las uniones resultantes. Existen evidencias de intersolubilidad

entre el metal de aporte y los materiales de inicio, la cual es provista por la erosión de las superficies de los materiales a unir en la región de unión, y la formación de nuevas fases a lo largo de toda la interfase entre estos o en el propio material de aporte cuando este se solidifica.

En algunos sistemas de materiales, el producto de reacción entre una aleación de aporte y los materiales a unir toma la forma de una capa continua de compuestos intermetálicos a través de la interfase. Una vez que esta capa intermetálica se establece, el grado de erosión disminuye en gran medida debido a que ahora se rige por la velocidad a la que los átomos del material a unir puedan difundir a través de los compuestos intermetálicos sólidos⁽⁵⁹⁾.

2.3 MECANISMOS DE DIFUSIÓN.

La difusión puede ser definida como el mecanismo por el cual la materia es transportada por la materia misma. ⁽¹⁾ Los átomos de gases, líquidos y sólidos están en constante movimiento y se desplazan en el espacio tras un periodo de tiempo. En los gases, el movimiento de los átomos es relativamente veloz, tal efecto se puede apreciar por el rápido avance de los olores deprendidos al cocinar o el de las partículas de humo. En los líquidos, los átomos poseen un movimiento más lento, esto se pone en evidencia en el movimiento de una tinta que se disuelve en agua. El transporte masa en líquidos y en gases se origina generalmente debido a una combinación de convección (movilización de fluidos) y fusión.

La difusión en metales y cerámicos es particularmente importante si consideramos el hecho de que la mayor parte de las reacciones en estado sólido llevan consigo movimientos atómicos; como por ejemplo se puede citar la formación de núcleos y crecimiento de nuevos granos en la recristalización de un metal trabajado en frío y la precipitación de una segunda fase a partir de una solución sólida⁽⁶⁵⁾.

Existen dos mecanismos principales de difusión en los átomos en una estructura cristalina: (1) mecanismos de vacantes o sustitucional, y (2) el mecanismo intersticial⁽⁶⁵⁾.

2.3.1 Mecanismo de difusión por vacantes o sustitucional.

Los átomos pueden moverse en las redes cristalinas desde una posición a otra si existe suficiente energía de activación ocasionada por la vibración térmica de los átomos, y si hay

vacantes u otros defectos cristalinos en la estructura para que ellos las ocupen. Las vacantes en los metales son defectos en equilibrio, y por ello están siempre presentes y facilitan la existencia de la difusión sustitucional de los átomos.

Al incrementar la temperatura de metal se producirán más vacantes y habrá suficiente energía térmica disponible, por tanto, el grado de difusión es mayor⁽⁶⁵⁾.

La energía de activación para la difusión propia es igual a la suma de la energía de activación necesaria para formar la vacante y la energía de activación necesaria para moverla. Se puede observar que a medida que se incrementa el punto de fusión de un material, la energía de activación también aumenta, esto se da porque los metales con temperatura de fusión más alta tienen mayores energías de enlace entre sus átomos⁽⁶⁵⁾, sin embargo, la diferencia entre los tamaños de los átomos y las energías de enlace entre ellos son factores que afectan la velocidad de difusión.

2.3.2 Mecanismos de difusión intersticial.

La difusión intersticial de átomos en las redes cristalinas tiene lugar cuando estos se trasladan de un intersticio a otro continuo sin desplazarse permanentemente a ninguno de los lugares ocupados por los átomos que componen la matriz de la red cristalina.

Para que el mecanismo intersticial sea efectivo, el tamaño de los átomos que difunden debe ser relativamente pequeño comparado con el de los átomos de la matriz. Los átomos pequeños como los de hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, pueden difundirse intersticialmente en algunas redes cristalinas metálicas. Por ejemplo, en la difusión intersticial del carbono en hierro, los átomos de carbono deben pasar entre los átomos de la matriz de hierro alfa (BCC)^{(66) (67) (68)}.

2.3.3 Difusión en estado estacionario.

El fenómeno de difusión puede presentarse de dos formas: en un estado estacionario o como un proceso de constante cambio. Si consideramos la difusión del soluto en la dirección del eje X , entre dos planos de átomos perpendiculares al plano de la hoja, separados una distancia ΔX , supongamos entonces que tras un periodo de tiempo, la concentración de los átomos en el plano 1 es C_1 y en el plano 2 es C_2 , figura 2.17. Esto

significa que no se producen cambios en la concentración de los átomos de soluto en esos planos con el tiempo para ese sistema. Tales condiciones de difusión se conocen como condiciones en *estado estacionario*. Este tipo de difusión tiene lugar cuando un gas no reactivo difunde a través de una lámina metálica.

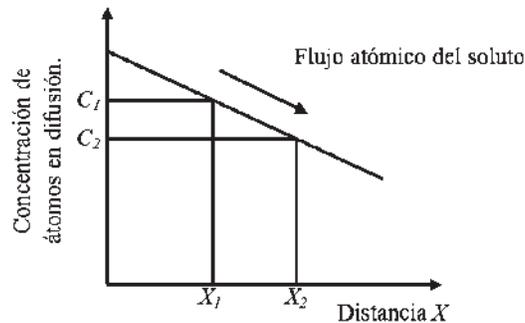


Figura 2.17 Diagrama de densidad de flujo.

La difusión entonces tiene lugar de una concentración mayor a una menor, es decir, existe un gradiente de difusión negativo. Este comportamiento se encuentra señalado por la *Ley de Fick* ⁽⁶⁵⁾ y afirma que para condiciones de flujo en estado estacionario, la densidad de flujo neto de átomos es igual a la difusividad (D) por el gradiente de concentración (dC/dX). Las unidades son en el sistema internacional.

$$J(\text{Átomos}/m^2\text{seg}) = D(m^2/\text{seg}) dC/dX [(\text{Átomos}/m^3)(1/m)] \quad (2.12)$$

Los valores de la difusión dependen de muchas variables, dentro de las más importantes están las siguientes:

1. Tipo de mecanismo de difusión.
2. Temperatura.
3. Tipo de estructura cristalina de la red matriz.
4. Tipo de imperfecciones cristalinas.
5. Concentración de las especies que difunden.

Si la temperatura aumenta en el sistema, la difusividad se ve incrementada. La estructura cristalina *BCC* que posee un factor de empaquetamiento de 0.68 ayuda a que la difusividad en ella sea mayor que en una red *FCC* que posee un factor de empaquetamiento de 0.78 .

La difusión tiene lugar rápidamente a lo largo de los límites de grano a mayor escala que en la matriz del mismo, en metales y cerámicos. Las vacantes en exceso incrementarán las velocidades de difusión.

2.3.4 Difusión en estado no estacionario.

El estado estacionario, relaciona el proceso donde las condiciones permanecen invariables con el tiempo, sin embargo, en la mayoría de los casos, la difusión es en estado no estacionario, en el cual, la concentración de los átomos del soluto en cualquier punto del material cambia con el tiempo.

Por ejemplo, al aplicar una cementación en un árbol de levas automotriz de acero para endurecer su superficie, la concentración de carbono de cualquier punto cambiará con el tiempo a medida que el proceso de difusión avanza. Para casos de difusión en estado no estacionario, en el cual la difusividad es independiente del tiempo, se aplica la *segunda Ley de Fick* sobre la difusión ⁽¹⁾⁽⁶⁵⁾.

Esta ley establece que la velocidad de cambio de la composición de la muestra es igual a la difusividad por la velocidad de cambio del gradiente de concentración. Los átomos se mueven a velocidades diferentes, este efecto fue hallado en los metales por Kirkendall y se le ha llamado efecto Kirkendall. La presencia de este desplazamiento significa que la red cristalina completa se mueve realmente con respecto a un observador durante el proceso de difusión.

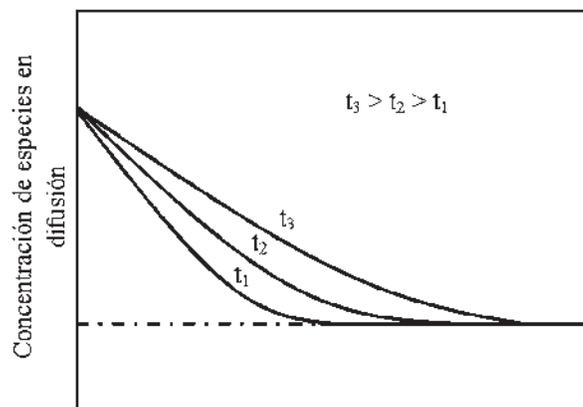


Figura 2.18 Grafica mostrando el aumento de la difusión con el tiempo ⁽⁶⁵⁾.

Este es un tipo de movimiento de volumen similar al movimiento de convección en los líquidos y se debe tomar en cuenta al analizar los procesos de difusión que ocurren aquí.

2.4 MECANISMOS DE DIFUSIÓN METAL /CERÁMICO.

El proceso se considera que ocurre en diferentes etapas:

Primero, el proceso provoca un colapso de las asperezas de la superficie metálica debido a que ceden ante el contacto con la rugosidad cerámica, esto resulta en un contacto íntimo entre las superficies lo que facilita la formación del enlace subsiguiente. El proceso de deformación produce una red de poros sellados en la interfase. Segundo, el desarrollo de la unión procede por mecanismos de difusión controlada, transferencia de masa, etc.,^{(69) (70) (71) (72)}.

La fuerza que lleva a la difusión en este mecanismo es la diferencia en curvatura de la morfología de las superficies en contacto, la materia es transferencia de los puntos de menor curvatura (picos afilados) a los puntos de mayor curvatura (redondeados), a medida que la morfología cambie de una sección elíptica a una circular, las relaciones entre estos mecanismos disminuirá y el material tenderá a unirse más fácilmente, figura 2.19.

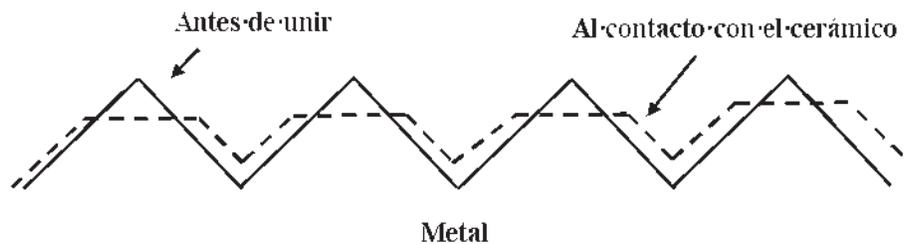


Figura 2.19 Efecto sobre las irregularidades del metal al contacto con el cerámico.

La eliminación de las irregularidades interfaciales es llevada a cabo por una serie de mecanismos análogos:

1. Difusión superficial hacia la interfase a formarse.
2. Difusión volumétrica de la matriz superficial a la interfase.
3. Expansión volumétrica por la acción de la temperatura durante un tiempo prolongado sobre la estructura de los materiales.

Todos los mecanismos son generados por la naturaleza inicial de no equilibrio de la interfase formada, los cuales actúan durante un periodo de tiempo pequeño hasta que la formación de una interfase en equilibrio se lleva a cabo por la interacción química entre los componentes, reaccionando o difundiendo entre ellos⁽⁷³⁾. De acuerdo con la literatura, se

han hecho varios intentos por modelar y simular los mecanismos que envuelven la difusión y transferencia de masa entre las superficies para lograr la formación de una interfase metal/cerámico bajo esta técnica, sin embargo, los modelos desarrollados no se pueden aplicar a todos los sistemas. La modelación de las posibles interacciones es una operación compleja y la fabricación de un modelo que encierre todas estas es analíticamente imposible, ya que todos los materiales cerámicos están constituidos por diferentes elementos y se comportan de manera distinta con el efecto de la temperatura y al contacto directo con tantos metales diferentes. Sin embargo, es posible aplicar modelos simples para algunas configuraciones de metal/cerámico como en el sistema comprendido entre el Al y la Al_2O_3 ⁽⁷³⁾ ⁽⁷⁴⁾ ⁽⁷⁵⁾.

CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo, se describe el procedimiento experimental seguido para cumplir con los objetivos propuestos en la presente investigación, figura 3.1. Se describirán los procedimientos utilizados durante el proyecto comprendido por: materia prima, sinterización de pastillas de alúmina, producción y reproducción de uniones, caracterización de materia prima y productos.

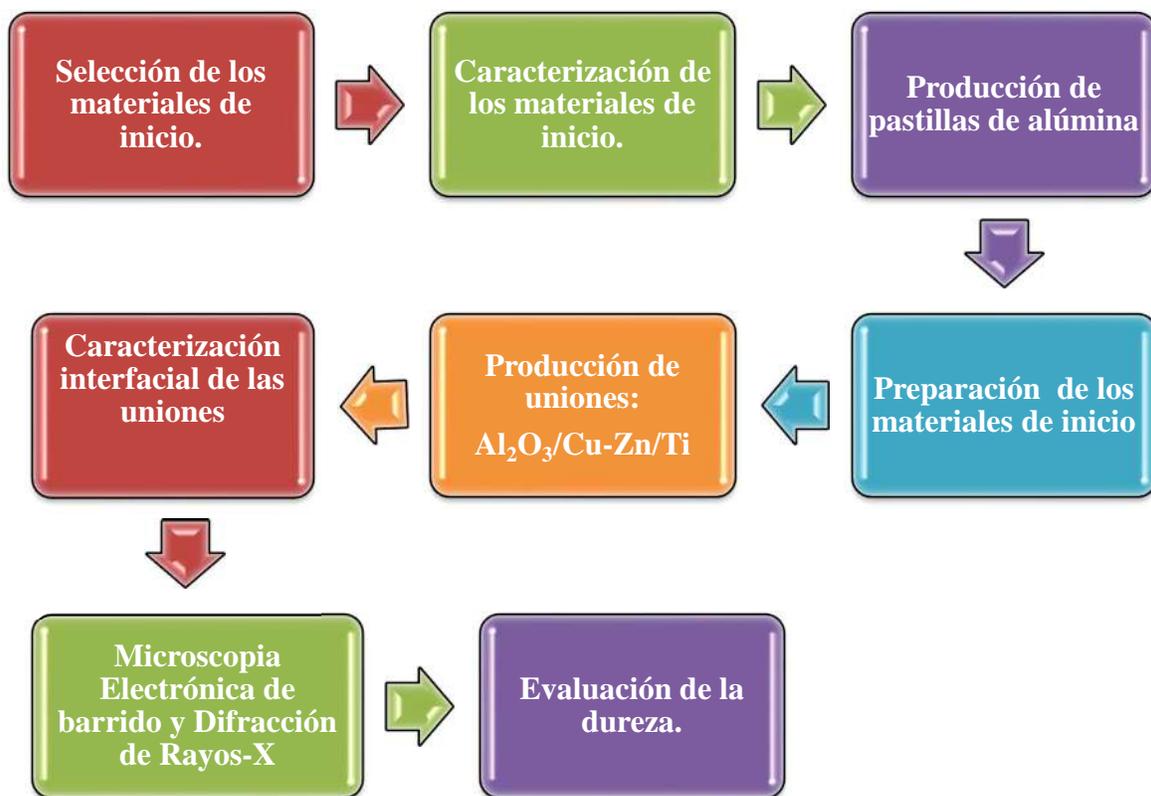


Figura 3.1 Esquematización general de las actividades experimentales realizadas.

3.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

3.1.1 Selección y caracterización del material de inicio.

Como ya se mencionó en el capítulo anterior existe una diferencia considerable entre los materiales metálicos y los materiales cerámicos, tanto en propiedades químicas como físicas, por lo cual se inicio con la selección y caracterización de los materiales de trabajo.

Los materiales utilizados en la presente investigación se muestran en la tabla 3.1, cabe mencionar que estos son obtenidos por procesos tradicionales y su disponibilidad es de tipo comercial, a excepción de la alúmina, la cual fue fabricada en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH ⁽⁷⁶⁾.

Tabla 3.1 Materiales de inicio.

Material	Forma	Diámetro	Altura
Titanio	Cilíndrica	6 mm	2 mm
70Cu-30Zn(wt%)	Lamina	-----	25 μ m
Alúmina	Cilíndrica	6 mm	2 mm

Algunas de las propiedades físicas y químicas de los materiales de inicio son mencionadas en la tabla 3.2, así como la descripción dada por el proveedor de los materiales comerciales utilizados en la tabla 3.3.

Tabla 3.2 Propiedades físicas y químicas de los materiales de inicio.

Propiedades físicas y químicas	Titanio	Aleación Cu-Zn	Alúmina
Estructura cristalina	HCP/BCC	FCC	HCP
Punto de fusión ($^{\circ}$ C)	1668	950	>2000
Coef. de exp. ter. $\times 10^{-6}/^{\circ}$ C	8.7	18	4.6
Densidad (g/cm^3)	4.5	8.4-8.7	3.9

Tabla 3.3 Descripción del proveedor del material de inicio.

Material	Proveedor	Composición química
Titanio	Alfa Aesar	99.7% Ti, 0.14%Fe
Latón	Alfa Aesar	70wt% Cu, 30wt% Zn

3.1.1.1 Caracterización de los materiales de trabajo.

Con motivo de conocer la microestructura y morfología de los materiales de trabajo se hizo una preparación metalográfica; para revelar la estructura granular del titanio este fue

preparado metalográficamente para después ser atacada con un reactivo llamado Kroll's el cual es una solución de agua destilada, ácido nítrico (HNO_3) y ácido fluorhídrico (HF) por 30 segundos, para posteriormente ser observado en un microscopio óptico Nikon, modelo Epiphot 300; en el caso de la aleación y debido a su espesor fue imposible hacer una preparación similar ya que con el desbaste continuo con la lijas esta se iba desgastando más rápido de lo normal.

Tanto el titanio como la alúmina fueron analizadas de manera superficial para evaluar la rugosidad en las muestras, la cual se llevo a cabo en un Microscopio de Fuerzas Atómicas del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, JEOL Modelo JSPM-4210, con puntas de silicio (NSC12), frecuencia de resonancia de 150 KHz y un radio de curvatura de 10nm. Su principio se basa en la sensibilidad de la fuerza aplicada entre la punta que está suspendida y la morfología superficial de la muestra, estas deflexiones son detectadas y registradas como una señal, para después ser convertidas a una imagen⁽⁷⁶⁾, figura 3.2.

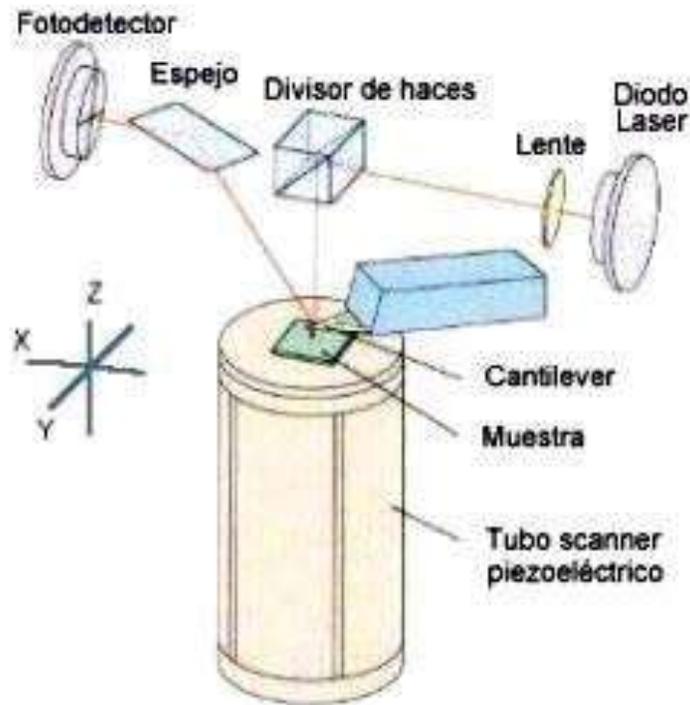


Figura 3.2 Esquema generalizado del microscopio de fuerza atómica.

3.1.1.2 Producción de las pastillas de alúmina.

Las pastillas de alúmina fueron elaboradas en el mismo IIM ⁽⁷⁷⁾, para las cuales se siguió el siguiente procedimiento, ilustrado en la figura 3.3.



Figura 3.3 Esquematización del proceso de sinterizado de pastillas de alúmina.

Los polvos de los cuales se partió para la producción de las pastillas de alúmina fueron obtenidos por una ruta que parte de sulfato de aluminio comercial el cual se somete a una reacción de precipitación usando una solución amoniacal dando como resultado pseudoboehmita hidratada, donde después de un proceso de calcinado se obtuvieron polvos de α -alúmina y de estos solo toman el 2% y se siembran para poder obtener polvos de alúmina- α de segunda generación, las cuales fueron utilizadas en este trabajo.

Una vez obtenidos los polvos estos se mezclaron con goma arábiga (ligante), después se colocaron dentro de un dado de acero inoxidable y ser prensados a 2.5 Ton/cm^2 en una prensa NT-5H, figura 3.4.

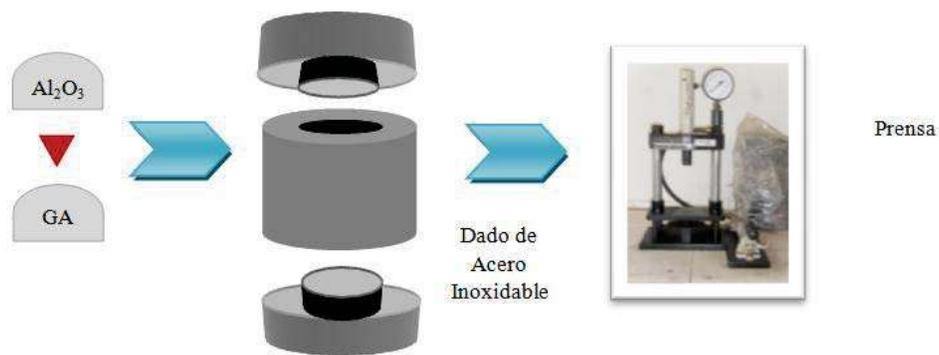


Figura 3.4 Mezcla de alúmina y goma arábiga (GA-ligante) y prensado de los polvos.

Las pastillas en verde se sinterizaron en un horno de alta temperatura, figura 3.5 al ser un oxido no se necesito una atmósfera especial para la sinterización de las pastillas.



Figura 3.5 Horno de alta temperatura.

El ciclo de sinterización utilizado para la consolidación de las pastillas se inició de temperatura ambiente hasta 1000°C a $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, con una permanencia de 1 hora para extraer la humedad y calcinar las muestras, es decir, para eliminar el exceso de humedad y remover el ligante de las mismas, para después llegar a la temperatura de sinterización la cual fue de 1550°C a $3^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, con una permanencia de 2 horas para después enfriarlas lentamente dentro del horno; es importante mencionar que el ciclo de calentamiento y enfriamiento de las pastillas es lento para evitar fisuras en las mismas, figura 3.6.

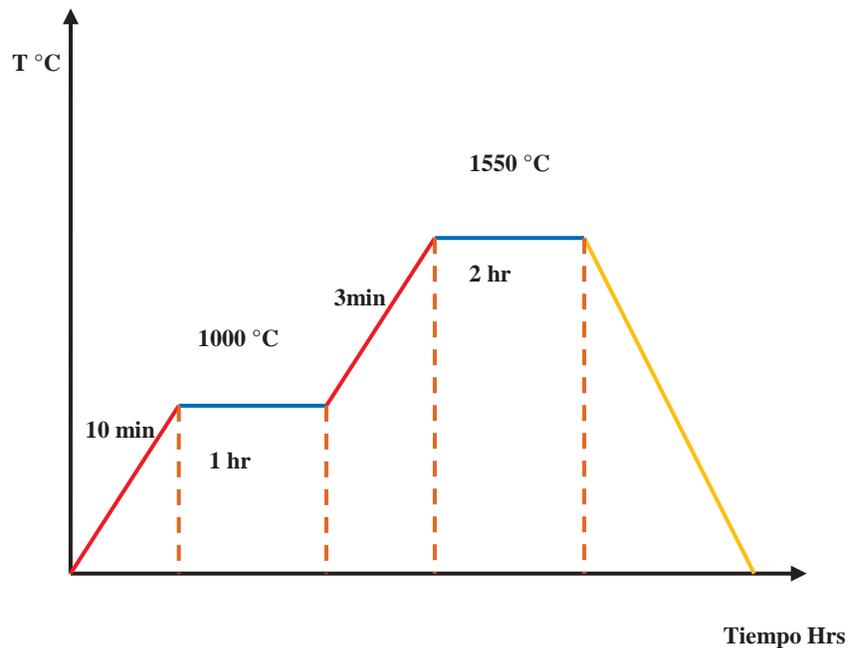


Figura 3.6 Ciclo de sinterización de la alúmina

3.1.2 Preparación de los materiales a unir.

El establecer un contacto íntimo entre las superficies a unir, es uno de los principios fundamentales para lograr la unión exitosa de un componente en la técnica de soldadura fuerte.

Es necesaria la preparación superficial de éstos antes de su interacción; retirando los residuos contaminantes producidos y/o presentes durante la manufactura del material, su almacenamiento y/o manejo que pudieran quedar atrapados entre las irregularidades superficiales de los mismos. Cabe mencionar que son dos tipos de material los que se prepararon por lo que cada uno tiene preparación diferente.

Las pastillas de alúmina se fabricaron con el mismo diámetro de las pastillas de titanio, es decir de 6 mm de diámetro y 2 mm de altura aproximadamente; para el titanio se partió de una barra tubular de aproximadamente 6mm diámetro y 1m de largo, dicha barra se corto con una cortadora de disco de diamante ISOMET BUEHLER de baja velocidad, figura 3.7, cada sección de titanio fue de 2mm de altura; con la lámina de latón fue más sencilla ya que solo se hicieron cortes redondeados con una perforadora de 6 mm de diámetro.

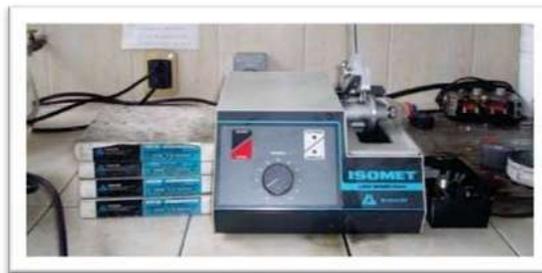


Figura 3.7 Cortadora de disco de diamante Isomet Buehler.

Después de tener todas las muestras cortadas con las medidas específicas, se les realizó un acabado superficial, que consistió en pulir las caras que iban a estar en contacto, comenzando con lijas de grano de número 120 grit para terminar con un pulido en paño con pasta de diamante de 1 μ m a 200 rpm durante 20 min, figura 3.8.

Como se mencionó en el capítulo anterior una de las variables a controlar dentro de la técnica de soldadura fuerte es la rugosidad superficial de las muestras ya que de ella depende en cierta parte la unión exitosa, por ello una vez que las muestras se encontraban

con un acabado espejo en el caso de las muestras metálicas y con un acabado liso en las muestras cerámicas, a éstas se les hizo un rallado de manera perpendicular con lija 240 grit con la finalidad de crear canales que ayudaran a que el material de aporte, una vez fundido, encontrara cavidades en las cuales penetrar y con ello lograr una mayor interacción y así evitar escurrimiento de la misma, todo lo anterior para poder lograr la reproducibilidad de las uniones.



Figura 3.8 (a) Lijas de diferentes tamaños de grano y (b) maquina pulidora Bueher Ecomet 3.

3.1.3 Producción experimental de arreglos tipo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$.

Una vez que las muestras se tenían superficialmente preparadas, se les aplicó una limpieza en una tina de ultrasonido BRANSON, figura 3.9, con la finalidad de remover cualquier tipo de impureza que pudiera influir de manera negativa en los ensambles.



Figura 3.9 Tina de ultrasonido Branson.

Las muestras para difusión consisten en un montaje axial con un bloque de alúmina (Al_2O_3) y otro de titanio, y en medio de ellas una lamina de latón (70wt%Cu-30wt%Zn), cuyas superficies pulidas estuvieron en contacto. Al querer unir un cerámico con un metal es importante mantener un contacto íntimo entre las piezas, por tal motivo la superficie en

contacto de las pastillas de alúmina fueron previamente metalizadas con cobre, en una metalizadora Edwards modelo S150A, figura 3.10.



Figura 3.10 Metalizadora Edwards.

Cada arreglo, fue insertado en un dado de grafito, figura 3.11, de manera individual, el cual tenía polvos de nitruro de boro (99.5%, AESAR División Johnson and Matthey, Toronto), cuyo propósito es evitar el contacto entre la muestra y las paredes internas del dado de grafito; ya colocadas las muestras en el dado este se introdujo en un horno horizontal de cámara tubular, marca Carbolite modelo STF 16/180, calentado por resistencias y con una atmósfera de argón UN 1006, figura 3.12.

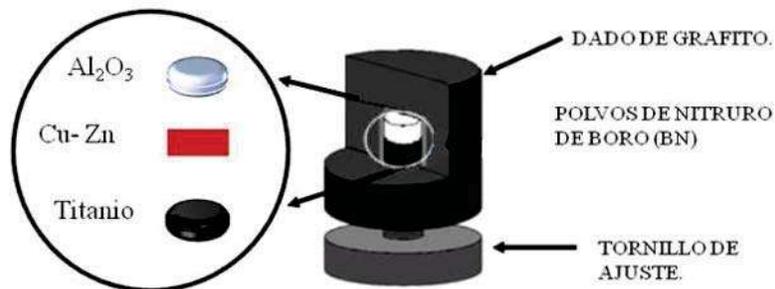


Figura 3.11 Arreglo del ensamble en el dado de grafito.

Los experimentos de unión se realizaron con previa calibración del horno, llevando un calentamiento lento hasta la temperatura de trabajo para después darle un tiempo de permanencia y una vez terminado este tiempo se siguió con un enfriamiento lento dentro del horno; es importante mencionar que dentro del horno existen zonas frías y calientes, las cuales pueden afectar en las uniones, por ello se trato de introducir los dados en las zonas

calientes (parte central del horno) para poder obtener uniones exitosas y para conveniencia por cada corrida se produjeron un par de uniones.



Figura 3.12 Horno de cámara tubular.

En soldadura fuerte, la temperatura de trabajo se selecciona con ayuda, en muchos casos, de los diagramas de equilibrio ⁽⁵⁹⁾, ya que dependiendo de la composición del material de aporte se puede saber la temperatura de fusión del mismo, por ello la temperatura de trabajo para este proyecto se baso en lo anterior para su selección. La temperatura de fusión del material de aporte es de 950°C, de la cual se partió; los tiempos de permanencia se seleccionaron en base a experiencias anteriores y a la literatura donde estos se comenzaron desde tiempos cortos hasta tiempos relativamente largos. Realizados los primeros experimentos se vario esta temperatura por debajo y por encima de la misma, con el fin de poder observar hasta que temperatura se podrían obtener uniones exitosas basadas en la difusión de especies químicas existentes en los materiales unidos, tabla 3.4.

Tabla 3.4 Temperaturas y tiempos de trabajo.

Temperatura (°C)	Tiempos (min)					
1000	5	10	15	20	35	45
970	5	10	15	20	35	45
920	5	10	15	20	35	45
820	-----	-----	15	-----	-----	-----

3.1.4 Caracterización interfacial de los materiales unidos.

Para la caracterización de las uniones y para evitar daños en la zona de unión, las muestras fueron montadas en resina para después hacerles un corte transversal de tal manera que se

podiera observar hacia su interior y poder saber si se había unido de manera exitosa, figura 3.13.

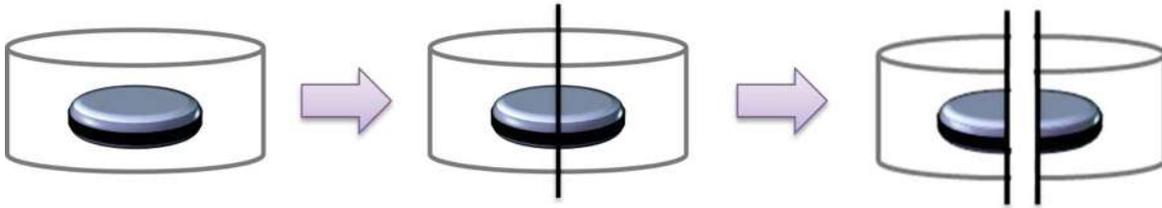


Figura 3.13 Esquemización de las muestras unidas, montadas y cortadas transversalmente.

Estas fueron pulidas con acabado espejo y su caracterización se realizó en un equipo JEOL Scanning Microscope modelo JSM-6400, figura 3.14, el cual trabaja a 25 KeV. Se realizaron análisis químicos lineales y por áreas de las zonas de interacción.



Figura 3.14 Microscopio Electrónico de Barrido JOEL, modelo JSM – 6400.

Por otro lado, las muestras fueron caracterizadas mediante difracción de rayos-X, utilizando un difractómetro de rayos-X SIEMENS D5000 con radiación $\text{Cu K}\alpha$ de 1.54056 nm operado a 20 KV, esto con fin de detectar la mayor cantidad de fases presentes en la interfase de unión.

3.2 Evaluación mecánica de unión.

La evaluación mecánica de las muestras consistió en pruebas de microdureza en un equipo Zwick/Roell Indentec, figura 3.15.



Figura 3.15 Microdurometro Zwick/Roell Indentec.

Las muestras fueron montadas en resina y cortadas de manera transversal para después ser pulidas a espejo; ya preparadas las muestras se colocaron en el equipo y se hicieron indentaciones de manera perpendicular al área transversal de las muestras, figura 3.16, de manera que se pudiera tener datos de los extremos y del centro de la unión, esto con el propósito de saber el cambio de dureza de los extremos y de la zona de reacción (centro de la unión), donde se presume existen diferentes fases a las del material base, lo cual ayudara a saber la presencia de ciertas fases en el sistema.

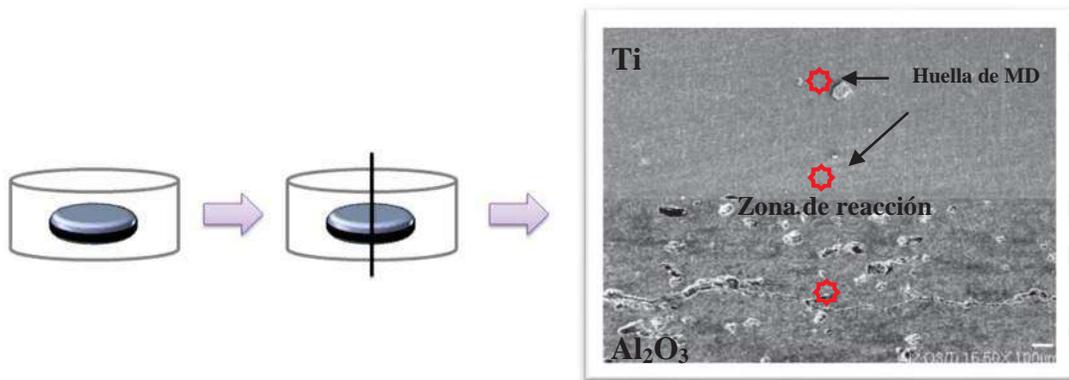


Figura 3.16 Representación grafica de corte de la unión y de los puntos de microdureza.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se presentan los resultados y un análisis de los mismos, obtenidos a partir del procedimiento experimental. Se inicia con una caracterización de los materiales utilizados: titanio, aleación 70wt% cobre-30wt% zinc y alúmina así como el estudio de su morfología. Se presentan los resultados de la unión producida por la técnica de soldadura fuerte bajo diferentes combinaciones de los parámetros utilizados, siguiendo con la caracterización interfacial de las posibles fases formadas en el sistema Ti/Cu-Zn/Al₂O₃, al mismo tiempo se conjugan con los datos obtenidos entre las interacciones de los elementos presentes en los materiales de inicio de acuerdo a los diagramas de fase con el fin de confirmar el comportamiento de la interfase de unión a la temperatura de trabajo. Finalmente se presentan resultados de la evaluación de la dureza en la zona de unión empleando la técnica de indentación vickers.

4.1 Caracterización de los materiales de inicio.

La técnica de unión por soldadura fuerte, de manera general, no requiere una preparación exhaustiva de las superficies de los materiales a unir, ya que cierta rugosidad en material ayuda a que el material de relleno, al llegar al estado líquido, tenga canales por los cuales distribuirse y así evitar escurrimientos del mismo.

4.1.1 Titanio.

Con la preparación metalográfica realizada al titanio, como se mencionó en el apartado 3.1.1.1, se reveló la microestructura de este y de igual manera se confirma la existencia de la fase α , la cual es la fase que identifica al titanio comercialmente puro (CP), ⁽⁷⁸⁾ ⁽⁷⁹⁾. En la figura 4.1 se presenta la microestructura del titanio comercialmente puro grado 1, objeto de este estudio.

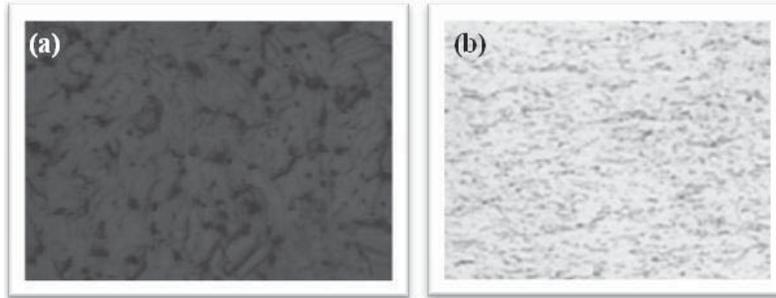


Figura 4.1 Micrografías de (a) titanio cp sometida a ataque químico (reactivo Kroll) a 1500x, (b) titanio cp donde se observan granos α alargados por laminado en frío a 250x⁽⁷⁸⁾.

4.1.2 Aleación Cobre- Zinc.

Uno de los materiales más utilizado⁽⁸⁰⁾, para la fabricación de uniones con soldadura fuerte es el cobre puro pero debido a su alto punto de fusión (1084 °C) y a la particular atención que se requiere con la atmósfera de trabajo para prevenir una oxidación excesiva; para la presente investigación se optó por trabajar con la aleación 70wt%Cobre-30%Zinc, la cual tiene un punto de fusión de 950 °C, figura 4.2, por ello está dentro de las aleaciones que se consideran factibles como material de aporte para producción de este tipo de uniones, la aleación es dúctil lo que permite el acomodo de esfuerzos residuales debido a la diferencia de coeficientes de expansión térmica que existe entre los materiales.

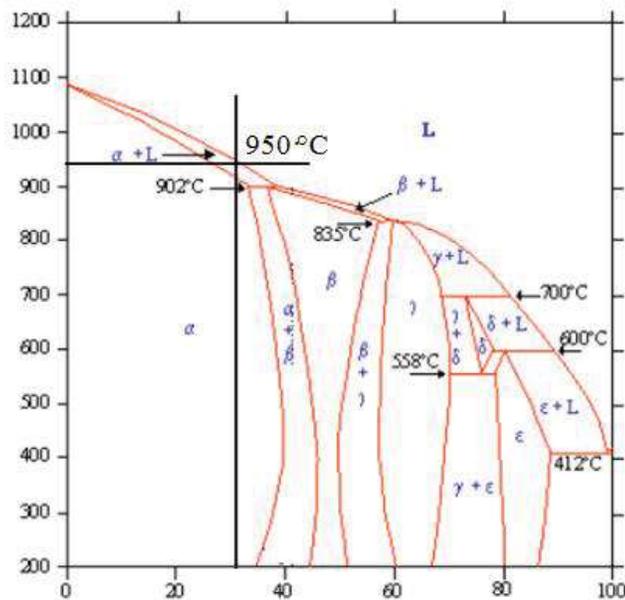


Figura 4.2 Diagrama de Equilibrio Cu-Zn.

Como se mencionó anteriormente, debido al espesor tan pequeño ($25\mu\text{m}$) de la aleación esta no se pudo preparar metalográficamente para su observación, ya que al intentar pulirla esta se desgastaba con mucha rapidez lo cual hizo imposible dicha preparación.

4.1.3 Alúmina

Los resultados de DRX se muestran en la figura 4.3, los picos de la muestra de polvos secos corresponden a la fase α -alúmina, ya que se obtuvieron de un gel con 2% en peso de semillas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ que requirió temperaturas tan bajas como 1050°C para la transformación a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, dando por consiguiente las semillas son de segunda generación.

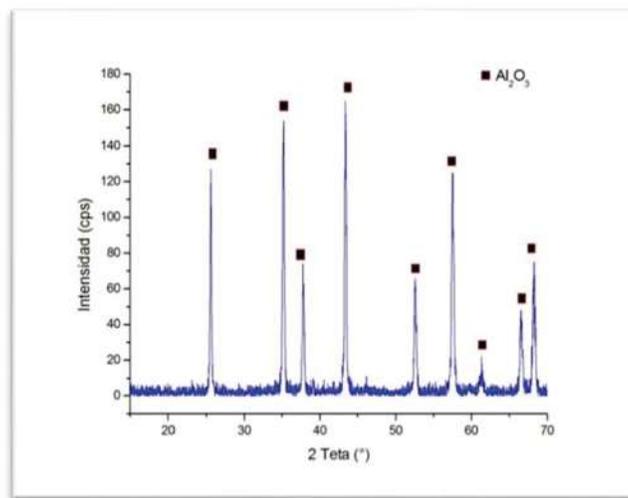


Figura 4.3 Patrones de DRX de polvos de alúmina- α de segunda generación.

La segunda generación de semillas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ fue caracterizada por MEB, figura 4.4. El tamaño de los granos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ está en el rango nanométrico, pero los granos forman pequeños aglomerados aún después del proceso de molienda.

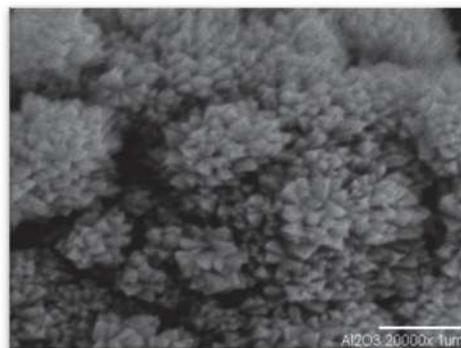


Figura 4.4 Micrografía de MEB mostrando polvos de alúmina- α de segunda generación.

De acuerdo a estudios realizados con anterioridad donde se muestra que los monolitos sembrados permanecen casi constantes en términos de densificación hasta los 1400°C, y de 1500°C el encogimiento continúa debido a que ocurre un proceso de crecimiento de grano e incrementa el tamaño de poro ⁽⁷⁷⁾. De estos resultados para este proyecto se toman las variables anteriores y los polvos fueron sinterizados a la temperatura de 1500°C, figura 4.5.

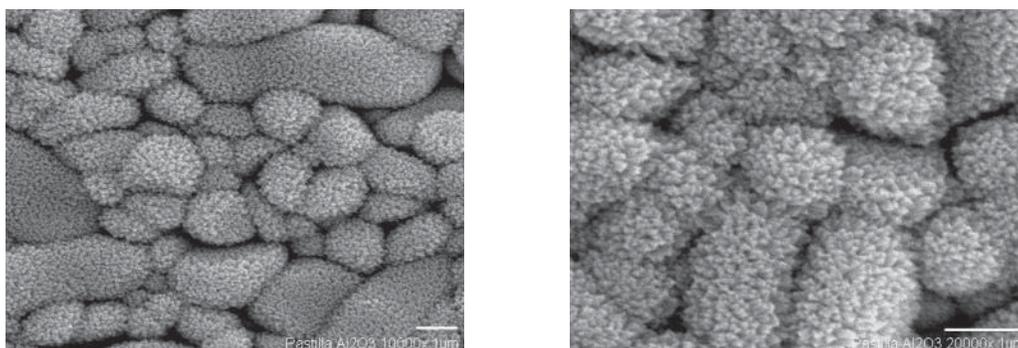


Figura 4.5 Micrografías de MEB de muestras sinterizadas a 1500°C.

Los sinterizados de alúmina se sometieron a la prueba de *Arquímedes* para conocer la porosidad promedio, esto en base a la norma ASTM C20-00, dicha prueba consiste en una serie de tomas de peso en seco, húmedo y suspendido de las muestras, para después mediante una serie de formulas (Apéndice 1) obtener los datos procesados.

La porosidad promedio de las pastillas de alúmina fue de 3.43%, lo cual indica que se obtuvieron compactos de 96.67% de densificación, en la tabla 4.1 se presentan los datos obtenidos de los pesos de las pastillas, de los cuales se obtuvo dicho dato.

Tabla 4.1 Datos obtenidos del método de Arquímedes a pastillas de alúmina.

NORMA ASTM C20-00			
P. seco	P. suspendido	P. húmedo	Porosidad(%)
0.3264	0.2432	0.3287	2.69
0.3366	0.2501	0.3393	3.02
0.3829	0.2874	0.3863	3.43
0.3503	0.2622	0.3538	3.82
0.315	0.2333	0.3186	4.22

Por otro lado, las muestras se sometieron a un análisis tridimensional, con el fin de conocer la rugosidad promedio de las muestras a unir, esto empleando microscopia de fuerzas atómicas, mostrando el barrido obtenido para la alúmina y titanio, donde sus rugosidades promedio en áreas de $10 \times 10 \mu\text{m}$ para el titanio de 54.6 nm y para la alúmina en áreas de $2.5 \times 2.5 \text{ nm}$ fue de 42.6 nm , figura 4.6.

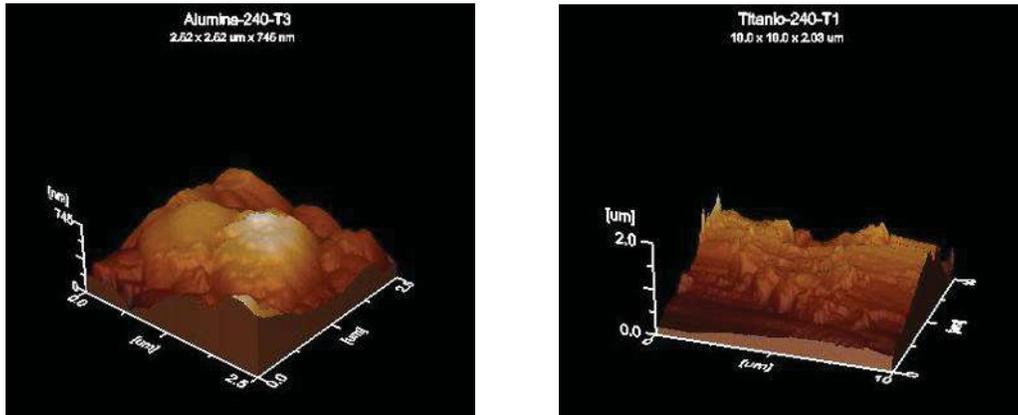


Figura 4.6 Superficie de rugosidad tomada por microscopia de fuerza atómica.

4.2 Resultados experimentales de la unión del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$.

Una vez realizada la caracterización de los materiales y conociendo de manera general la morfología y rugosidad de la superficie de contacto en las mismas, se procedió a realizar los experimentos de unión a diferentes condiciones bajo una atmósfera inerte de argón, utilizando diferentes temperaturas y tiempos de unión, cabe mencionar el uso de ensambles tipo sándwich del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$.

Los tiempos comprendidos por este estudio varían desde los 5 minutos hasta los 45 minutos, ya que la calidad de la unión depende de la interdifusión de los elementos que componen a los materiales, donde la difusión es un proceso dependiente del tiempo y la temperatura. Con lo anterior, se trata de encontrar el periodo de unión óptimo donde los valores de resistencia sean elevados, ya que si se toman tiempos demasiados largos, se afectarían no solo el costo del proceso sino también el crecimiento de la interfase de unión, lo cual afecta directamente la resistencia de la misma.

Por otro lado, un espesor excesivo fragilizará al material unido, otorgando un efecto negativo sobre sus propiedades mecánicas, debido a que hay una mayor probabilidad de formar compuestos intermetálicos de carácter frágil, además de crear puntos de

imperfección como pueden ser grietas, poros o centros de acumulación de esfuerzos residuales de origen térmico⁽⁸¹⁾.

Los tiempos fijados en el presente trabajo de investigación fueron: 5, 10, 15, 20, 35 y 45 minutos para el sistema ya mencionado. Recordemos que el estudio se refiere al comportamiento de la interfase de unión entre la aleación [Cu_{70%}peso-Zn_{30%}peso] utilizada como material de relleno y los materiales utilizados como base (alúmina y titanio), y al estudio de las propiedades y características de la interfase formada por dichos materiales, por lo que para cada muestra se tiene, en términos generales, el estudio de una interfase.

Se llevaron a cabo pruebas de unión para el sistema en cuestión en las diferentes condiciones de tiempo y temperatura mostrados en la tabla 4.2 en la que se presenta un resumen de los resultados obtenidos para las diferentes condiciones utilizadas.

Tabla 4.2 Resultados experimentales de los ensambles de unión.

No. De experimentos	Temperatura (°C)	Tiempo (min.)	Unión		
			Si	No	P. U.
2	970	5		X	
2	970	10			X
2	970	15	X		
2	970	20	X		
2	970	35	X		
2	970	45			X
2	1000	10			X
2	1000	15	X		
2	1000	20	X		
2	1000	30	X		

P.U.: parcialmente unida.

Como se puede observar al variar el tiempo se nota una variación en las muestras ensayadas en cuanto al éxito de la misma.

4.3 Análisis Termodinámico.

La unión, entonces está compuesta por una sola interfase entre la alúmina, la aleación y el titanio. De esta manera el análisis se llevará a cabo en dos partes importantes, primeramente las reacciones probablemente ocurridas entre la aleación Cu-Zn y el titanio y por otro lado las ocurridas entre esta misma aleación y la alúmina.

Schuster y col. ⁽⁸²⁾, reportan que el contenido de zinc tiene un pequeño efecto sobre la solubilidad de titanio en aleaciones base cobre conteniendo arriba de 10% en peso de zinc, de acuerdo con el diagrama binario Ti-Zn se observa que con el porcentaje contenido de zinc (30% en peso) en la aleación podemos tener la fase Ti_2Zn en solución sólida con el titanio en su fase α .

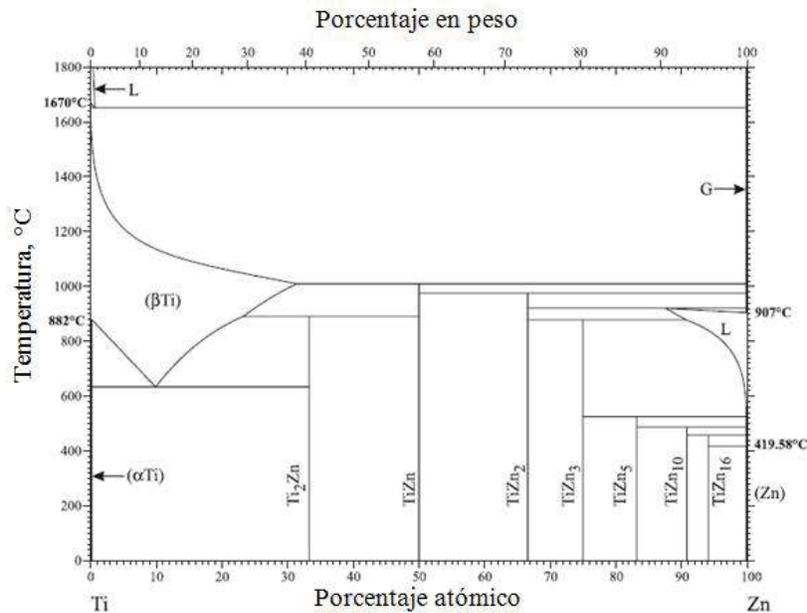


Figura 4.7 Diagrama de equilibrio Ti-Zn ⁽⁸³⁾.

En el diagrama de equilibrio Ti-Cu, figura 4.8, se muestra una depresión del punto de fusión de ambos elementos, de modo que el líquido tiene un mínimo cerca del centro del diagrama. En el rango de composición de 50 a 67 at% Cu existen una serie de compuestos relacionados estructuralmente. De igual manera existen compuestos ricos en titanio y en cobre y compuestos de $CuTi_2$ y Cu_2Ti ⁽⁸⁴⁾.

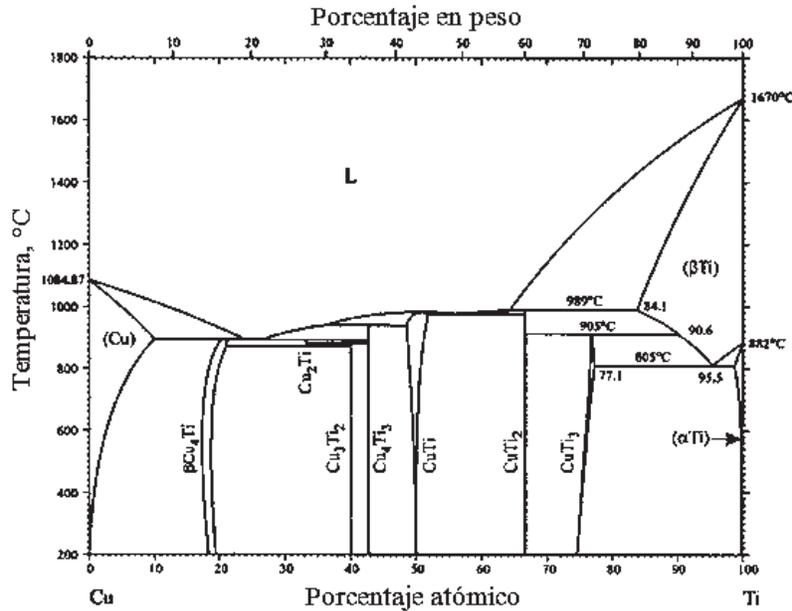


Figura 4.8 Diagrama de equilibrio Ti-Cu⁽⁸⁴⁾.

Las fases en equilibrio del sistema Ti-Cu son:

1. Soluciones sólidas en la forma estable del Ti (HCP ó α Ti) debajo de 882°C y BCC (β Ti) la forma estable entre el punto de fusión y los 882°C; y FCC del Cu. La máxima solubilidad de Cu en (α Ti) y (β Ti) son de 1.6 y 13.5 at% a 790 y 1005°C respectivamente; y la máxima solubilidad de Ti en Cu es 8 at% a 885°C.
2. TiCu la cual tiene un rango de homogeneidad de 48 a 52 at% Cu a 985°C.
3. Los compuestos estequiométricos Cu_4Ti_2 , Cu_3Ti_2 y CuTi_2 con estructuras cristalinas relacionadas entre sí⁽⁸⁴⁾.

La segunda parte a analizar es la formada entre la alúmina y la aleación, como ya se dijo anteriormente el Zinc a la temperatura de trabajo se evapora por lo que el análisis se enfoca en las reacciones químicas entre la alúmina y el cobre.

De acuerdo con *P. Kritsalis y col.*⁽⁸⁵⁾, la interacción química entre la alúmina, cobre y titanio da lugar a una disolución de la alúmina:



Donde termodinámicamente al tener estos elementos en contacto es más factible que el oxígeno de la disolución reaccione con el titanio, antes que con el cobre, formando precipitados de óxido de titanio, esto bajo la siguiente reacción:



En cuanto al cobre y de acuerdo al diagrama Cu-Al con 70 a 100%wt de cobre, figura 4.9, existen aleaciones ricas en cobre debido a la lentitud de la reacción eutéctica $\beta \rightarrow (Cu) + \gamma_1$, la fase β puede ser retenida como metaestable⁽⁸⁴⁾.

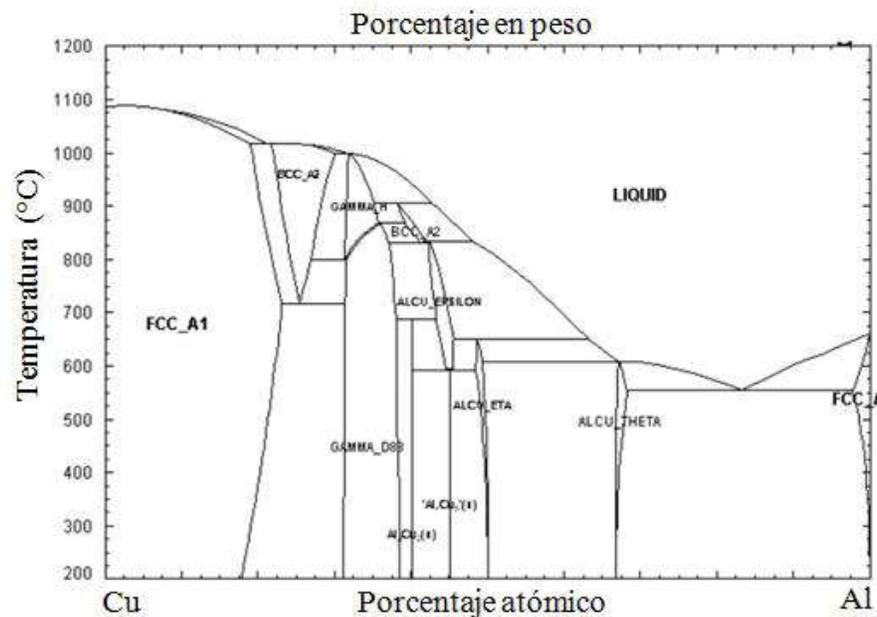


Figura 4.9 Diagrama de fase Cu-Al⁽⁸⁴⁾.

Por lo tanto, la termodinámica nos indica que es viable la unión de todos estos materiales implicados, sin esperar de manera precisa la formación de fases perjudiciales que afecten el desempeño final de la unión.

Sin embargo, hay que esperar a realizar la caracterización necesaria de las interfases de unión para poder aseverar su comportamiento durante el proceso.

4.4 Caracterización de las interfases de unión.

Una vez que se obtuvieron los ensambles utilizando los diferentes parámetros de unión, estos se montaron en resina con el fin de un fácil manejo y reducir daños durante la aplicación de las distintas técnicas de caracterización.

El orden de las muestras fue del tipo sándwich $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn}/\text{Ti}$ tal como se muestra en la figura 4.10. Un análisis interfacial en forma transversal permitió observar que la unión se llevó a cabo por la formación de una interfase debida a la difusión de los elementos que componen a cada uno de los materiales entre sí.

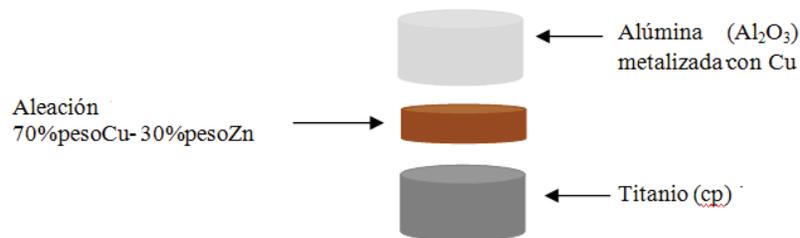


Figura 4.10 Esquema del acomodo de unión metal/cerámico.

Los análisis semicuantitativos se llevaron a cabo para establecer un seguimiento de las interacciones y conocer más que nada, el comportamiento de los materiales en la zona de unión en función con los parámetros experimentales utilizados.

4.4.1 Unión del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn}/\text{Ti}$.

Recordemos que en la técnica por soldadura fuerte, las interacciones entre los materiales a unirse se dan de forma más rápida que en otras técnicas de unión como en difusión en estado sólido ⁽⁸⁶⁾, debido a que en este último la interacción es más lenta y se necesitan temperaturas mucho muy elevadas por tiempos prolongados.

En resumen, esta técnica generalmente utiliza materiales reactivos que tienden a activarse térmicamente de manera fácil lo que provoca la formación de nuevas fases aún con tiempos cortos y temperaturas bajas; aunque esto último es conveniente para la producción de este tipo de uniones la desventaja se llega cuando los productos generados por esta interacciones son generalmente perjudiciales para las propiedades mecánicas de las interfases, ya que se encuentran constituidos de compuestos intermetálicos de carácter frágil ⁽⁵⁹⁾.

La figura 4.11 muestra el arreglo de los componentes de la unión, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn}/\text{Ti}$ a 970°C por 5 minutos donde se puede observar que el tiempo no fue el suficiente para que los materiales interaccionaran y así poder lograr la unión.

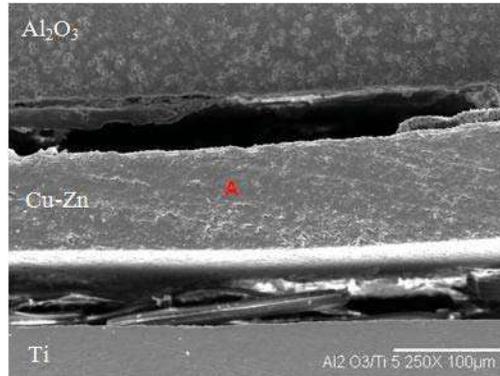


Figura 4.11 Sección transversal de la unión de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn}/\text{Ti}$ a 970°C por 5 minutos a 250x (escala $100\mu\text{m}$).

Al no obtener un resultado satisfactorio con un tiempo corto, las siguientes muestras se sometieron a tiempos más largos, esto con el fin de conocer a mayor detalle la interacción entre estos materiales.

La figura 4.12 muestra una secuencia del mismo ensamble a 970°C por 10 minutos a 700x, donde se puede apreciar como la interacción va en aumento gracias al incremento del tiempo, pero aún con dicho aumento este no es el suficiente ya que existen secciones de la muestra sin unir.

La presencia de zonas sin unir se atribuye a que el tiempo de permanencia durante el proceso es demasiado corto, lo que ocasiona que la interdifusión de los componentes no se realice, por lo que el fenómeno de transferencia de masa no es suficiente para llevarse a cabo, aun cuando la aleación está 20°C por encima de su punto de fusión esto no es suficiente para lograr la unión.

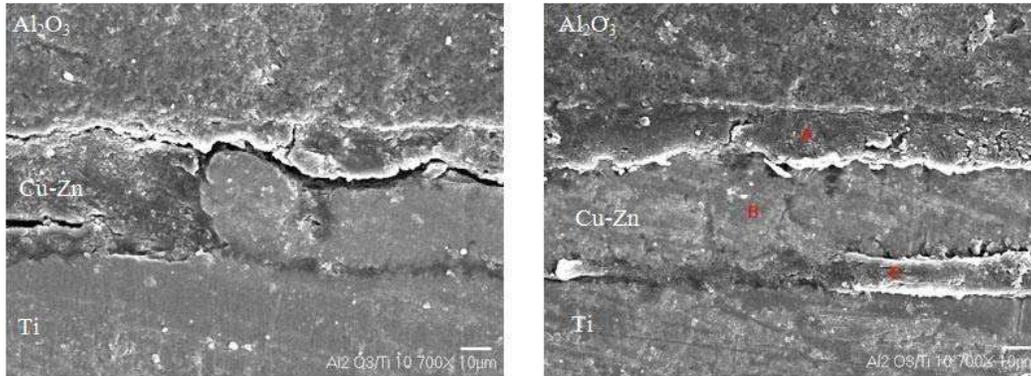


Figura 4.12 Secuencia de la sección transversal de la unión de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn}/\text{Ti}$ a 970°C por 10 minutos a 700x (escala $10\mu\text{m}$).

Cuando el tiempo de permanencia aumenta se puede notar que la interacción de los elementos lo hace de la misma manera logrando así una unión más homogénea, dejando de lado las islas y los poros, donde una de las razones por las cuales se presentan estos problemas son la falta de tiempo.

Lo anterior se puede apreciar en la figura 4.13, la cual sigue siendo el mismo ensamble solo modificando el tiempo de permanencia el cual fue de 15 minutos.



Figura 4.13 Sección transversal de la unión de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn}/\text{Ti}$ a 970°C por 15 minutos a 700x (escala $10\mu\text{m}$).

Un mapeo, figura 4.14, realizado a la misma sección transversal nos revela como el titanio comienza a difundir hacia la interfase, lo cual indica la posible formación de compuestos habiendo reacción entre el titanio y el cobre; un elemento importante y bien distribuido en el ensamble es el oxígeno el cual puede provenir de dos fuentes, la primera podría ser el proveniente del argón utilizado como atmósfera inerte ya que es de pureza comercial el cual llega a tener 20 partes por millón de este elemento, la otra fuente probable es la disolución de la alúmina.

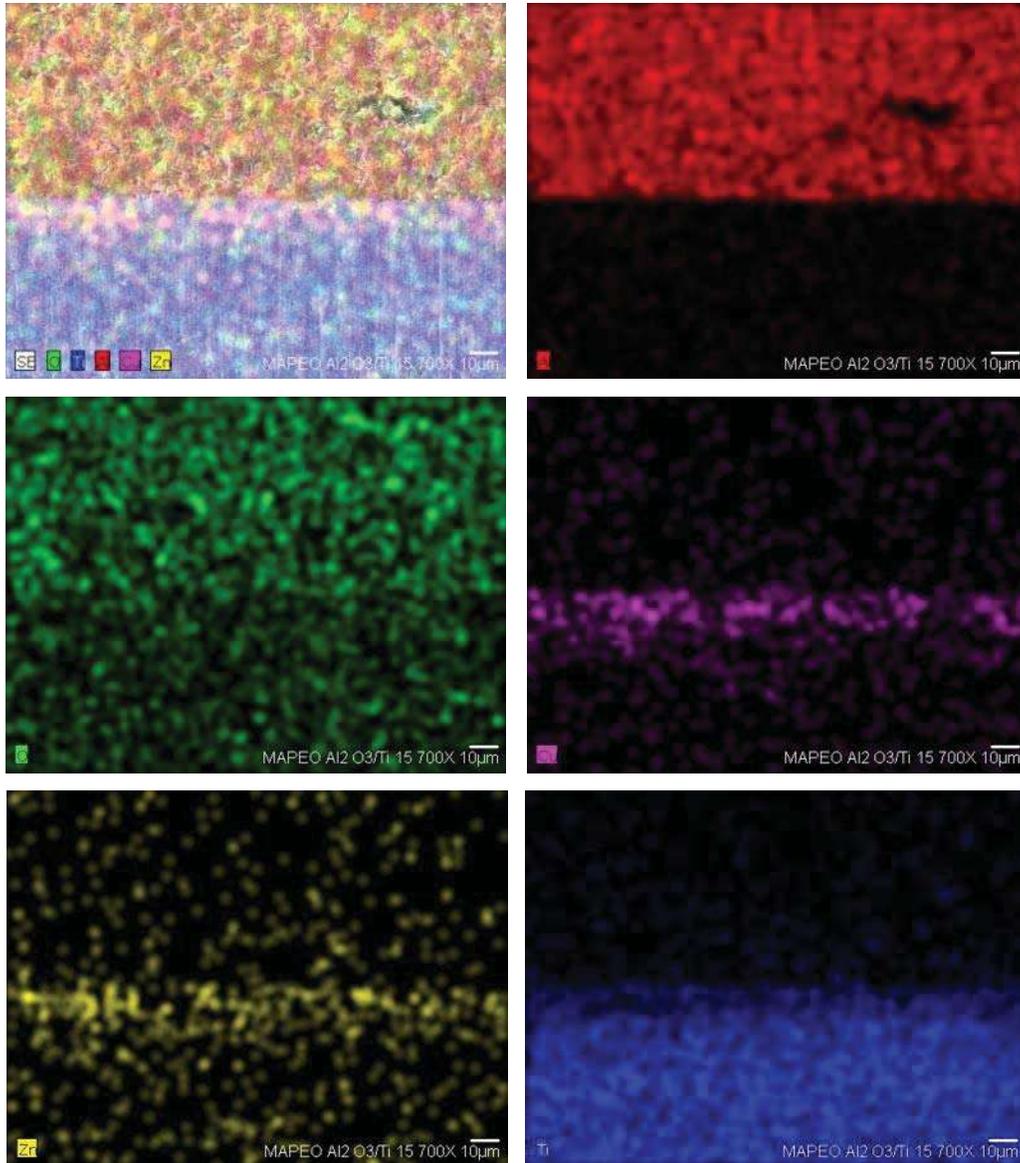


Figura 4.14 Mapeo de sección transversal de la unión de $Al_2O_3/Cu-Zn/Ti$ a $970^\circ C$ por 15 minutos.

De acuerdo con *D. Travesa y col*⁽⁸⁷⁾., a temperaturas de $900^\circ C$ por tiempos prolongados existe esta disolución de la alúmina en presencia de titanio dando lugar a la formación de intermetálicos, de acuerdo a la siguiente reacción:



Loehman⁽⁸⁸⁾, indica que la energía libre de esta reacción está entre -490 a -507 kcal/mol en un rango de temperatura de 700 a $1000^\circ C$, donde dicha energía balancea a la energía libre

de disolución del cerámico la cual está entre -304 a -327 kcal/mol en el mismo rango de temperatura.

La figura 4.15 muestra el ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn}/\text{Ti}$ a 970°C a 20 minutos y la figura 4.14 muestra un mapeo donde se observa como la cantidad de zinc va disminuyendo lo cual indica la evaporación del mismo gracias a la temperatura y al tiempo de permanencia en el horno.

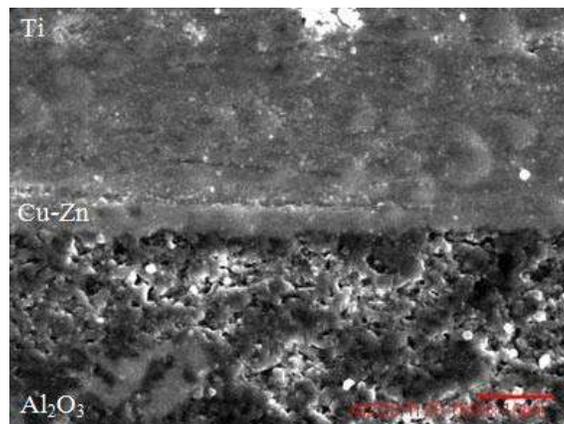
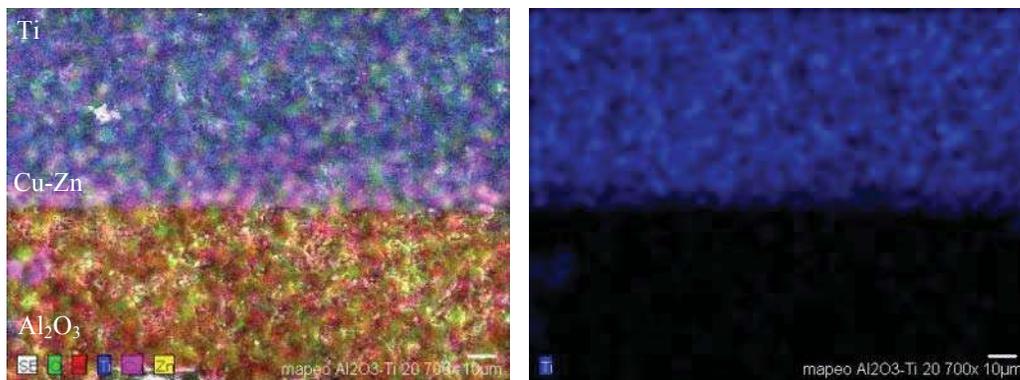


Figura 4.15 Sección transversal de el ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn}/\text{Ti}$ a 970°C a 20 minutos a 1500x (escala $10\mu\text{m}$).

Como se mencionó anteriormente el punto de ebullición del zinc es de 907°C , esto indica que a la temperatura a la cual son ensayadas las muestras, el zinc comienza a hacerse vapor ya que se está aproximadamente 70°C por encima de ese punto, y por otro lado, el tiempo es factor a favor el cual ayuda a activar esta descomposición, un mapeo a la misma sección nos corrobora la difusión de los elementos en cuestión, figura 4.16.



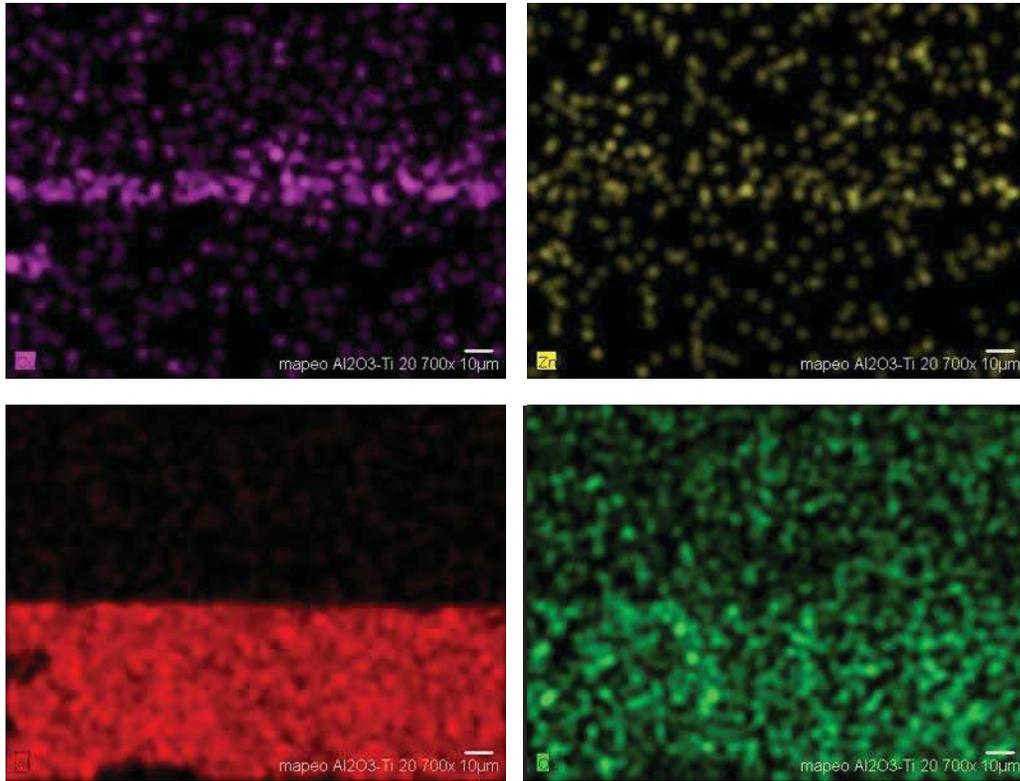


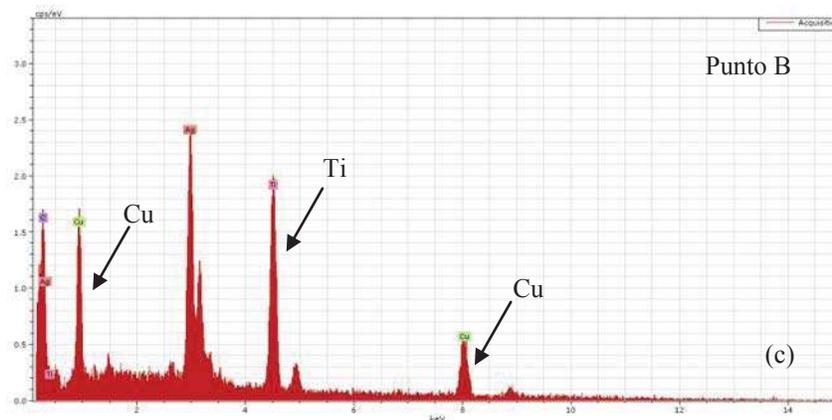
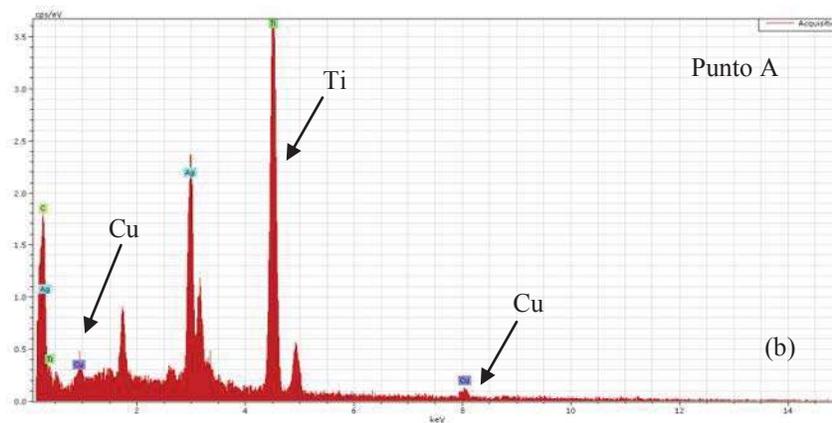
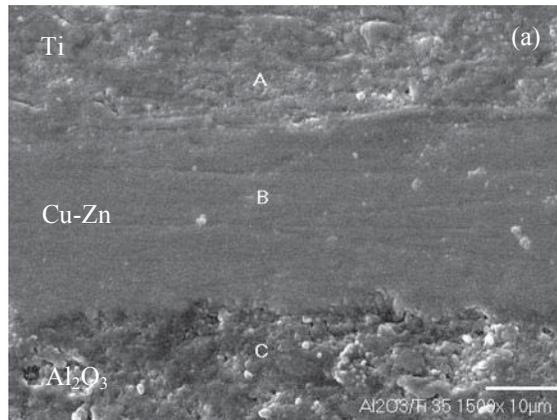
Figura 4.16 Mapeo de transversal de el ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn}/\text{Ti}$ a 970°C a 20 minutos a 700x (escala $10\mu\text{m}$).

De manera similar a tiempo de 35 minutos, figura 4.17, se sigue observando la disminución de zinc, al mismo tiempo el titanio avanza de manera significativa hacia la interfase aumentando su presencia en la misma, comparando con la figura anterior; y así de acuerdo con los espectros, figura 4.18 (a, b, c y d), tomados se puede apreciar de manera clara la presencia de elementos en cada zona.



Figura 4.17 Sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn}/\text{Ti}$ a 970°C a 35 minutos a 1500x (escala $10\mu\text{m}$).

Aún cuando el tiempo fue largo la aleación pareciera intacta, ya que para uniones de 1000°C se distingue de manera más concina la interacción entre los elementos pero esto se discutirá más adelante, lo cual se atribuye a falta de temperatura porque aún cuando estamos en el punto de fusión de la aleación esta pareciera no volverse en su totalidad líquida, sin embargo, la interacción no deja de existir.



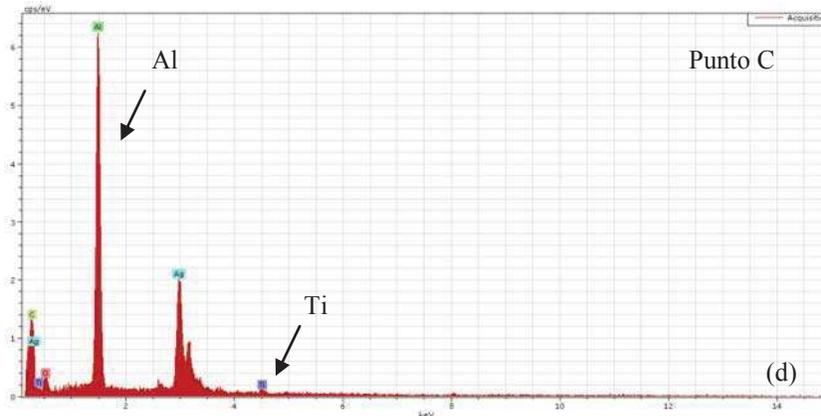


Figura 4.18 Sección transversal de de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn}/\text{Ti}$ a 970°C a 35 minutos, (a) imagen de los puntos tomados para el espectro, (b) espectro del titanio, (c) espectro zona de reacción y (d) espectro de la alúmina; a 1500x (escala $10\mu\text{m}$).

Es importante recordar que la presencia de plata en el espectro es debido al metalizado previo que se les aplico a las secciones para su posible observación en el MEB.

El tiempo más largo que se utilizó en los experimentos fue de 45 minutos, figura 4.19, para así observar el crecimiento de la interfase y detección de compuestos e intermetálicos a los diferentes tiempos, aunque muchos autores reportan presencia de intermetálicos, en una cantidad suficiente para poder ser detectados, a tiempos de hasta 120 minutos pero solo para uniones en fase sólida ⁽⁸⁹⁾.

En tiempo de 45 minutos las uniones fueron parcialmente unidas, es decir existieron zonas que durante el enfriamiento se desprendieron, lo cual se genera por los esfuerzos internos donde estos a su vez son generados por la diferencia de coeficientes de expansión térmica existentes entre los materiales ⁽⁵⁹⁾.

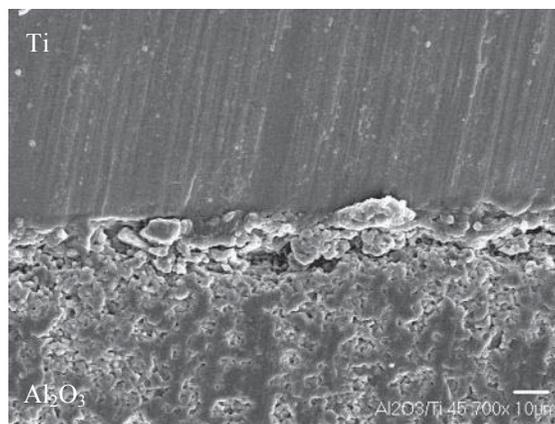


Figura 4.19 Sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn}/\text{Ti}$ a 970°C a 45 minutos a 700x (escala $10\mu\text{m}$).

Como se puede apreciar en la imagen anterior existe una distorsión e impurezas sobre la zona de reacción, lo cual no fue impedimento para lograr hacer un mapeo y darnos cuenta que la cantidad de zinc es prácticamente indetectable, figura 4.20.

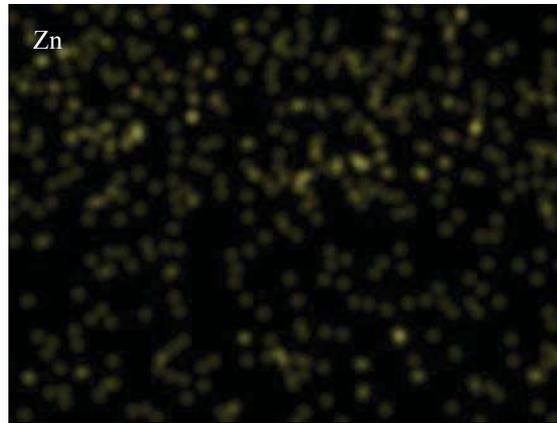


Figura 4.20 Patrón de mapeo de Zn de la Sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn}/\text{Ti}$ a 970°C a 45 minutos a 700x (escala $10\mu\text{m}$).

Con los resultados anteriores se observó que con el aumento del tiempo la difusión de los elementos también se incrementa de manera significativa, no obstante a esto y para obtener mejores resultados los siguientes experimentos que se llevaron a cabo fueron aumentando la temperatura de trabajo del sistema.

El incremento de la temperatura no asegura que a tiempos cortos se logra la unión inmediata, como podemos apreciar en la figura 4.21, la cual fue una unión hecha a 1000°C por 10 minutos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn}/\text{Ti}$.

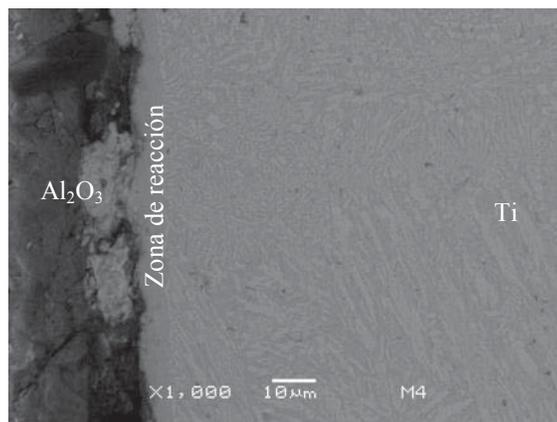


Figura 4.21 Sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn}/\text{Ti}$ a 1000°C a 10 minutos a 1000x (escala $10\mu\text{m}$).

En la figura anterior se puede apreciar con mayor claridad la difusión existente entre los elementos, en estas uniones se llega a observar como la aleación de cobre-zinc reacciona en su totalidad con el titanio dejando a este en contacto cercano con la alúmina.

Los espectros obtenidos revelan la cantidad, en porciento en peso, de cada elemento que constituyen a los materiales de inicio, figura 4.22.

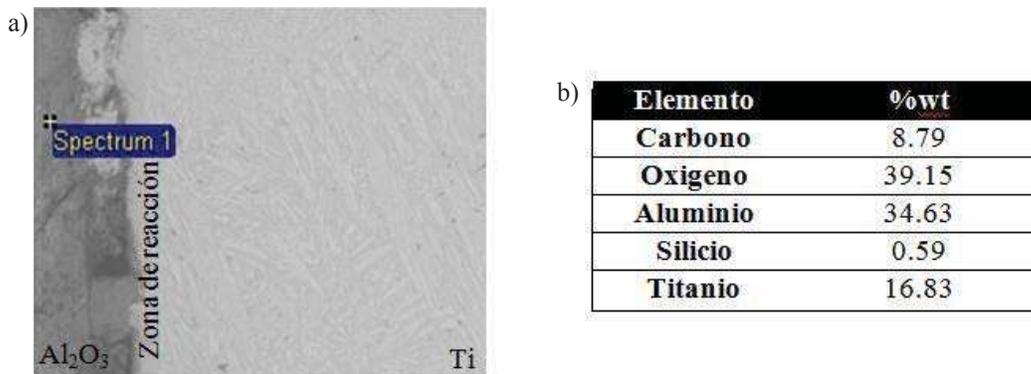


Figura 4.22 (a) Espectro y (b) tabla de porcentajes, en peso de la sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 10 minutos a $1000\times$ (escala $10\mu\text{m}$).

Cabe destacar que la presencia de elementos como el silicio y el carbono son parte de la preparación metalográfica de las muestras, teniendo la alúmina cierta rugosidad en la superficie estos elementos se quedan en dicha superficie, así al realizar el análisis en la sección señalada pudo haber partes de la alúmina con cantidad suficiente de estos elementos como para poder ser detectados por el equipo.

En la figura 4.23 se tomó un espectro de la zona más oscura de la muestra justo entre la alúmina y las zonas blancas, donde se comprueba que la mayor cantidad de éste elemento presente es el titanio.

De acuerdo con la termodinámica, teniendo presencia de oxígeno, titanio y cobre indica que el titanio tiende a la formación óxidos con mayor facilidad y rapidez que con el cobre. En este caso al tener alúmina y titanio en cercanía, este último reduce al cerámico.

I.I. Meltelkin y col. ⁽⁹⁰⁾, analizaron la interacción entre alúmina y titanio puro; establecieron que las soluciones sólidas de oxígeno y aluminio en titanio se forman en un rango de temperatura de $750\text{-}1600^\circ\text{C}$, también afirman la presencia de intermetálicos de TiAl a temperaturas de 1150°C en las cercanías del cerámico. Y mediante estudios de difracción

de rayos-X confirman que no hay presencia de óxidos de titanio en las muestras. Cabe señalar aquí, el grado de oxidación del titanio puro es menor que el titanio en solución.

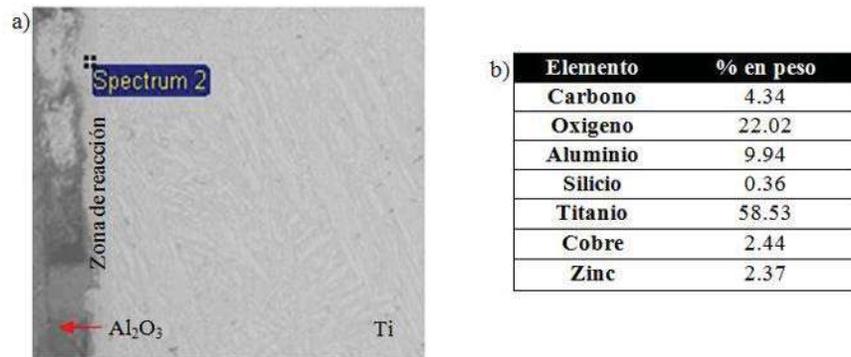


Figura 4.23 (a) Espectro y (b) tabla de porcentajes en peso, tomado en la parte media de la sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 10 minutos a $1000\times$ (escala $10\mu\text{m}$).

El último espectro, figura 4.24, tomado a esta unión fue en la zona clara de la muestra, la cual es apreciable a simple vista; conforme a los datos obtenidos por *V.S. Zhuravlev y col.*⁽⁹¹⁾, las soluciones diluidas de titanio en cobre en presencia de alúmina forman monóxidos de titanio (TiO) y cuando la concentración de titanio en el material fundido se eleva de 10-15at% la zona intermedia se convierte en un color más claro, es decir, la concentración de oxígeno disminuye.

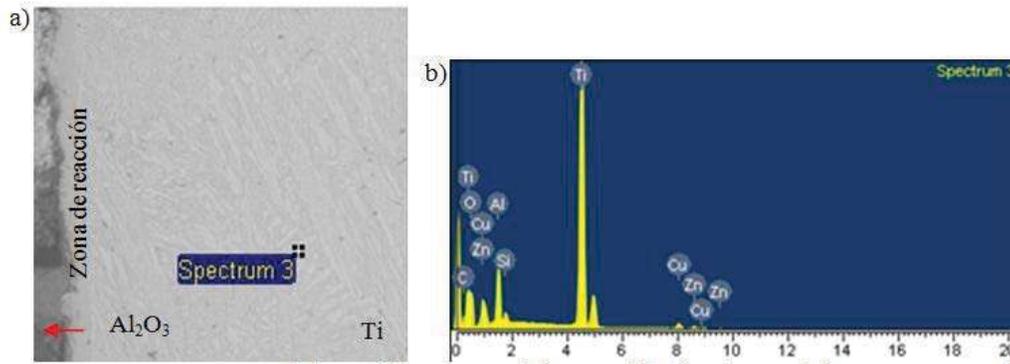


Figura 4.24 (a) Imagen y (b) espectro de la sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 10 minutos a $1000\times$ (escala $10\mu\text{m}$).

Por lo anterior, se puede presumir que las zonas claras son compuestos de titanio y cobre principalmente pero sin dejar de lado la existencia de óxidos de titanio. Para los siguientes experimentos al igual que en los realizados a 970°C la única condición que se varió fue el tiempo.

Conforme se aumento el tiempo, en esta parte de los experimentos, también se notó una disminución en cantidad de zinc, así en la figura 4.25 la cual es una muestra con un tiempo de permanencia de 15 minutos se puede apreciar que la línea de de unión entre los materiales es continua y libre de defectos, esto a bajos aumentos, pero cuando se analiza con mayor detalle se observan pequeños huecos sobre la misma línea.

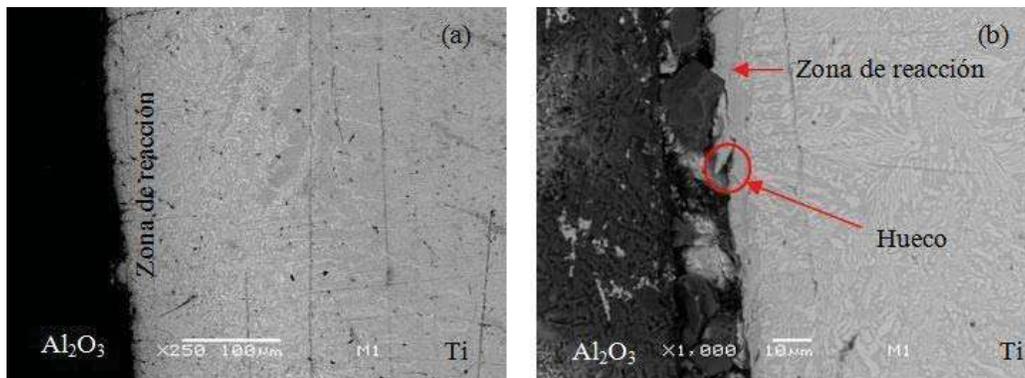


Figura 4.25 Sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 15 minutos, (a) 250x (escala $100\mu\text{m}$) y (b) 1000x (escala $10\mu\text{m}$).

El espectro tomado a la zona de reacción confirma la presencia de todos los elementos presentes y de la disminución de zinc en la muestra, figura 4.26.

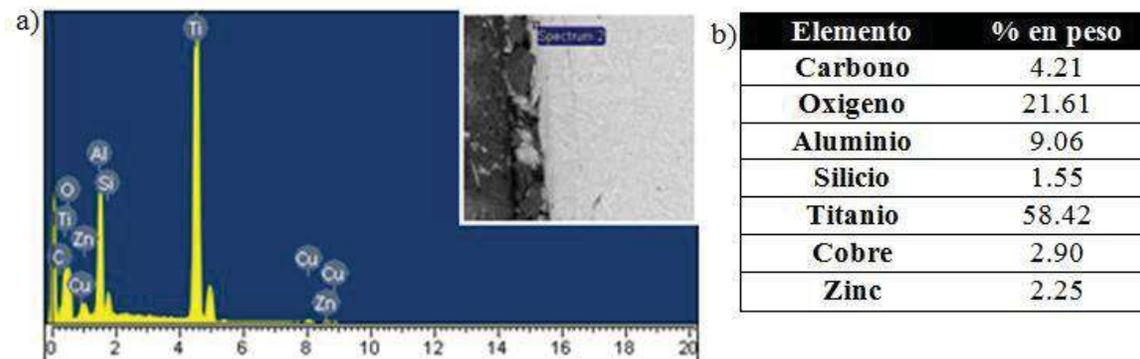


Figura 4.26 (a) Espectro y (b) tabla de porcentajes en peso, de la sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 15 minutos a 1000x (escala $10\mu\text{m}$).

Conforme el tiempo de permanencia va en aumento los defectos en la línea de unión van desapareciendo, cuando el tiempo de permanencia fue de 20 minutos, figura 4.27, se puede observar una línea homogénea, incluso a mayor detalle al incrementar los aumentos.

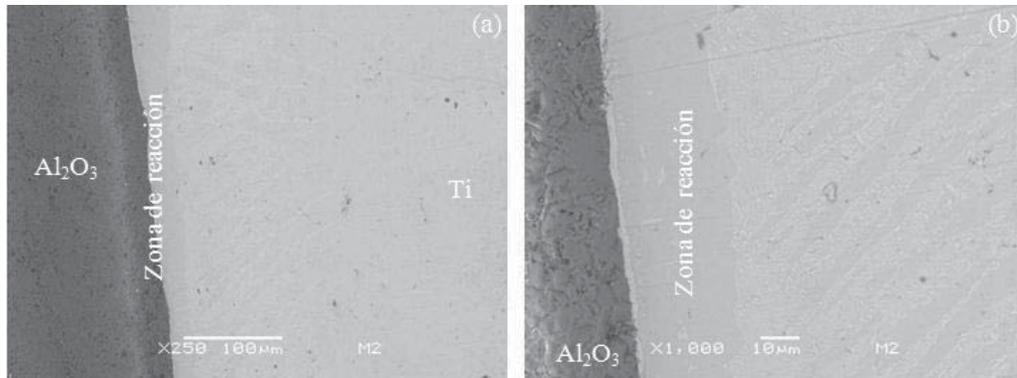


Figura 4.27 Sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 20 minutos (a) 250x (escala $100\mu\text{m}$) y (b) 1000x (escala $10\mu\text{m}$).

Los espectros, figura 4.28 y 4.29, tomados cerca de la alúmina y en la zona oscura de las muestras se sigue confirmando la disminución del zinc y como es que la aleación reacciona en su totalidad con el titanio dejando en contacto al titanio con la alúmina.

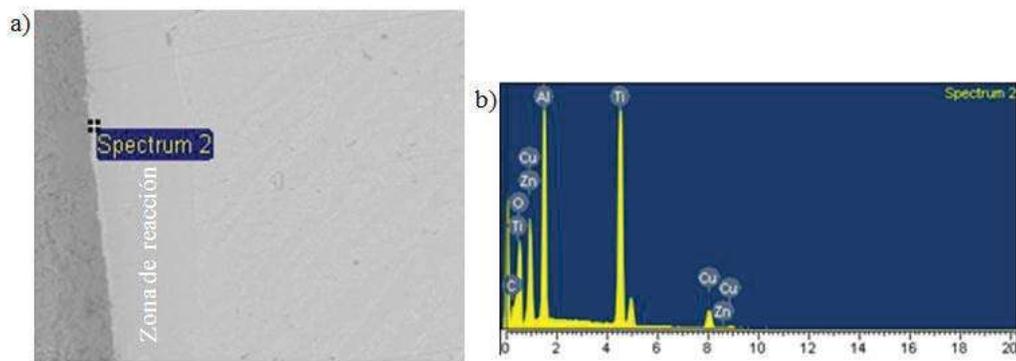


Figura 4.28 (a) Imagen y (b) espectro de la sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 20 minutos a 1000x (escala $10\mu\text{m}$).

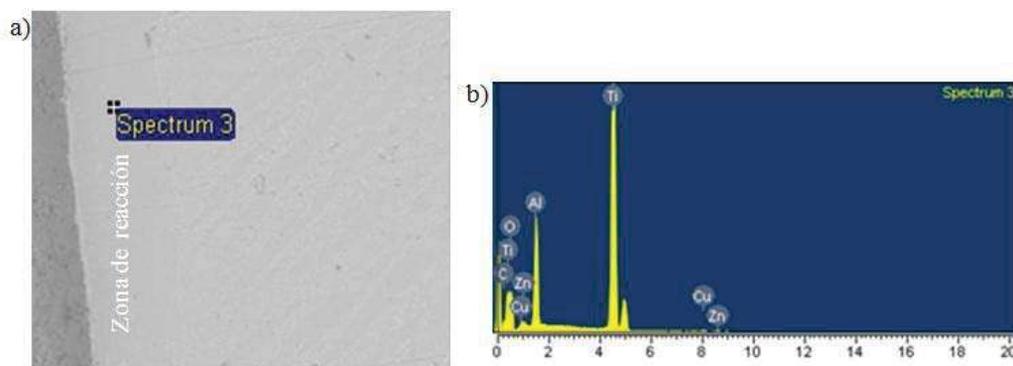


Figura 4.29 (a) Imagen y (b) espectro en la zona oscura de la sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 20 minutos a 1000x (escala $10\mu\text{m}$).

Para tiempo de 30 minutos la línea de unión es más homogénea y se ve reducida la zona de titanio que está en contacto con la alúmina y de acuerdo con el mapeo y espectro adquirido esta zona está compuesta por cobre, titanio y aluminio, figura 4.30, 4.31 y 4.32.

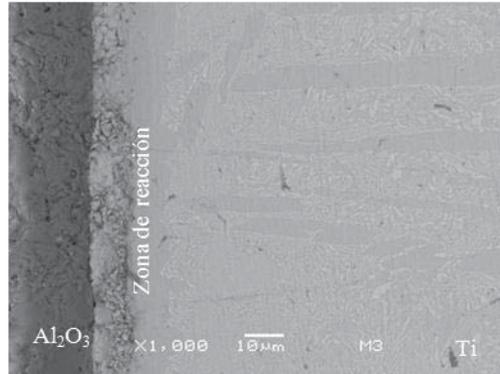


Figura 4.30 Sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 30 minutos a 1000x (escala $10\mu\text{m}$).

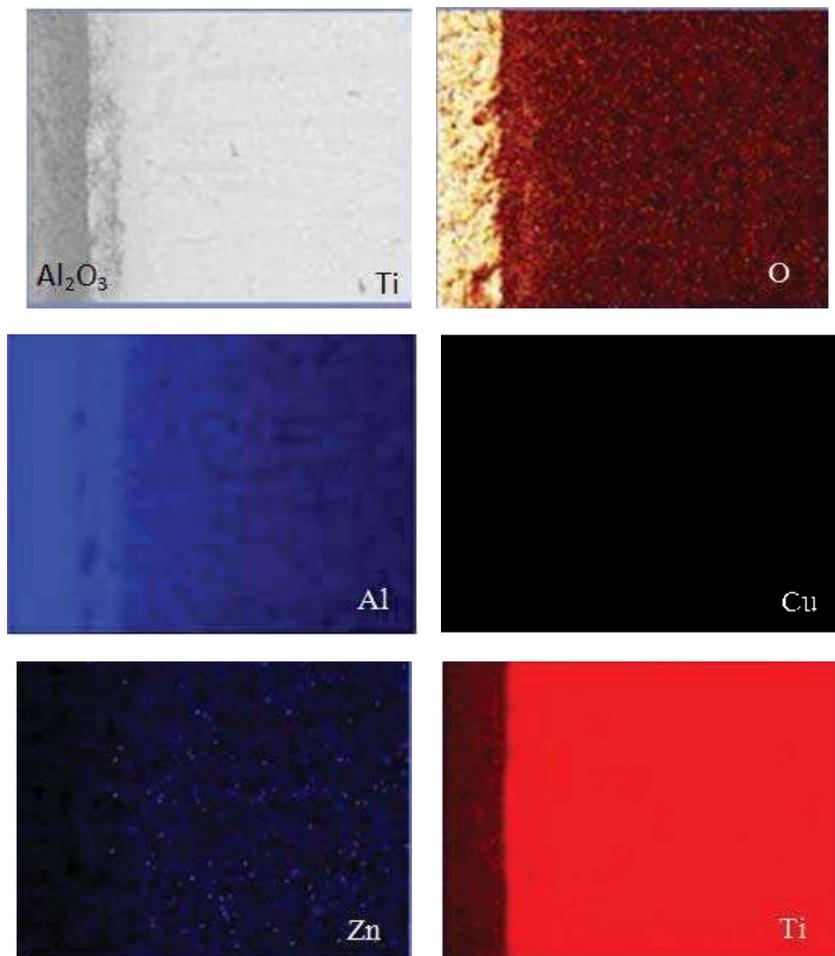


Figura 4.31 Mapeo de la sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 30 minutos a 1000x (escala $10\mu\text{m}$).

Como se puede apreciar en el mapeo, en la sección analizada, la distribución del oxígeno es homogénea, de igual forma el aluminio difunde hacia el titanio lo que corrobora la formación de compuestos base aluminio y titanio, eso sin dejar de lado el cobre y el oxígeno que están en cantidad necesaria para poder reaccionar con el titanio y así formar óxidos de titanio y compuestos de cobre.

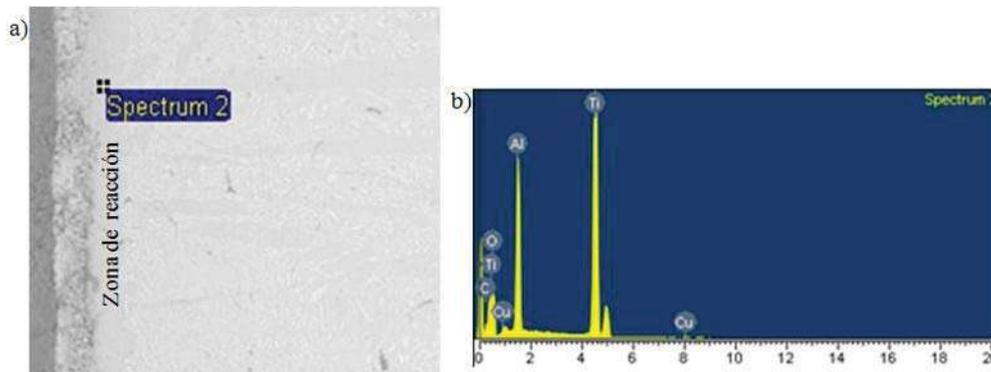


Figura 4.32 (a) Imagen y (b) espectro de la Sección transversal de ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 30 minutos a $1000\times$ (escala $10\mu\text{m}$).

Las reglas de *Hume-Rothery* ⁽⁴⁾ nos indican que el cumplimiento de las mismas llevará a tener soluciones sólidas y el no cumplimiento de cualquiera de ellas solo existirá solubilidad parcial, a continuación una comparación de cada elemento que constituye nuestro sistema conforma a las reglas antes mencionadas, tabla 4.3.

Primeramente las reglas consisten en:

1. Factor tamaño: los átomos deben tener una diferencia de radio atómico no mayor del 15% para minimizar la deformación de la red.
2. Estructura cristalina: los materiales deben tener la misma estructura cristalina; de lo contrario, se llegará a un punto en el que se presenta una transición de fase a otra con una estructura distinta.
3. Valencia: los iones deben tener la misma valencia; de no ser así; la diferencia de electrones de valencia impulsa la formación compuestos, no de soluciones.
4. Electronegatividad: los átomos deben tener más o menos la misma electronegatividad. La electronegatividad es la afinidad hacia los electrones. Si las

electronegatividades son apreciablemente distintas, se forman compuestos, como cuando los iones de cloro y sodio se combinan y forman cloruro de sodio ⁽⁴⁾.

Tabla 4.3 Reglas de Hume-Rothery de los elementos involucrados en el sistema.

Elemento	Factor tamaño (Å)	Estructura cristalina	Valencia	Electronegatividad
Aluminio	1.43	FCC	+3	1,5
Oxígeno	0.65	CS	-2	3,5
Cobre	1.28	FCC	+2	1,9
Zinc	1.38	HCP	+2	1,6
Titanio	1.47	HCP/BCC	+4	1,5

Tomando en consideración la información de la tabla 4.3 y haciendo un análisis de esta, se puede predecir la formación de soluciones sólidas totales o parciales entre los elementos presentes en esta investigación; es importante mencionar que la solubilidad de ciertos elementos entre sí depende del rango de composición que se quiera estudiar, un ejemplo de ello son las aleaciones cobre-zinc aún teniendo diferentes estructuras cristalinas, FCC y HCP respectivamente, en un rango de 47y 50 % en peso de zinc existe una fase diferente a las originales, fase BCC, la cual indica que no se trata de un compuesto sino de una solución sólida, así en tabla 4.4 se muestra la posible formación de soluciones sólidas ya sean totales o parciales.

Tabla 4.4 Soluciones sólidas totales o parciales de los elementos involucrados en la investigación.

Elementos	Soluciones sólidas.	
	Total	Parcial
Al-O		X
Al-Cu		X
Al-Zn		X
Al-Ti		X
Cu-O		X
Cu-Zn		X
Zn-O		X
Zn-Ti		X
Ti-O		X

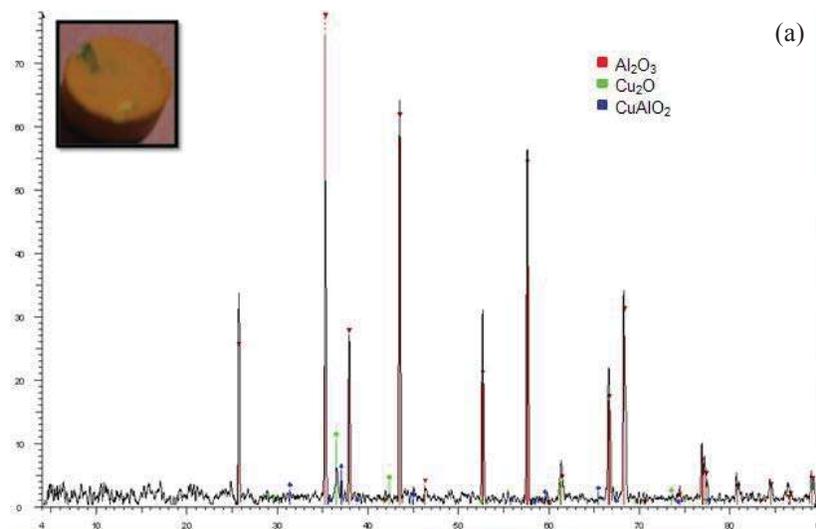
Teniendo en cuenta las reglas de *Hume-Rothery* y la información de la tabla anterior se puede apreciar que entre las diferentes combinaciones de los elementos que componen el sistema en estudio forman solo soluciones sólidas parciales, ya que no cumplen una o varias de las reglas, así tenemos que para el sistema Ti-Al se tienen soluciones sólidas cuando el contenido de aluminio en titanio es de entre 35 y 38 % en peso; para el caso del sistema Cu-Ti se pueden formar compuestos intermetálicos como $\beta\text{Cu}_4\text{Ti}$, Cu_3Ti_2 , CuTi y CuTi_2 entre otros.

Para obtener las probables fases formadas en el sistema se desprendieron las muestras y se analizaron por mitad, figura 4.33.



Figura 4.33 Muestras separadas del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ para difracción de rayos-X.

Los difractogramas de rayos-X obtenidos fueron de muestras de 1000°C , los cuales mostraron fases que indican que hubo disolución de la alúmina para así poder formar compuestos de cobre y aluminio, este tipo de compuestos se detectaron en muestras donde el tiempo de permanencia fue de 5 minutos, dicha fase fue CuAlO_2 , la cual se detectó tanto en la parte del titanio como de la alúmina, figura 4.34.



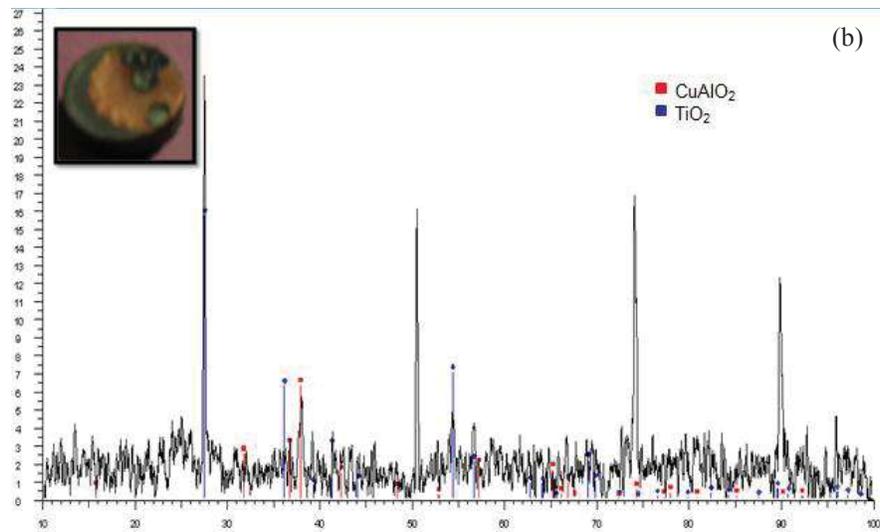


Figura 4.34 Difractogramas de rayos-X del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C por 5 minutos, (a) alúmina y (b) titanio.

El difractograma de rayos-X, figura 4.35, obtenidos a 20 minutos se encontró la fase AlTi , la cual de acuerdo con algunos autores es el resultado de la disolución de la alúmina, formando también óxidos de titanio.

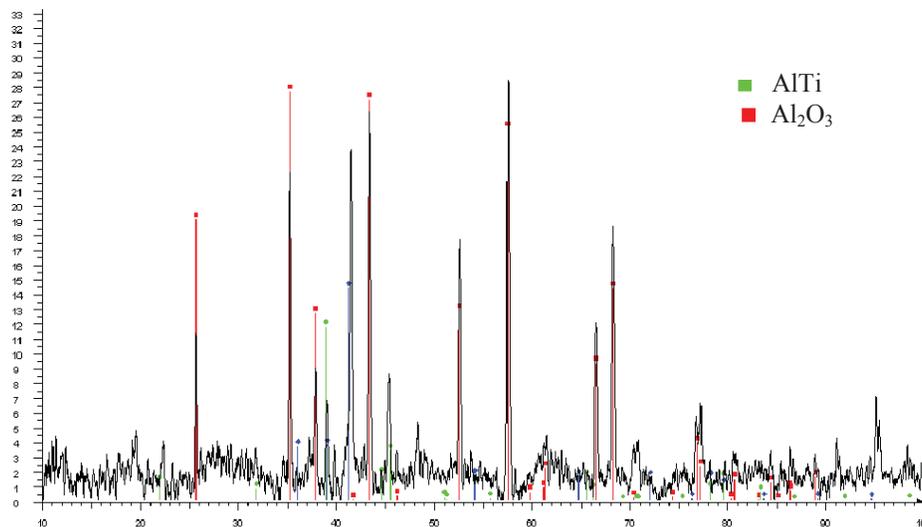


Figura 4.35 Difractograma de rayos-X del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C por 5 minutos.

Para muestras sometidas a 30 minutos la interacción y difusión fue lo suficiente para que al momento del desprendimiento la aleación quedara solamente del lado del titanio, detectando así de la parte de alúmina a ella misma, figura 4.36.

Por otro lado, al analizar la difracción de rayos-x en la parte del titanio se observó la fase de óxido de titanio y un óxido de aluminio cobre, pero cabe mencionar que a pesar del estudio realizado existen unos picos sin detectar ya que la base de datos del equipo no se pudieron encontrar, figura 4.37.

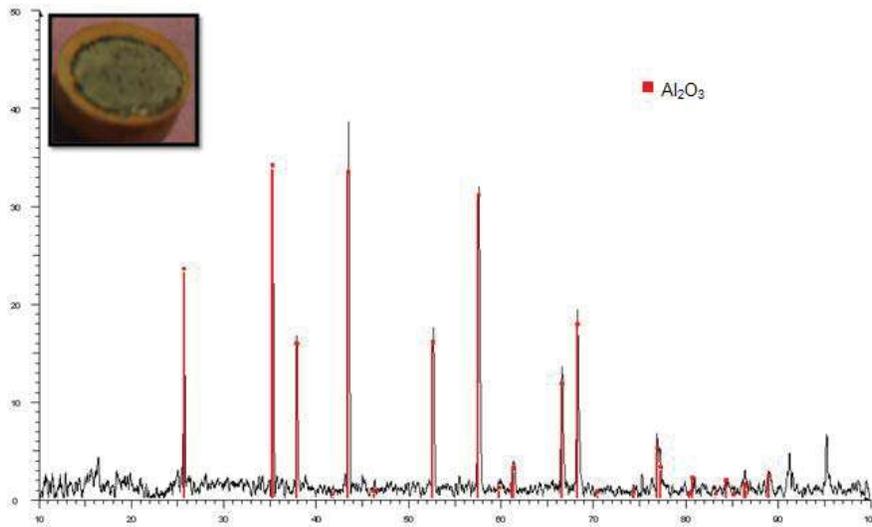


Figura 4.36 Difractograma de rayos-X tomados en la parte cerámica del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C por 30 minutos.

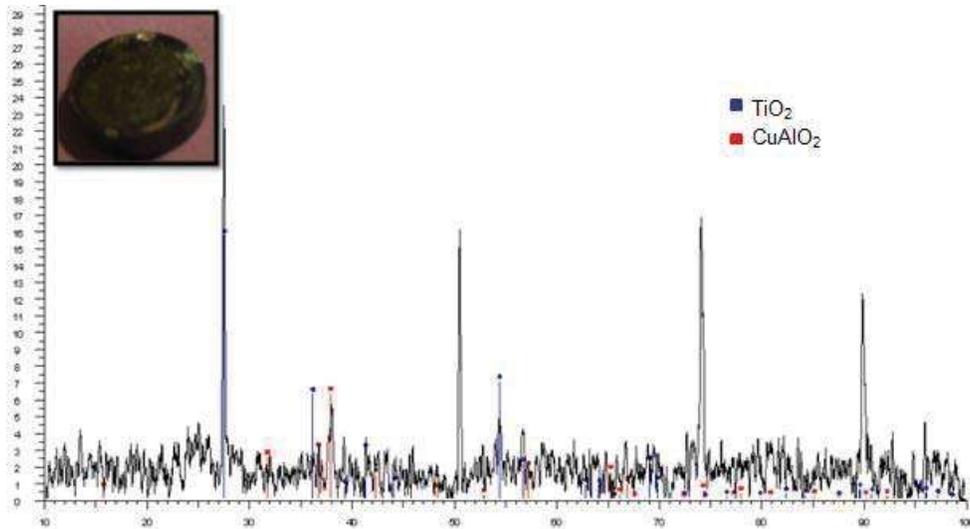


Figura 4.37 Difractograma de rayos-X tomados en la parte metálica del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C por 30 minutos.

De acuerdo con los análisis anteriores de MEB y la difracción de rayos-X se confirma la disolución de la alúmina y la interdifusión existente entre todos los elementos presentes en

el sistema analizado, así como la presencia de algunos compuestos tales como CuAlO_2 , AlTi y con la posible formación de intermetálicos de CuTi .

4.5 Evaluación de la dureza de las uniones.

La evaluación a la cual fueron sometidas las muestras fue a ensayos de microdureza, donde la preparación de las muestras para el ensayo de dureza fue la misma que para la observación metalográfica, es decir pulido espejo; las indentaciones se hicieron a lo largo de la sección transversal de cada una de las muestras, figura 4.38.

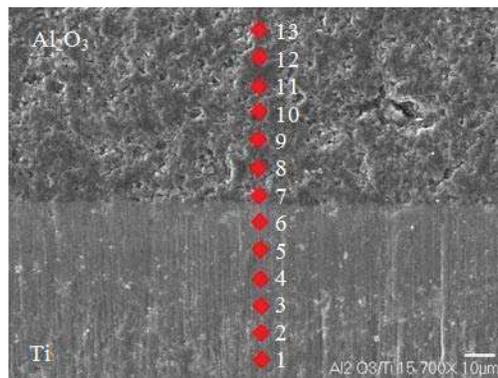


Figura 4.38 Representación gráfica de las indentaciones realizadas a las secciones transversales de los ensamblajes.

En la literatura donde el tema es relacionado con la unión de materiales por el método de soldadura fuerte y en especial cuando es una unión disímil, la problemática radica en la formación de intermetálicos que llegan a afectar de manera negativa en las propiedades mecánicas de los ensamblajes^{(11) (92) (93)}; estos autores evalúan sus muestras mediante ensayos al corte, flexión en dos y tres puntos y de tensión (esta última para cuando son uniones similares).

En este proyecto la evaluación de las muestras se llevó a cabo mediante ensayos de microdureza, esto con el fin de obtener datos que evaluaran la variación de la dureza a lo largo de la sección transversal cruzando la interfase y esperando tocar una zona donde se encontrara algún intermetálicos y así observar dicha variación.

En la figura 4.39 se muestra una gráfica del ensamblaje $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 970°C por 10 minutos, donde se observa que la dureza se mantiene constante por todo el metal y en la indentación 10 se aprecia un aumento en la dureza ya que es la parte cerámica pero muy

cerca de la interfase, por tal motivo el aumento no fue tan excesivo como cuando la indentación es más alejada de la interfase, esto puede ser debido a que probablemente la huella haya caído en un poro.

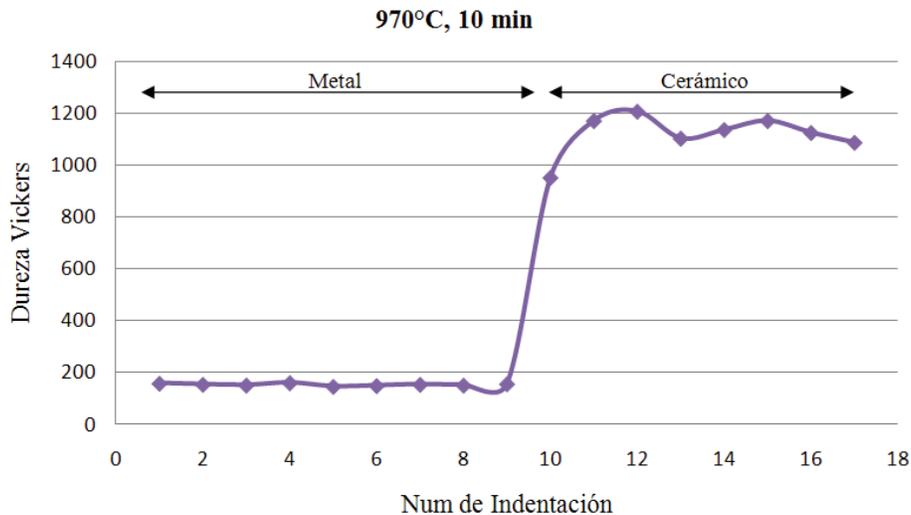


Figura 4.39 Gráfica de la dureza Vickers de la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 970°C por 10 min.

Cabe destacar que la dureza Vickers del titanio y de la alúmina está en el rango de 180-250 HV y 1500-1650 HV, respectivamente. Como se observa la dureza del titanio está por debajo del rango normal, encontrándose este entre 150 y 160 HV, teniendo el valor más bajo en la zona de reacción, lo cual se puede atribuir al hecho de que el titanio a temperatura ambiente su estructura cristalina es HCP, la cual es la estructura cristalina más compacta ⁽¹⁾ por lo cual llega a poseer mayor dureza; una vez que la temperatura aumenta por encima de los 882°C el cambio de estructura es a BCC la cual es una estructura con un volumen de celda de 60%, y teniendo cobre presente este estabiliza la fase β (BCC) del titanio, por lo tanto la dureza bajaría de una manera considerable.

De igual manera para muestras, figura 4.40, de 15 minutos en la indentación 7 se ve una disminución de hasta 40 pts., respecto al extremo de la unión; al tomar las mediciones en la parte cerámica, cerca de la interfase, se observa una disminución de la dureza de 370 HV en comparación con el extremo del cerámico la cual es de 1724 HV entre las indentaciones 8 a la 10, lo cual se puede atribuir a presencia de poros en la muestra.

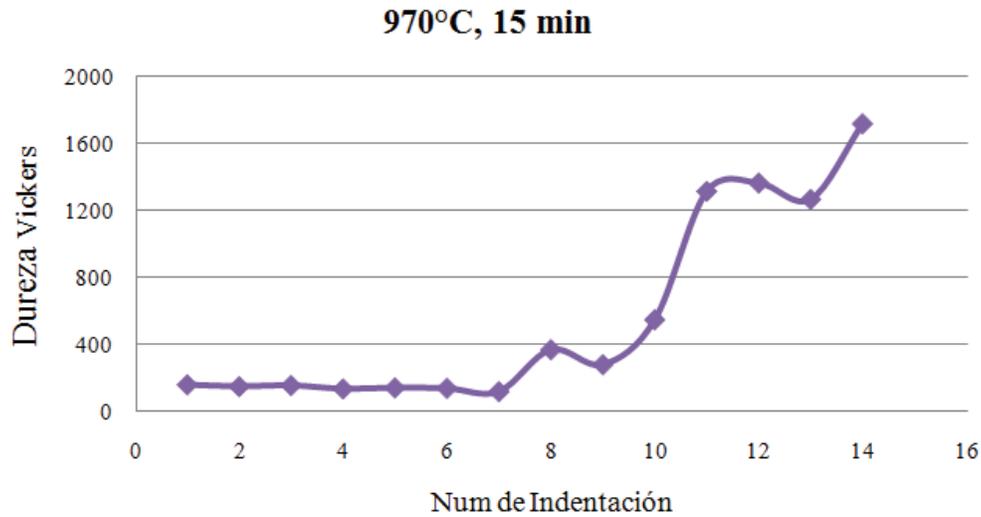


Figura 4.40 Grafica de la dureza Vickers de la muestra $Al_2O_3/Cu-Zn/Ti$ a 970°C por 10 min.

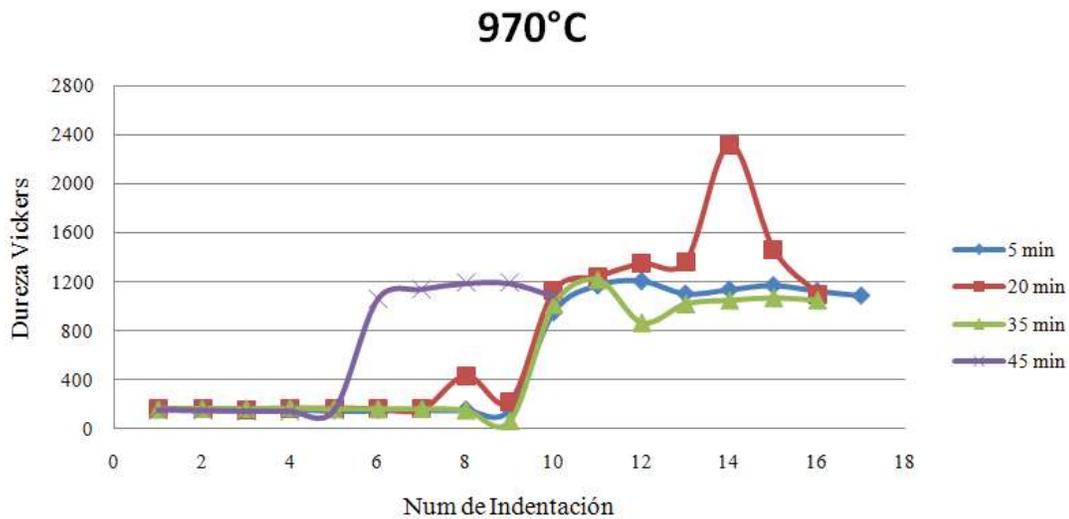


Figura 4.41 Grafica de la dureza Vickers de la muestra $Al_2O_3/Cu-Zn/Ti$ a 970°C a los diferentes tiempos.

Un acomodo de todas las gráficas, figura 4.41, a temperaturas de 970°C a los diferentes tiempos donde se observa el cambio de dureza al acercarse a la interfase, donde los cambios se pueden atribuir a la presencia de compuestos base cobre que como se dijo anteriormente estabilizan la fase β del titanio.

Para uniones de 20 minutos se puede observar que en la parte cerámica existe un aumento significativo de dureza (2315HV) la cual puede deberse al hecho de que al ser un cerámico probablemente existan granos dentro de la estructura que tenga mayor dureza que el resto de la misma estructura.

Cabe mencionar que en la muestra de 45 minutos solo se hicieron 10 indentaciones ya que la muestra era muy pequeña para poder realizar el mismo número de indentaciones que en las demás muestras.

Para muestras de 35 minutos los espectros en la figura 4.16 muestran la presencia de titanio y cobre, donde puede haber intermetálicos de CuTi el cual es un intermetálico que puede causar fracturas en las uniones⁽⁹²⁾.

Por cuestiones técnicas del equipo (rompimiento de la punta de diamante del indentador), solo se hicieron pruebas a muestras de de 970°C con todos sus tiempos y a 1000°C a un solo tiempo. Por tal motivo, solo se examinara los resultados de dureza a 10 minutos, figura 4.42.

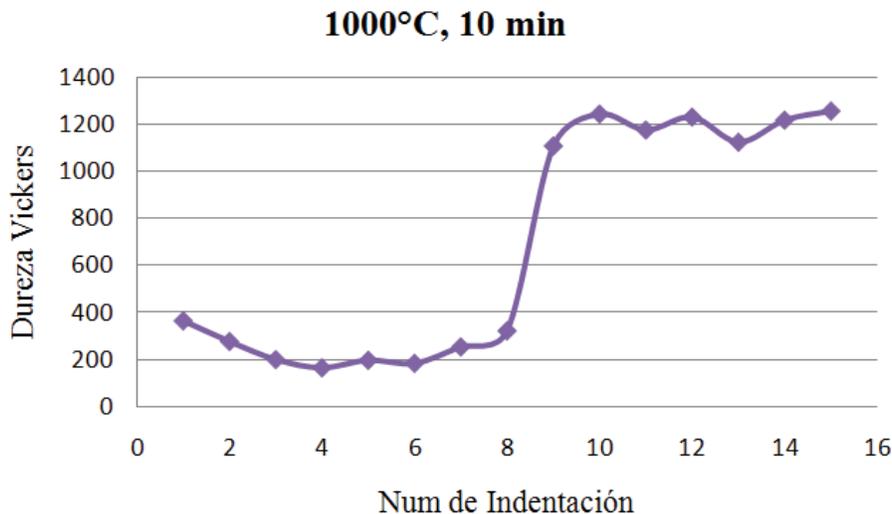


Figura 4.42 Gráfica de la dureza Vickers de la muestra $Al_2O_3/Cu-Zn/Ti$ a 1000°C a 10 minutos.

Se observa cómo va cambiando la dureza conforme se acerca a la interfase, se puede apreciar que el valor más alto de dureza en el titanio en esta muestra se encuentra en la orilla y conforme se acerca a la zona de reacción esta va disminuyendo y una vez llegado a la interfase esta incrementa de manera considerable.

La figura 4.43 muestra los puntos indentados en el ensayo, en la cual se puede apreciar (y de acuerdo con la gráfica anterior y a la DRX que detectó la presencia de la fase AlTi) que la indentación número 8 fue tomada sobre la zona de reacción y donde el valor de la dureza es similar (322 HV) al compararlo con la dureza del extremo (365 HV), esto probablemente

se deba a la presencia de aluminio el cual es un elemento estabilizante de la fase α de titanio dejando una estructura cristalina HCP que al tener mayor grado de compactación la dureza es alta.

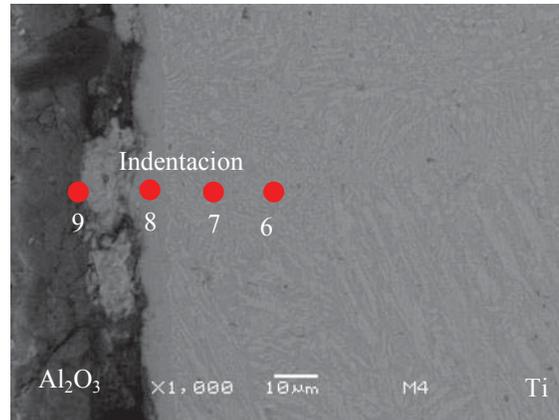


Figura 4.43 Indenticiones tomadas en la sección transversal del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 1000°C a 10 minutos a $1000\times$ (escala $10\mu\text{m}$).

Haciendo una comparación de dureza a diferente temperatura a un mismo tiempo se puede apreciar como existe variación en la dureza del titanio, figura 4.45, dicha variación se puede atribuir a la cantidad de diferentes compuestos existentes entre ambas muestras; para 1000°C es apreciable a simple vista la zona de reacción mientras que para 970°C la temperatura no fue la suficiente para crear una zona de reacción tan amplia como a 1000°C , figura 4.44.

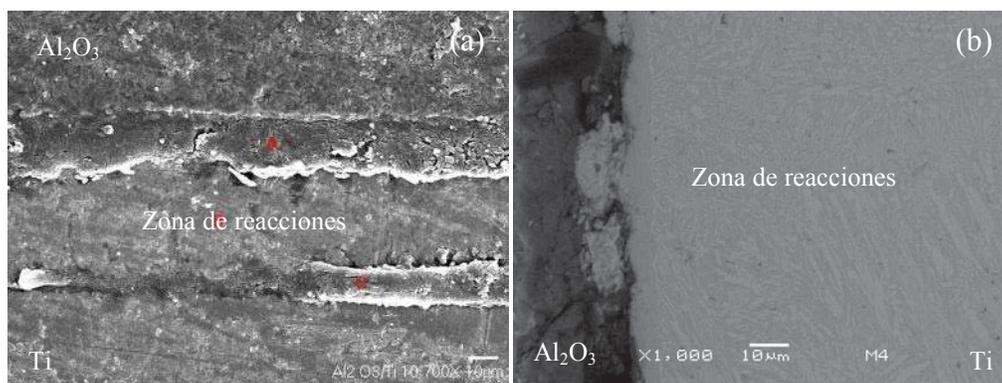


Figura 4.44 Diferencia entre las zonas de reacción (a) 970°C y (b) 1000°C a 10 minutos.

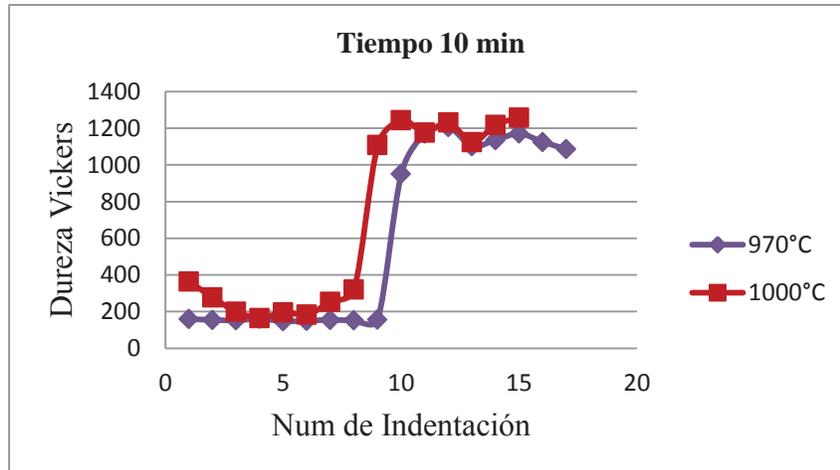


Figura 4.45 Grafica de comparación de Dureza Vickers de la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ a 10 minutos a dos diferentes temperaturas.

En la grafica anterior se puede apreciar como para temperatura de 970°C existe una disminución de de la dureza sobre la zona de reacción que puede ser atribuida al cambio de fase en el titanio como consecuencia de la presencia de elementos estabilizantes como el cobre, sin embargo a 1000°C en la zona de reacción la dureza aumenta la cual puede ser por la presencia del compuesto AlTi .

CAPITULO 5. CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones obtenidas en el presente trabajo de investigación al ser analizado el sistema de unión $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn/Ti}$ producido por la técnica de *soldadura fuerte* bajo una atmósfera de argón a temperaturas de 970°C y 1000°C con tiempos de permanencia que varían de entre 5 y 45 minutos. Dichas conclusiones se basan en la caracterización interfacial y en los valores obtenidos de la evaluación de dureza.

- Es posible producir uniones entre estos materiales a temperatura de 970°C por 15, 20 y 35 minutos y a 1000°C por 15, 20 y 30 minutos, todos bajo una atmósfera de argón, dichas uniones se producen por la formación de una zona de interacción-reacción, la cual está constituida por la interdifusión de los diferentes elementos que conforman a los distintos materiales donde la longitud de la zona de reacción aumenta de manera proporcional al tiempo esto como consecuencia de la formación de nuevas fases e intermetálicos debido a las reacciones que se producen durante el proceso.
- Ya que hubo una diversidad de tiempos de permanencia a dos diferentes temperaturas, se puede decir que a la temperatura de 1000°C a los diferentes tiempos la zona de reacción es homogénea a lo largo de la muestra y se caracteriza por estar libre de porosidades, grietas o defectos sobre la estructura de los materiales al mayor lapso de tiempo en el sistema. Para la temperatura de 970°C se reduce el rango de tiempo para la unión podría considerarse exitosa, ya que la temperatura no fue la suficiente para que hubiera mayor difusión de las especies y así poder evitar los defectos en la zona de unión.
- Con la temperatura de 970°C y tiempos de 5 y 10 minutos, no se logro una difusión completa de las especies para así poder cerrar los espacios entre el titanio y la alúmina lo cual ayudaría a evitar defectos entre los mismos; el factor tiempo a esta condición fue importante ya que con tiempos largos de 15, 20, 35 y 45 minutos se observó, y de acuerdo con los mapeos mostrados, difusión entre los elementos que constituyen a los materiales utilizados.
- Conforme a los análisis adquiridos se puede hablar de una disolución de la alúmina dando lugar a la formación del compuesto CuAlO_2 de igual manera se detectados

óxidos de cobre y titanio, un compuesto detectado por DRX fue el AlTi el cual se origina por dicha disolución para después combinarse por medio de una reacción peritética; también se observó que conforme se aumenta la temperatura y el tiempo de unión la presencia de zinc disminuye, siendo al final de 7.68% peso.

- Los valores de dureza obtenidos para la temperatura de 970°C se observó que conforme la medición se acercaba a la interfase estos valores iban disminuyendo, esto debido a los diferentes compuestos que se produjeron durante el proceso y que dieron lugar a la estabilización de la fase β la cual es de menor dureza que la fase α .
- Al hacer la comparación entre las temperaturas y los valores de dureza en la interfase son bajos comparados con los extremos del ensamble; no obstante los valores para la temperatura de 1000°C son mayores que para la temperatura de 970°C esto debido a que al haber mayor interacción entre el titanio y el aluminio este último estabiliza la fase β del titanio la cual es HCP y por consiguiente esta estructura posee mayor grado de empaquetamiento lo cual nos lleva a concluir que la dureza es mayor.

APÉNDICE 1

Método de Arquímedes para la determinación densidades.

Una secuencia del método de Arquímedes, figura A1, el cual se llevo a cabo para proporcionar la porosidad de las pastillas cerámicas producidas para el trabajo de investigación.

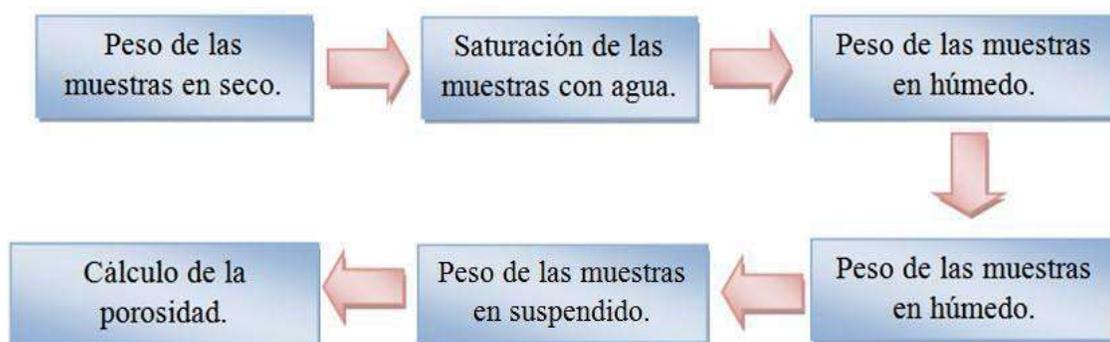


Fig. A1 Procedimiento experimental del cálculo de la porosidad.

Mediante la norma ASTM C20-00 para obtener la densidad de muestras sólidas y con la siguiente fórmula se hicieron dichos cálculos:

$$P = \left(\frac{\text{peso en húmedo} - \text{peso en seco}}{\text{peso en húmedo} - \text{peso en suspendido}} \right) \times 100 \quad (\text{A.1})$$

RECOMENDACIONES A FUTURO

Para trabajos posteriores referentes al tema se pudieran tomar en cuenta las siguientes recomendaciones:

1. Metalizar las pastillas cerámicas con plata ya que con este elemento en presencia de cobre y zinc puede reducir el punto de fusión de la aleación.
2. Realizar pruebas de resistencia al corte para observar el comportamiento mecánico de las uniones y así determinar las variables correctas para obtener un ensamble satisfactorio.
3. Evaluar las uniones por medio de nanoindentación la cual nos ayudara a obtener valores de dureza cercanos a la interfase pudiendo determinar la ubicación de determinados intermetálicos.

BIBLIOGRAFÍA

1. S., William. Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. España : Mc Graw Hill, 2004, Vol. IV.
2. R., Nathan Katz. Applications of High Performance Ceramics in Heat Engine Desing. Watertown : SciVerse, 1985, Vol. 71, págs. 227-49.
3. J.A., Fermine, R.A.L. Drew, K.N. Kwoles. Joining of Engineering Ceramics. : International Materials Reviews, 2009, Vol. 54.
4. D.R., Askeland. Ciencia e Ingeniería de los Materiales. España : Thomson, 1999, Vol. III.
5. I.J., Polmear. Light alloys, metallurgy of the light metal. Inglaterra : Arnlid Great Britain, 1995.
6. D., Peacock. All at sea with titanium: It's role in offshore applications. Materials World, 1996.
7. T., Nakayama, H. Wake, K. Ozawa, H. Kodama, N. Nakamura, T. Matsunga. Use of titanium nitride for electrochemical inactivation of marine- bacteria. 1998, Vol. 32, págs. 798- 801.
8. Kubli, Luckey. Titanium Alloys in Surgical Implants. PH, USA : ASTM STP, 1983, Vol. 796.
9. M., Donachie. Titanium: a Technical Guide. Ohio USA : ASM, ISBN, 1989.
10. Rodriguez Rius, Daniel. Tesis Doctoral: Obtención de capas de nitruro mediante tratamiento termoquímico en titanioy Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Catalunya : Universidad Politécnica de Catalunya, 2000.
11. Ahmed Abdel-Monem Elrefacy, Wolfgang Tillman. Microstructure and mechanical properties of brazed titanium/steel joints. 2007, Vol. 42, págs. 9553-9558.

-
12. Block B., Haferkamp H., Ostendorf A., Meer O., Huang J., Hassel T., Bruns C. WLT-Conference on Laser in Manufacturing. Stuttgart, Munich, 2005, pág. 209.
 13. Smith L.S., Threadgill P., Gittos M. Welding titanium- A Designer and User Handbook. Abington, UK, 1999.
 14. Wang R.R., Welsh G.E. Joining Titanium Materials with Tungsten Inert Gas Laser Welding and Infrared Brazing. J. Prosthet Dent, 1995, Vol. 74, pág. 521.
 15. Lancaster, F.J. Metallurgy of Welding. Cambridge, UK : Abington, 1999, pág. 25.
 16. Fujii, H., Takahashi, K., Yamashita Y. Application of Titanium and Its Alloys for Automivile Parts. Nippon Steel Technical Report, 2003, Vol. 88, pág. 70.
 17. J., Emsley. Nature´s Building Blocks: A-Z Guide to the Elements. USA : Universidad de Oxford, 2001.
 18. Greenwood, N.N., Earnshaw, A. Chemistry of the Elements. U.K. : Butterworth Heinemann, 1997.
 19. Jacobson David M., Humpston Giles. Principles of Brazing. USA : ASM International, 2005.
 20. Ginsberg H., Hutting W. & Strunk- Lichtenberg G. The influence of the Starting Material on the Crystalline Forms Arising in the Thermal Decompositions & Conversion of Aluminum Hydroxides. Thermochemica Acta, Vol. 293, págs. 33-46.
 21. Edwards J.D., Frary F.C. & Jeffries Z. The Aluminum Industry- Aluminum & Its Production. New York : McGraw Hill Book Co., Inc., 1930.
 22. Gitzen, Walter H. Alumina as a Ceramic Material. Ohio : The American Ceramic Society, 1970.
 23. H.P., Rooksby. X-Ray Identifications & Crystal Structure Of Clay Minerals. Londres : G.W. Brindley, 1959.

-
24. Rooksby, H.P. The preparation of Crystalline Delta Alumina. Journal of Applied Chemistry, 1958, Vol. 8, págs. 44-9.
 25. Rooksby H.P., Rooymans C.J.M. Formation & Structure of Delta Alumina. Clay Minerals Bull, 1961, Vol. 4, págs. 234-8.
 26. Rankin G.A., Merwin H.E. Ternary System CaO- Al₂O₃-MgO. J. Am. Chem. Soc., 1916, Vol. 38, págs. 568-88.
 27. Ridway R.R., Klein A.A., & O'Leary W.J. Preparation & Properties of S- Called Beta-Alumina. Electrochem Soc. Preprint, 1936, Vol. 16, págs. 70-9.
 28. F., Haber. The Hydroxides of aluminum & Trivalent Iron. 1925, Vol. 13, págs. 1007-12.
 29. C., Dewey. Gibbsite. Am. J. Sci., 1820, Vol. 2, pág. 249.
 30. R., Frincke. The Transformation of Oxides Hydrates. J. Koll.Z., 1929, Vol. 49, págs. 229-43.
 31. J., Boehm. Aluminum Hydroxide and Iron Hydroxide. I.Z. Anorg. Allg. Chem., 1925, Vol. 149, págs. 203-16.
 32. de, Lapparent J. The Hydrated Alumina of Bauxites. Compt. Rend., 1927, Vol. 184, págs. 1661-2.
 33. Yamaguchi Goro & Nippon Gaishi Kaisho, Ltd. Large Single Crystals Of Corundum. Jap. : The American Ceramic Society, 1965, Vol. 737.
 34. Steinheil, A. The Structure & Growth of Thin Surface Films on Metals on Oxidation in Air. Ann. Physik, 1934, Vol. 19, págs. 465-83.
 35. H.B., Barlett. Occurrence & Properties of Crystalline Alumina in Silice Melts. J. Am. Ceram. Soc., 1932, Vol. 15, págs. 362-4.
 36. J.M., Cowley. Stacking Faults in γ - Alumina. Acta Cryst., 1953, Vol. 6, págs. 53-4.

-
37. J.M. Cowley. Structure Analysis of Single Crystals by Electron Diffraction III Modifications of Alumina. Acta Cryst., 1953, Vol. 6, págs. 846-53.
38. Scholder R., & Mansmann M. Compounds of the B- Alumina Type. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1963, Vol. 321, págs. 246-61.
39. P.A.Jr., Foster. Nature of Alumina in Quenched Cryolite- Alumina Melts.. 11, J. Electrochem Soc., 1959, Vol. 106, págs. 971-5.
40. Stumpf H.C., Russell A.S., Newsome J.M. & Tucker C.M. Thermal Transformations of Aluminas & Alumina Hydrates. J. of Applied Chemistry, 1950, Vol. 42, págs. 1398-1403.
41. Tertian R., Papeé D. Thermal & Hydrothermal Transformations of Alumina. J. Chem. Phys., 1958, Vol. 55, págs. 341-53.
42. Gorbunova O.E., & Vaganova L.I. X-Ray Investigations of the Transformations of γ -Aluminum Oxide into α -Aluminum Oxide. Khim. Referat. Zhur., 1939, Vol. 2, págs. 31-2.
43. Arakelyan O.I., Chistyakova A.A. Synthetic Boehmite, H Phase Compositions of Products Obtained in Firing Boehmite. Zh. Prikl Khim., 1962, Vol. 35, págs. 1653-6.
44. Gray T.J., Detwiler D.P., Rase D.E., Lawrence W.G., West R.E., Jennings T.J. Defect Solid State. N.Y. : Interscience Publishers Inc., 1951, pág. 511.
45. Wachtman J.B., & Maxwell L.H. Strength of Synthetic Single Crystal Sapphire & Ruby as a Fuction of Temperature & Orientation. J. Am. Ceram. Soc., 1959, Vol. 42, págs. 432-3.
46. E., Ryshkewitch. Tensil Strangth of Several Ceramics Bodies of the One- Component System. Ber. Deut Keram. Ges, 1941, Vol. 22, págs. 363-71.
47. 0001, Coors Porcelain Data Sheet. August 1964.
48. N.M., Pavlushkin. Strength of Sintered Corundum. J. Stekloi Keram, 1957, Vol. 14, págs. 14-7.

-
49. Watchman J.B. Jr., & Maxwell L.H. Plastic Deformation of Ceramic Oxide Single Crystals. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1954, Vol. 37, págs. 291-9.
 50. Berezhkova D.G., & Rozhanskii V.N. Polysynthetic Twins in Threadlike Corundum Crystals. *Fiz. Tverd. Tela*, 1964, Vol. 6, págs. 2745-9.
 51. Chang, Raymond. *Química. México, D.F. : McGraw-Hill, 2002.*
 52. Chiang, Yet-Ming. *Physical Ceramics: Principles For Ceramics Science and Engineering.* John Wiley, 1996.
 53. J. A. Fermie, A.J. Sturgeon. *Joining Ceramics Materials.* Cambridge : TWI Abridgeon, 1997.
 54. Akselsen, O.M. Diffusion Bonding of Ceramics. *J. Mater Sci.*, 1992, Vol. 27, págs. 569-79.
 55. J.A. Fermie, A.J. Sturgeon. *Joining Ceramics Materials. J. Bonding & Joining Metals and Materials*, 1992, págs. 212-17.
 56. International, ASM. *Metals Handbook.* Ohio : ASM Metal Park, 1980.
 57. A.E. Martinelli, R.A.L Drew. A Review on Joining Non-oxide Ceramics to Metals. *Journal of the Canadian Ceramics Society*, 1997, Vol. 66, págs. 276-83.
 58. D.S. Duvall, W.A. Owezarsk and D.F. Paulonis. TLP Bonding New Method for Joining Heat-resistant Alloys. *Weld J.*, 1974, Vol. 53, págs. 203-14.
 59. David M. Jacobson, Giles Humpston. *Principles of Brazing.* ASM International, 2005.
 60. Pauling, L. The Nature of the Chemical Bond. *J. Chem. Educ.*, 1948.
 61. Rhee, S.K. Wetting of Ceramics by Liquid Metals. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1971, Vol. 54, págs. 332-34.
 62. Milner, R.D. A Survey of the Scientific Principles Related to Wetting and Spreading. *Brit. Weld J.*, 1958, Vol. 5, págs. 90-105.

-
63. Ambrose, J.C., Nicholas, M.G., and Stoneham, A.M. Kinetics of braze Spreading. U.K. : Proc. Conf. British Association for Brazing and Soldering, 1992.
 64. Nicholas, M.G. and Crispin, R.M. Some Effects of Anisotropic Roughening on the Wetting of Metal Surfaces. J. Mater Sci., 1986, Vol. 21, págs. 522-28.
 65. Callister, William D. Materials Science an Engineering, An Introduction. Quinta. John Wiley and Sons, Inc., 1999, págs. 92-112.
 66. Verhoeven, John D. Fundamentos de Metalurgia Física. Limusa, 1987.
 67. A.G., Guy. Elementos de Metalurgia Física. Addison Wesley, 1974.
 68. Shewman, P.G. Transformation in Metals. McGraw Hill, 1969.
 69. Ruiz, J.L. Tesis Doctoral: Diffusion Bonding of Silicon Nitride to Titanium. Montreal, Canada : Tesis Doctoral, Department of Mining and Metallurgical Engineering, McGill University, 2000.
 70. E.A. Almond, A.M. Cottenden. Metallurgy of Interfaces in Hardmetal/metal Diffusion Bonds. Metals Sci., 1983, Vol. 17, págs. 153-58.
 71. W. Chen, A.S. Argon. Diffusive Growth of Grain-Boundary Cavities. Acta Metall., 1981. págs. 1759-68. Vol. 29.
 72. B. Derby, E.R. Wallach. Diffusion Bonds in Iron and Low-alloy Steel. J. Mater. Sci., 1984, Vol. 19, págs. 3149-58.
 73. A. Hill, E.R. Wallach. Modeling Solid- state Diffusion Bonding. Acta Metall., 1989, Vol. 37, págs. 2425-37.
 74. B. Derby, E.R. Wallach. Theoretical Model for Diffusion Bonding. Metal Sci., 1982, Vol. 16, págs. 49-56.
 75. Katsuaki, Suganuma. Joining Non-oxide Ceramic. Department of Material Science and Engineering, 1989.

-
76. 3.11.1, Dialog on Disc Books. Alloy phase diagrams Vol.3. ASM International alloy phase diagram anthe handbook committees, 1992, Vol. 3, págs. 1011-1032.
77. Juan, Zárate Medina. Tesis Doctoral: Procesamiento Selectivo del Composito ZrO₂-3%Y₂O₃/Al₂O₃. Mexico, D.F. : UNAM, 2002.
78. ASM. ASM Handbook Metallography and Microstructure. 9th Edition Metals Handbook. ASM, 1985.
79. G., Lütjering, J.C. Williams, A. Gysler. Microstructure and Mechanical Properties of Titanium Alloys. Cincinnati : General Electric Aircraft Engines, págs. 1-75.
80. Nadia, B. García Custodio, José Lemus Ruiz. Tesis: Producción y Caracterización de Uniones Disimles Alumina/Acero INox. AISI 304 Utilizando Cobbre como Elemento de Uión. Morelia : IIM de la UMSNH, 2009.
81. J., L. Ruiz. Diffusion Bonding of Silicon Nitride to Titanium. Montreal : Departament of Mining and Metallurgical Engineering, McGill University, 2000.
82. Copper-Titanium-Zinc. C., Schuster Julius, Pierre Perrot. [ed.] Effenberg, S. Ilyenko G. Stuttgart, Materials Science International Team MSIT, Vol. 11C2, págs. 451-58.
83. H., Okamoto. Ti-Zn (Titanium-Zinc). Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2008, Vol. 29, págs. 211-12.
84. P.R., Subramanian, D.J., Chakrabarti and D.E. Laughlin. Phase Diagrams of Binary Copper Alloys. Ohio : ASM International, 1994.
85. P., Kritsalis, L. Coundurier, N. Eustathopoulos. Contribution to the Study of Reactive Wetting in the CuTi/AL₂O₃ System. France : Journal of Materials Science, 1991, Vol. 26, págs. 3400- 08.
86. J., G. Flores López. Tesis: Unión de Nitruto de Silicio a Titanio Empleando una Aleación de Cobre. Morelia : Instituto de Investigaciones Metalúrgicas- UMNSH, 2006.

-
87. D., Travesa, M. Ferrante. The Al₂O₃-Titanium Adhesion in the View of the Diffusion Bonding Process. São Carlos, Brazil : Kluwer Academic Publishers, 2002, Vol. 37, págs. 4385-90.
88. R., E. Loehman. Metal-Ceramic Joint. [ed.] N. Iwamoto an T.Suga. 1989, Vol. 8, pág. 3016.
89. A., M. Kliauga, M. Ferrante. Interface Compounds Formed During the Diffusión Bonding of Al₂O₃ to Ti. São Carlos, Brazil : Kluwer Academic Publishers, 2000, Vol. 35, págs. 4243-49.
90. V., N. Batygin, A. M. Reshetnikov, and I.I. Metelkin. Vacuum-Dense Ceramics and their Soldering with Metals. Moscov, Russian : Énergiya, 1973.
91. V., Z. Zhuravier and M.A. Turchanin. Reasons for the Formation of Various Titanium Oxide Phases upon Wetting Aluminium Oxide with Titanium-Containing Metallic Solutions. [ed.] Plenum Publising Corporation. Ukrania : Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1997, Vol. 36, págs. 141-46.
92. O., C. Paiva, M.A. Barbosa. Brazing Parameters Determine the Degradation and Mechanical Behaviour of Alumina/Titanium Brazed Joints. [ed.] Kluwer Academic Publishers. Porto, Portugal : Journal of Materials Science, 2000, Vol. 35, págs. 1165-75.
93. I., X. Zhang, J.C. Feng, P. He. Brazing Temperature and Time Effects on the Mechanical Properties of TiC Cermet/Ag-Cu-Zn/Steel Joints. China : Materials Science and Engineering, 2006, Vol. 428, págs. 24-33.
- .