



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO.**



Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**EFFECTO DEL REFUERZO $M_0-M_{0_2}N$ EN LA INTERFASE
DURANTE LA PRODUCCIÓN DE UNIONES DE
NITRURO DE SILICIO/INCONEL 600**

Tesis para obtener el Grado
de Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales presenta

Ing. Silvia Betzabeé Alemán Córdova

Director de Tesis:
Dr. José Lemus Ruiz.

Morelia, Michoacán, Febrero 2018

*Dedicatoria: A mis padres,
que me enseñaron el valor del esfuerzo.*

Agradecimientos.

El amor es paciente, es benigna; no es envidiosa, no es jactanciosa, no se hincha; no es descortés, no es interesado, no se irrita, no piensa mal; no se alegra de la injusticia, se complace en la verdad; todo lo excusa, todo lo cree, todo lo espera, todo lo tolera. El amor no pasa jamás: las profecías tienen su fin, las lenguas cesaran, la ciencia se desvanecerá. Pero siempre permanecen estas tres cosas la fe, la esperanza y el amor; pero la más importante de ellas es el amor.

Primeramente, le doy gracias a Dios por que me permite conocer sus maravillas a través de estos conocimientos, doy gracias a la Santísima Virgen María por protegerme y enseñarme. En esto quiero agradecer de manera especial a un ángel que tuve la fortuna de conocer en vida, gracias por enseñarme lo que es el amor verdadero.

A mis padres Julio Alemán Hernández y Silvia Córdova Bibiano por enseñarme el valor de la dedicación, a mi hermana Lucy Haideé Alemán Córdova por apoyarme, a mi pequeño compañero de desvelos y a toda mi familia por darme ánimos.

A todos los profesores que a lo largo de mi formación me guiaron, en especial a la M.C. Ma. Teresita Santoyo Arreguín quien nutrió mi curiosidad y pasión por la búsqueda de conocimiento, así también al Dr. Leonel Ceja Cárdenas por permitirme conocer la investigación.

De manera muy especial deseo mostrarle mi gratitud al Dr. José Lemus Ruiz por aceptarme como su alumna, conocer más afondo generación de conocimiento, así como todas las enseñanzas, el apoyo que me brindo durante este tiempo que curse la maestría, y mostrarme lo que es tener amor por el área de la investigación, de igual manera a todos los doctores del IIMM de la UMSNH gracias.

A todos los técnicos del IIMM de la UMSNH que me apoyaron para realizar este trabajo, por toda la paciencia, y las lecciones que me brindaron.

A todos mis compañeros del grupo de trabajo del Dr. Lemus y del Dr. Ceja, que me permiten aprender distintos puntos de vista.

Y gracias a todas las personas que me ayudaron a crecer en el amor...

Índice general

Índice de general.....	ii
Índice de tablas.....	v
Índice de figuras.....	vi
Resumen.....	x
Abstract.....	xi
Capítulo 1. Introducción.....	1
Justificación.....	5
Objetivos.....	6
Objetivo general.....	6
Objetivos específicos.....	6
Hipótesis.....	7
Capítulo 2. Revisión bibliográfica.....	8
2.1 Introducción.....	8
2.2. Sinterización del nitruro de silicio.....	8
2.3 Fases del nitruro de silicio.....	9
2.4 Transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$ -Si ₃ N ₄	11
2.5 Unión cerámico/metal.....	13
2.6 Técnicas de unión cerámico/metal.....	13
2.7 Unión Mecánica.....	14
2.8 Unión Química.....	15
2.8.1 Unión en fase sólida.....	15
2.8.1.1 Unión por difusión.....	16
2.8.1.2 Unión electrostática.....	17
2.8.1.3 Soldadura por fricción.....	17
2.8.2 Unión en fase líquida.....	18
2.8.2.1 Unión por Adhesión.....	18
2.8.2.2 Sellado Vítreo.....	19
2.8.2.3 Líquido transitorio.....	19
2.9 Brazing.....	19

2.9.1 Energía de superficie y tensión superficial.	22
2.9.2 Mojabilidad.....	23
2.9.2.1 Mojabilidad no reactiva.....	24
2.9.2.2 Mojabilidad reactiva.....	26
2.9.3 Factores involucrados en el proceso Brazing.....	28
2.9.3.1 Capilaridad en el proceso de unión.....	28
2.9.3.2 Temperatura.....	29
2.9.3.3 Rugosidad.....	29
2.9.3.4 Tiempo de permanencia.....	30
2.9.3.5 Atmósfera.....	31
2.9.3.6 Presión.....	31
2.10 Defectos en las uniones disímiles.....	32
2.10.1 Esfuerzos residuales y agrietamiento.....	33
2.10.2 Inclusiones, contaminaciones y porosidades.....	34
2.11 Materiales precursores.....	35
2.11.1 Inconel 600	35
2.11.2 Lámina de aleación cobre-zinc.....	37
2.11.3 Nitruro de molibdeno.....	38
2.12 Estado del arte.....	38
Capítulo 3. Procedimiento experimental.....	41
3.1 Introducción.....	41
3.2 Materia prima.....	42
3.3 Secuencias de fabricación de cerámicos de Si ₃ N ₄	42
3.3.1 Mezclado de polvos.....	42
3.3.2 Compactación y sinterización de los polvos.....	44
3.4 Unión Si ₃ N ₄ /inconel 600.....	45
3.4.1 Arreglo de la unión.....	45
3.4.2 Preparación de las uniones.....	46
3.5 Técnicas de caracterización.....	47
3.5.1 Densidad relativa.....	47

3.5.2 Difracción de rayos X.....	48
3.5.3 Microscopia electrónica de barrido.....	48
3.5.4 Pruebas mecánicas.....	49
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	50
4.1 Caracterización de la materia prima y sinterización del nitruro de silicio.....	50
4.1.1 Nitruro de silicio.....	50
4.1.2 Aditivos.....	51
4.1.3 Polvos mezclados.....	53
4.1.4 Caracterización de los compactos cerámicos.....	54
4.2 Uniones Nitruro de silicio/Inconel 600.....	57
4.3 Caracterización de la unión Si ₃ N ₄ /Inconel 600.....	59
4.3.1 Interfase Si ₃ N ₄ /Cu-Zn/Inconel 600 unida a 1100°C por 5 min.....	60
4.3.2 Interfase Si ₃ N ₄ /Cu-Zn+ Mo-Mo ₂ N 10% p/Inconel 600 unida a 1100°C por 5 min.....	65
4.3.3 Interfase Si ₃ N ₄ /Cu-Zn+ Mo-Mo ₂ N20% p/Inconel 600 unida a 1100°C por 5 min.....	69
4.3.4 Interfase Si ₃ N ₄ /Cu-Zn/Inconel 600 unida a 1100°C por 15 min.....	73
4.3.5 Interfase Si ₃ N ₄ /Cu-Zn+ Mo-Mo ₂ N 10%/Inconel 600 unida a 1100°C por 15 min.....	76
4.3.6 Interfase Si ₃ N ₄ /Cu-Zn+ Mo-Mo ₂ N 20%/Inconel 600 unida a 1100°C por 15 min.....	79
4.3.7 Análisis de las interfaces de Si ₃ N ₄ /Cu-Zn+ Mo-Mo ₂ N 0%, 10% 20%/Inconel 600 unida a 1100°C por 5 y 15 min.....	83
4.3.8 Análisis de nanodureza.....	85
Capítulo 5 Conclusiones.....	87
Capítulo 6 Trabajos a futuros.....	89
Referencias.....	90

Índice de Tablas

Capítulo 2

Tabla 2.1 . Propiedades del Si ₃ N ₄ según el proceso de sinterización.....	9
---	---

Capítulo 3

Tabla 3.1 Materia prima utilizada en la fabricación y unión de cerámicos de Si ₃ N ₄	42
Tabla 3.2 Composición química de las muestras sinterizadas (% en peso).....	43

Capítulo 4

Tabla 4.1 Análisis puntuales en % atómico de los elementos que conforman dichos puntos en la Figura 4.8 del cerámico sinterizado a 1450°C por 3h.....	56
Tabla 4.2 Uniones disímiles a los tiempos de 5, 15, 30 min y temperaturas de unión 1000°C y 1100°C, en las 3 configuraciones de ensambles.....	59
Tabla 4.3 Análisis de los contenidos composicional de elementos en % atómico del ensamble Si ₃ N ₄ /Cu-Zn/inconel 600 (Figura 4.15).....	64
Tabla 4.4 Análisis de composición elementos % atómico, en la interfase de la unión Si ₃ N ₄ /Cu-Zn+Mo-Mo ₂ N 10% peso/inconel 600 unida a 1100°C por 5 min.....	66
Tabla 4. 5 Análisis composicional % atómico, de la muestra Si ₃ N ₄ /Cu-Zn+Mo-Mo ₂ N 20% p/inconel 600 unida a 1100°C por 5 min de la Figura 4.21 b).....	72
Tabla 4. 6 Contenidos de elementos en % peso de las zonas de la interfase Si ₃ N ₄ /Cu-Zn+ Mo-Mo ₂ N 10%/inconel 600 unida a 1100°C por 15 min.....	77
Tabla 4. 7 Análisis puntual de la interfase Si ₃ N ₄ /Cu-Zn+ Mo-Mo ₂ N 10%/inconel 600 unida a 1100°C por 15 min (% atómico).....	79
Tabla 4. 8 Análisis puntual de las zonas próximas a las partículas ricas en silicio a 2500x, de la interfase Si ₃ N ₄ /Cu-Zn+ Mo-Mo ₂ N 20%/inconel 600 unida a 1100°C por 15 min (% atómico).....	81
Tabla 4. 9 Análisis comparativo de durezas en las distintas zonas los ensambles Si ₃ N ₄ /Cu-Zn/inconel 600 y Si ₃ N ₄ /Cu-Zn+ Mo-Mo ₂ N 20%/inconel 600 unida a 1100°C por 5 min.....	85
Tabla 4. 10 Análisis comparativo de la zona intermedia entre los ensambles Si ₃ N ₄ /Cu-Zn/inconel 600 y Si ₃ N ₄ /Cu-Zn+ Mo-Mo ₂ N 20%/inconel 600 unida a 1100°C por 5 min.....	86

Índice de Figuras

Capítulo 1

Figura 1.1 Rotor de Si ₃ N ₄ utilizado en vehículos NISSAN.....	1
Figura 1. 2 Piezas ortopédicas de nitruro de silicio.....	2
Figura 1.3 Punta cerámica abrasiva.....	3

Capítulo 2

Figura 2.1 Representación de las estructuras cristalinas de las fases más comunes del nitruro de silicio α -Si ₃ N ₄ y β -Si ₃ N ₄	10
Figura 2.2. Etapas de sinterización del nitruro de silicio.....	12
Figura 2.3. Esquema de los tipos de unión.....	14
Figura 2.4 Unión de dos componentes disimiles por medio de sujeción mecánica	15
Figura 2.5. Mecanismo de difusión entre materiales disimiles.....	16
Figura 2.6. Proceso de unión por fricción.....	18
Figura 2.7 Esquema de las uniones por brazing cerámico/metal.	20
Figura 2.8 Ejemplos de uniones cerámico/metal: a) componente de un manómetro, rotor cerámico de un turbo cargador, alimentador de corriente.....	21
Figura 2.9. Diagrama de energía de superficies, átomo A rodeado con el volumen del material, átomo B situado en la superficie.....	22
Figura 2.10 Esquema de para ángulos de contactos en el rango de $90^\circ < \theta < 180^\circ$...	24
Figura 2.11. Esquema para ángulos de contacto en el rango de $0^\circ < \theta < 90^\circ$, es decir son buena mojabilidad.....	24
Figura 2.12 Mojabilidad, a) no moja y b) moja.....	26
Figura 2.13 Esquema de la mojabilidad reactiva a distintos tiempos a) $t_1=0$ mojabilidad casi nula, b) mojabilidad t_2 , c) mojabilidad t_3 , d) mojabilidad tiempo final.....	27
Figura 2.14 Capilaridad y diferencia entre los ángulos de contactos del sustrato cerámico y metálico.....	28
Figura 2.15 Rugosidad del sustrato cerámico en contacto con el metal líquido.....	29
Figura 2.16 Crecimiento de la zona de reacción a) a un tiempo 0, b) a un tiempo t_1 c) t_2 d) $t_3=t_f$	30
Figura 2.17. Esquema del efecto de las presiones externas en las uniones.....	32
Figura 2.18. Defectos en las uniones.....	32
Figura 2.19 Gráfica de los distintos coeficientes de expansión térmica, entre materiales cerámicos y metálicos.....	33
Figura 2. 20 Evolución de la microestructura y como contenido en las súper aleaciones base níquel.....	35
Figura 2. 21 Elementos de aleación en superaleaciones base níquel los elementos de mayor tamaño son los que tienen mayor presencia, los elementos marcados por	36

líneas cruzadas son benéficos, y los elementos marcados por líneas horizontales son elementos nocivos.....

Figura 2. 22 Diagrama Cu-Zn, con la concentración de Zn marcada por la línea punteada..... 37

Capítulo 3

Figura 3.1 Diagrama general de actividades realizadas en el presente estudio..... 41

Figura 3.2 Esquema Mini-Spray Dryer..... 44

Figura 3.3 Dado de acero para realizar la compactación de los polvos..... 45

Figura 3.4 Arreglo a) Si_3N_4 -8/Cu-Zn/Inconel 600, b) Si_3N_4 -8/Cu-Zn+ Mo-Mo₂N (10%)/inconel 600, c) Si_3N_4 -8/Cu-Zn+ Mo-Mo₂N (20%)/inconel 600..... 45

Figura 3.5 Esquema de horno horizontal..... 47

Capítulo 4

Figura 4.1 Patrón de DRX de los polvos de Si_3N_4 50

Figura 4.2 Morfología de los polvos de Si_3N_4 51

Figura 4.3 Patrón de DRX de los polvos de itria..... 52

Figura 4.4 Patrón de DRX de los polvos de alúmina..... 52

Figura 4.5 Morfología de los polvos usados como aditivos: (a) Y_2O_3 , (b) Al_2O_3 ... 53

Figura 4.6 Mapeo de los polvos mezclados de Si_3N_4 -8% 53

Figura 4.7 Difractograma del nitruro de silicio sinterizado a 1450°C por 3 h en una atmósfera de nitrógeno. 54

Figura 4.8 Microestructura del cerámico sinterizado a 1450°C por 3h con los puntos analizados por EDS..... 56

Figura 4.9 Difractograma de la lámina de Cu-Zn..... 57

Figura 4.10 Difractograma de las partículas de Mo-Mo₂N..... 58

Figura 4.11 Micrografía de las partículas de Mo-Mo₂N..... 58

Figura 4.12 Micrografía de la interfase de Si_3N_4 /Cu-Zn/Inconel 600 unida a 110°C por 5 min..... 61

Figura 4.13 Análisis en línea de la interfase de unión Si_3N_4 /Cu-Zn/Inconel 600 unida a 1100°C por 5min..... 62

Figura 4.14 Micrografía de la interfase de Si_3N_4 /Cu-Zn/Inconel 600 unida a 110°C por 5 min tomada con retrodispersados 63

Figura 4.15 Micrografías con electrones retrodispersados en donde se muestran los precipitados cercanos al inconel 600, con los puntos de análisis de distintas zonas Si_3N_4 /Cu-Zn/inconel 600..... 64

Figura 4.16 Micrografías de la unión interfase, a) con electrones secundarios y b) retrodispersados, de unión Si_3N_4 /Cu-Zn+Mo-Mo₂N 10% p/inconel 600 unida a 1100°C por 5min..... 65

Figura 4.17 Micrografías de la interfase unión Si ₃ N ₄ /Cu-Zn+Mo-Mo ₂ N 10% p/inconel 600 unida a 1100°C por 5min, 500x y la micrografía a 2500x con los puntos de análisis.....	66
Figura 4.18 Mapeo de la zona cercana al metal, de las uniones Si ₃ N ₄ /Cu-Zn+Mo-Mo ₂ N 10% p/inconel 600 unida a 1100°C por 5 min.....	68
Figura 4.19 Micrografías de uniones de Si ₃ N ₄ /Ag-Cu-Ti/Si ₃ N ₄ con distintas cantidades de SiC, a) 0%, 5%, 10% y 15% en volumen tomadas por Zhang y col.	69
Figura 4.20 Micrografía de la interfase Si ₃ N ₄ /Cu-Zn+Mo-Mo ₂ N 20% p/inconel 600 unida a 1100°C por 5 min.....	70
Figura 4.21 Mapeo composicional de los principales elementos que conforman la interfase Si ₃ N ₄ /Cu-Zn+Mo-Mo ₂ N 20% p/inconel 600 unida a 1100°C por 5 min..	71
Figura 4.22 Micrografía de la interfase a) Si ₃ N ₄ /Cu-Zn+Mo-Mo ₂ N 20% p/inconel 600 unida a 1100°C por 5 min a 500x y b) a la zona próxima al inconel 600 a 2500x.....	71
Figura 4. 23 Micrografía de la unión Interfase Si ₃ N ₄ /Cu-Zn/inconel 600 unida a 1100°C por 15 min, a) electrones secundarios y b) con electrones retrodispersados.....	73
Figura 4. 24 análisis en línea de la muestra unida Si ₃ N ₄ /Cu-Zn/inconel 600 unida a 1100°C por 5 min.....	74
Figura 4. 25 Mapeo composicional de los principales elementos que conforman la Interfase Si ₃ N ₄ /Cu-Zn/inconel 600 unida a 1100°C por 15 min.....	75
Figura 4. 26 Micrografías comparativas entre las interfases Si ₃ N ₄ /Cu-Zn+ Mo-Mo ₂ N10% /inconel 600 unida a 1100°C, a) 5 min y b) 15 min.....	76
Figura 4. 27 Micrografía de la interfase Si ₃ N ₄ /Cu-Zn+ Mo-Mo ₂ N 10%/inconel 600 unida a 1100°C por 15 min y las zonas de análisis señaladas.....	77
Figura 4. 28 Micrografía de la interfase Si ₃ N ₄ /Cu-Zn+ Mo-Mo ₂ N 10%/inconel 600 unida a 1100°C por 15 min, a) 250x y b) acercamiento y análisis puntual de la zonas próximas a las partículas ricas en silicio.....	78
Figura 4. 29 Micrografías comparativas de la interfase Si ₃ N ₄ /Cu-Zn+ Mo-Mo ₂ N 20%/inconel 600 unida a 1100°C por los dos distintos tiempos a) 5 min y b) 15 min..	80
Figura 4. 30 Micrografía de la interfase Si ₃ N ₄ /Cu-Zn+ Mo-Mo ₂ N 20%/inconel 600 unida a 1100°C por 15 min, a) 250x y b) análisis puntual de la zonas próxima a las partículas ricas en silicio a 2500x.....	81
Figura 4. 31 Mapeo composicional de los principales elementos que conforman la Interfase Si ₃ N ₄ /Cu-Zn+Mo-MoN20%/Inconel 600 unida a 1100°C por 15 min....	82
Figura 4. 32 Micrografías de las interfases Si ₃ N ₄ /Cu-Zn+ Mo-Mo ₂ N /Inconel 600 con los distintos contenidos de refuerzo de Mo-Mo ₂ N a) 0%, b) 10% y c) 20% a los distintos tiempos.....	83

Figura 4. 33 Micrografías de las uniones de Si₃N₄/Acero-42CrMo con las distintas cantidades de refuerzo de Mo a) 0%, b) 5%, c) 10% y d) 15 %..... 84

Resumen.

Actualmente, el uso de piezas que poseen diferentes materiales en su extensión, requieren diversas técnicas para realizar uniones entre componentes que son disímiles, debido a que entre otras cosas, la evolución microestructural y la cinética de reacción durante la unión cerámico/metal son complicadas debido a la formación de fases no deseadas y precipitados intermetálicos que debilitan la resistencia de la unión.

El presente trabajo propone que el uso de partículas en el elemento de unión brinda una alternativa viable para la formación de una interfase compuesta que proporcione mayor resistencia en la unión de nitruro de silicio a inconel por el método de unión de soldadura fuerte (Brazing).

Para ello se realizaron uniones de compactos de Si_3N_4 e inconel 600 por medio del proceso de unión de soldadura fuerte, las cuales fueron realizados en un horno horizontal durante tiempos de 5, 15 y 30 min, a temperaturas de 1000 a 1100°C, en una atmósfera de Argón, con distintas cantidades de partículas de refuerzo de 0%, 10% y 20% en peso de Mo-Mo₂N.

Los resultados mostraron que las condiciones en donde se obtuvieron las uniones fueron a la temperatura de 1100°C en tiempos de 5 y 15 min, con las distintas cantidades de refuerzo, además se logró una unión homogénea sin porosidad o islas sin unir. Por medio de microscopia electrónica de barrido (por sus siglas en ingles SEM) se analizó la microestructura de las interfases de unión y las composiciones de las fases formadas mediante EDS (Energy Dispersive Spectrometer), donde se observó la formación de precipitados ricos en Cr formados en las uniones sin refuerzo, mientras que en las uniones con refuerzo se observó una dispersión homogénea de dos distintas fases una rica en Cu y otra en Mo. Otro rasgo importante es la aparición de partículas oscuras grandes, compuestas principalmente de los componentes del nitruro de silicio. Así mismo se determinó que conforme se incrementa el tiempo de permanencia hay un incremento en la interacción de las uniones. En los resultados de nanodureza se observa que la integración de partículas de refuerzo genera una homogenización de la dureza en la interfase.

brazing, mojabilidad, sinterización, compuestos, cobre-zinc

Abstract.

The use of pieces with different materials in their extension, required several technique to do the join of dissimilar components, because of a lot causes, the microstructural evolution and the reaction kinetic during joining process are complicated as the formation of unwanted phases and intermetallic precipitate which debilitate the join.

The present work proposes the use of particles inside the join element could bring a viable alternative for the formation of a composite interface which give high joint strength in the join of silicon nitride to inconel using brazing method.

Firstly, joins of silicon nitride and inconel were produced brazing process, which made in a horizontal furnace, times of 5, 15, 30 min, at temperature of 1000 and 1100°C, in Argon atmosphere, with different amount of particles-reinforced 0, 10, 20 %wt. of Mo-Mo₂N.

The results show success joining at temperature of 1100°C and times of 5 and 15 min with the different amounts of particles-reinforced. The interface joints were homogenies without porosity or un-joined islands. The microstructures of joining were analyses by SEM and EDS (Energy Dispersive Spectrometer) to determinate the composition of the different phases, the result showed the formation of Cr-rich precipitates the joints without particles, however in the joints with particles-reinforced have homogeneous dispersion of Cu-rich and Mo-rich phases and the formation of a dark and biggest particles with the main compounds of the silicon nitride. In the same ways is notable the growth of the interaction in the joint when time increase. The nano hardness test results showed an homogeneous hardness through the interface in samples joined using particles-reinforced.

Capítulo 1.- Introducción.

Durante distintas etapas de la humanidad los materiales han jugado un papel significativo, desde la era de piedra hasta los últimos años, en donde se buscan nuevos materiales o usos complementarios entre los ya existentes para una gran diversidad de aplicaciones, esto debido a la demanda de materiales que tengan una gama de características distintas, además se ha enfocado en piezas que no requieran mantenimiento y puedan operar bajo ambientes extremos, debido a que los metales y algunas súper-aleaciones por sí solos no pueden soportar algunas de estas condiciones que resultan para ellos demasiado severas y los llevan casi al límite de sus capacidades.

El nitruro de silicio es un cerámico estructural el cual ha destacado de manera significativa debido a que cuenta con una gran variedad de aplicaciones debido a sus propiedades físicas, químicas y mecánicas en ambientes extremos, dicho cerámico posee ya más de 100 años de ser conocido. Sin embargo, en el año de 1955 se fabricó el primer cerámico con este material, se usa para aplicaciones en termopares, crisoles, turbinas de cohetes espaciales y de manera significativa en piezas automotrices debido a su baja densidad (3.2g/cm^3). Un ejemplo de aplicaciones automotrices es el uso del nitruro de silicio en la fabricación de los rotores en los motores como se muestra Figura 1.1 [1,2].

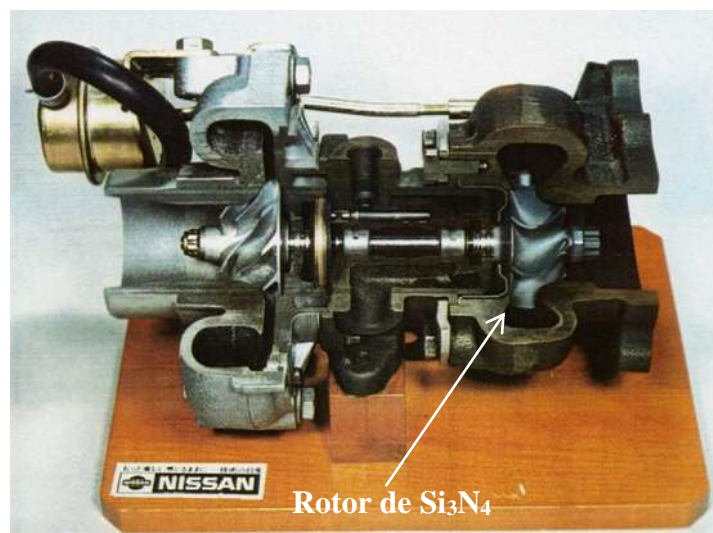


Figura 1.1 Rotor de nitruro de silicio utilizado en vehículos NISSAN [2].

Por otra parte, el nitruro de silicio es un cerámico que no reacciona con el cuerpo humano por lo cual se ha propuesto su uso como biomaterial, sobre todo en piezas que son sometidas a desgaste como pueden ser rodamientos para articulaciones y calzas para la columna vertebral como se puede observar en la Figura 1.2 [3].



Figura 1.2 Piezas ortopédicas de nitruro de silicio [3].

Pero como todos los cerámicos, el nitruro de silicio es difícil de procesar tomando en cuenta que se debe realizar en presencia de una fase líquida lo cual dificulta el hecho de producir piezas de gran tamaño y de morfologías muy complejas, además de que algunos procesos de sinterización quedan limitados en dimensiones, que resultan ser muy costosos por lo cual no es redituable para la producción de piezas funcionales debido a que, el costo beneficio no es equiparable, como lo ocurrido en la llamada fiebre de los cerámicos en los años 80's en Japón en donde algunas piezas fueron fabricadas o recubiertas con cerámicos, como bujías, rotores del turbo compresor, árbol de levas y balancines, pero con el tiempo fueron retirados del mercado debido a que la mejora tenía un costo poco redituable [2], sin embargo, algunas piezas aún se fabrican con cerámicos.

Actualmente los materiales cerámicos tienen varias aplicaciones que van desde las más básicas, como piezas de corte, rodamientos, aislantes, hasta las más complejas como en la industria aeroespacial la cual ha mostrado un gran interés para el análisis e implementación de dichos materiales, que resultan ser muy eficientes en algunos componentes en piezas de satélites, debido a su resistencia a temperaturas elevadas y a medios corrosivos, comparados con materiales como los metales [4].

Por tal motivo, la unión cerámica/metal abre un sin fin de oportunidades para el desarrollo de aplicaciones en donde es posible combinar las propiedades de ambos materiales debido a que el metal es un material dúctil y fácil de maquinar por distintos métodos generando morfologías complejas y el cerámico resiste altas temperaturas y ambientes corrosivos [5].

Ejemplo de esto es la producción de herramientas de corte [6] con insertos cerámicos unidos a piezas metálicas, como se muestra en la Figura 1.3. Las brocas en las cuales se realiza la unión una pieza cerámica con una parte metálica, actualmente se ha buscado utilizar diversos materiales cerámicos que pueden presentar mayor eficiencia y durabilidad los cuales son usados como componentes en la fabricación de dichos herramientas, debido a que las exigencias en su uso se vuelven cada vez mayores, además esto hace que se requiera mayor análisis en la manera en la que se unen ambos materiales para formar la pieza que se requiere.

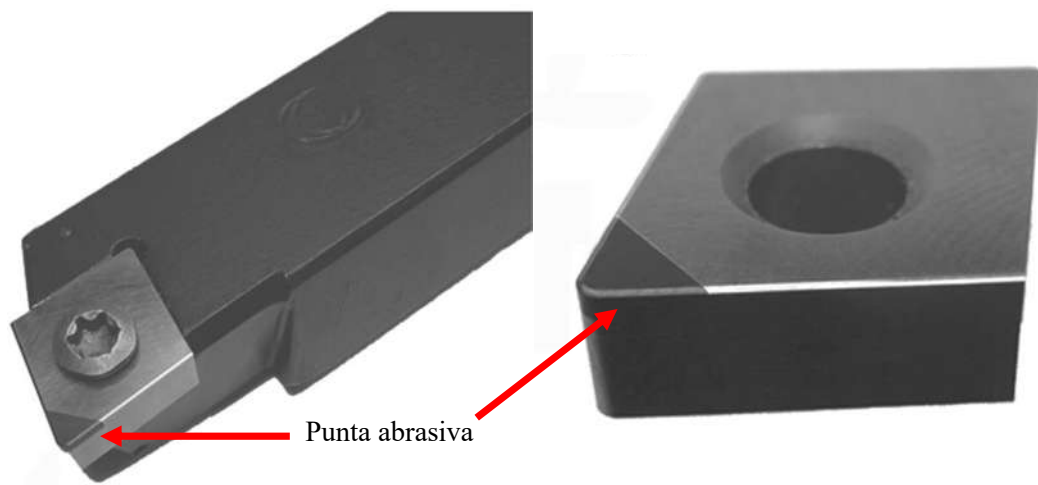


Figura 1.3 Punta cerámica abrasiva [5].

Por otra parte, el sector aeroespacial se ha interesado en la utilización de uniones cerámico metal debido a las propiedades y usos que pueden presentar ambos materiales, además del tipo de procesamiento y unión, siendo la técnica *brazing* una de las más analizadas, ejemplo de ello es la implementación del nitruro de silicio en turbinas, debido a las buenas propiedades como su resistencia a alta temperatura, dureza y resistencia a la corrosión, en la cual se ha analizado su unión utilizando la técnica *brazing* en altas temperaturas [7].

Además de poder incrementar los usos de este cerámico tan especial también es de gran importancia el estudio de la unión con metales y su comportamiento estos materiales, por ello se eligió una super aleación base níquel, en específico la aleación inconel 600 siendo un material utilizado en aplicaciones donde los ambientes superan a otros materiales como son los aceros, siendo esta aleación utilizada en ambientes de altas temperaturas y ambientes corrosivos, como lo son en tuberías de reactores nucleares, extracción de petróleo, etc.

Siendo así que, al realizar una unión disímil con componentes para aplicaciones tan prometedoras, se puedan ampliar más sus usos y ambientes de trabajo, conjuntando las características de los dos materiales.

1.2 Justificación.

Actualmente el uso de piezas que poseen diferentes materiales en su extensión hacen necesario el uso de diversas técnicas para realizar uniones entre componentes que son disímiles, sean ejemplo de ello las uniones entre cerámicos y metales, los cuales resultan ser de gran importancia al momento de fabricar piezas que van a estar sometidos a diversos ambientes en distintas zonas del componente, un ejemplo de esto son las turbinas de algunos motores [2], los cuales son fabricados de materiales cerámicos y son unidas a un eje metálico, esto debido a que, en las distintas zonas del motor se presentan diferentes condiciones de temperatura y ambientes corrosivos, por ello el unir piezas las cuales estén trabajando en las zonas donde se presenten estas condiciones resultarían de gran ventaja ya que, sus características particulares serían explotados en ambientes específicos, aprovechando así sus propiedades generando un mejor diseño y prolongando de esta manera la vida útil del material.

Para el caso de las uniones que se pretenden realizar, los materiales que presentan características que han llamado mucho la atención en el ámbito de generación de componentes estructurales como lo son el nitruro de silicio y el inconel 600, siendo estos dos materiales muy particulares por sus propiedades mecánicas y químicas, los cuales superan a las de otros materiales en ambientes de alta temperatura o corrosivos, en donde materiales como el acero se ven sobrepasados por dichas condiciones.

Por otra parte, siendo la interfase en las uniones disímiles, donde las propiedades resultan ser menores a la de los dos materiales que fueron unidos, es de suma importancia buscar materiales que puedan aportar mayor resistencia en dicha zona, por ello al realizar estudios en búsqueda de esta mejora adicionando otros componentes a la interfase como lo son las partículas de distintos materiales.

1.1 Objetivo general.

Realizar uniones homogéneas de nitruro de silicio a Inconel 600, reforzando el elemento de unión con partículas Mo-Mo₂N.

Objetivos específicos.

- Producir pastillas de nitruro de silicio por sinterización convencional a 1450°C, 3 h en atmósfera de nitrógeno, empleando 8% de aditivos, itria y alúmina.
- Realizar uniones Si₃N₄/Inconel empleando lámina metálica (Cu-Zn) y refuerzo cerámico (Mo-Mo₂N), como elemento de unión, variando la temperatura y tiempo, en una atmósfera de Ar.
- Realizar la caracterización de los compactos y las uniones por medio de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.
- Realizar la evaluación mecánica de los ensambles para determinar la influencia de las partículas cerámicas.

1.3 Hipótesis.

Diversas publicaciones han mencionado sobre la evolución microestructural y la cinética de reacción durante la unión cerámico/metal, mostrando que son complejas debido a la formación de fases no deseadas y precipitados intermetálicos en la interfase, las cuales resultan de las interacciones que se presentan por la utilización de intercapas o material de aporte de distinta composición. Dichas fases y precipitados pueden presentar distintas propiedades entre ellas coeficientes de expansión térmica y poca tenacidad, por lo cual debilitan la resistencia de la unión.

Por tal motivo, se busca controlar la formación de fases o precipitados, con el fin de mejorar las propiedades de la interfase la cual impacta de manera considerable las propiedades de los ensambles cerámico/metal. El uso de partículas de refuerzo junto con el elemento de unión podría ser una alternativa viable para la formación de una interfase compuesta, la cual podría proporcionar mayor resistencia en la unión de nitruro de silicio a inconel por el método de unión *brazing* (soldadura fuerte).

Capítulo 2.- Revisión Bibliográfica

2.1 Introducción.

El nitruro de silicio es uno de los cerámicos estructurales más prometedores, esto es resultado de sus buenas propiedades mecánicas y químicas las cuales son perdurables en condiciones de ambientes corrosivos y sometidos a temperaturas de trabajo altas, como resultado de esto es la cantidad de usos que se puede dar, desde piezas de motor hasta componentes biomédicos [1]. Pero, así como es un material prometedor su limitante es su fabricación por ello es un material de difícil estudio el cual deja muchas incógnitas sobre su procesamiento.

Al igual que cualquier material cerámico existen diversos métodos por los cuales se pueden procesar, dichas técnicas se clasifican en 3 grandes grupos: convencionales, avanzadas y de extrema presión y alta temperatura, estos se diferencian por la forma en la cual se compactan y se sinterizan los materiales cerámicos, en los cuales se pueden usar desde hornos tipo mufla, hasta explosivos [8, 9].

2.2 Sinterización del nitruro de silicio

En este estudio se producen compactos de nitruro de silicio por medio de una técnica convencional, dicha técnica se basa en dos pasos principales: compactar y sinterizar de manera separada al cerámico. Para el caso particular del nitruro de silicio se utiliza una mezcla de aditivos debido a que es necesario la presencia de un líquido, para que se dé la densificación, así como también la transformación de dicho cerámico, para esto principalmente se utilizan óxidos los cuales propician la formación de un eutéctico. El proceso requiere de una atmósfera de nitrógeno esto es porque este cerámico llega a descomponerse formando silicio y nitrógeno en forma de gas [10, 11]. Usualmente, en este proceso se le da un tiempo de permanencia siendo posible obtener cerámicos densos con buenas propiedades mecánicas.

Un ejemplo representativo del uso de esta técnica fue el realizado por Xue-Jian y col. [12] quienes fabricaron cerámicos de nitruro de silicio, ellos tenían como objetivo buscar las mejores condiciones de mezclado, utilizando dos técnicas distintas: molino de bolas tradicional y un molino planetario, durante el proceso utilizaron como aditivos $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, los cuales se prensaron para después ser sinterizados a $1780^{\circ}C$ con un lapso de tiempo de 3-5 h. Concluyeron

que la distribución de los aditivos contribuyó a la morfología de crecimiento de los granos β - Si_3N_4 , definiendo el sistema planetario como la técnica de mezclado más eficiente.

Por otra parte, dependiendo del tipo de sinterización utilizado en el cerámico, es posible obtener diferencias tanto en el nivel de densificación como en varias de sus propiedades. En la Tabla 2.1 se puede observar cómo el nitruro de silicio es afectado según el método de sinterización utilizado.

Tabla 2. 1 Propiedades del Si_3N_4 según el proceso de sinterización [13]

Propiedad	Técnica de sinterización	
	HIP (Hot Isostatic Pressing)	RBSN (sintering Reaction-Bonded Silicon Nitride)
Densidad teórica (g/cm^3)	3.2-3.9	2.2-3.2
Densidad relativa (%)	95-100	70-88
Dureza (GPa)	14-18 (1428- 1835 HV)	4-7 (40.7-713.8 HV)
Resistencia a la fractura K_{IC} ($\text{MPa m}^{1/2}$)	3.4-8.2	1.5-3.6
Coefficiente de expansión térmica 0-1000°C ($10^{-6}/\text{K}$)	2-3	2-3
Módulo elástico (GPa)	280-320	100-220
Resistencia a la flexión (MPa)	400-1000	190-400
Conductividad térmica (W/m K)	15-50	3-30

2.3 Fases del nitruro de silicio.

El nitruro de silicio posee tres fases, de ellas dos son las que se presentan más comúnmente y son posibles de obtener por cualquier método de síntesis, estas fases son α - Si_3N_4 y β - Si_3N_4 las dos

poseen una estructura cristalina hexagonal pero el acomodo de sus planos es distinto. La estructura β posee planos ABABAB, mientras que la estructura α presenta un tipo ABBA tipo espejo, además que se observa un acomodo donde los planos AB, tienen un giro de 180° en los siguientes planos (CD) (Figura 2.1 a y b) [13].

Existe una tercera fase del nitruro de silicio la cual fue determinada y realizada en 1999 por Andreas Zerr y col. [14] en donde ellos realizaron modelos matemáticos sobre el estudio de las fases generadas a temperatura y presiones altas, además de realizar esto de manera experimental para comprobar dichos modelos, para ello realizaron la sinterización del cerámico en condiciones de extrema presión y temperatura alta por medio de la técnica de calentamiento por láser en celda de diamante con una atmósfera de nitrógeno, esto es debido, como se mencionó anteriormente, a la descomposición del cerámico, los polvos fueron calentados a una temperatura superior a 2100 K en presiones de 5 a 30 GPa con tiempos de permanencia de 1 a 10 min. Obteniendo de esta manera una estructura cúbica tipo espinela del nitruro de silicio, (γ - Si_3N_4), al realizar los cálculos en base a esta estructura se determinó que posee una alta dureza, por ello se considera el tercer material más duro después del diamante y el nitruro de boro cúbico.

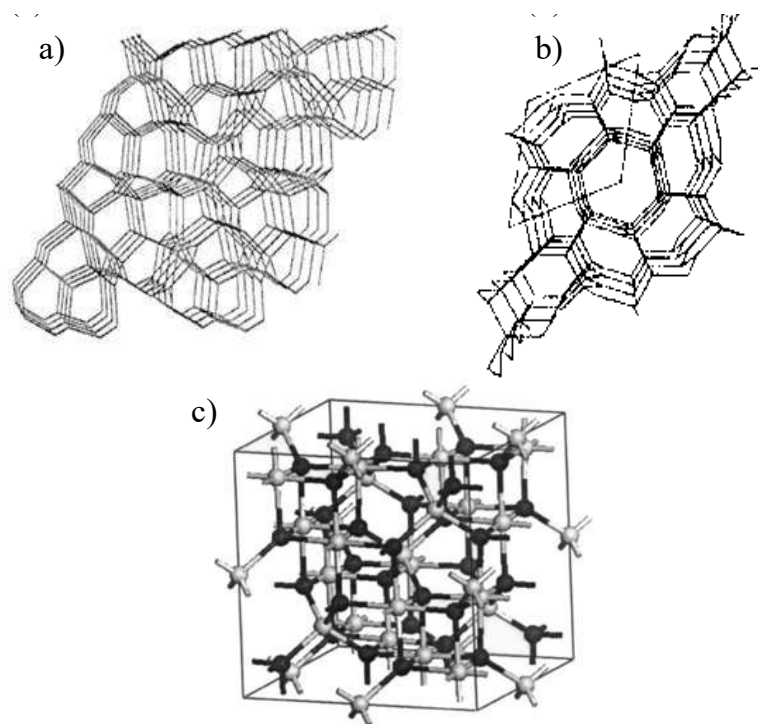


Figura 2. 1 Representación de las estructuras cristalinas de las fases más comunes del nitruro de silicio a) α - Si_3N_4 , b) β - Si_3N_4 [13], c) γ - Si_3N_4 [15].

Tanaka y col. [16] reportan las distintas durezas de las distintas fases, en donde determinan que la fase cúbica presenta una dureza de 43 GPa, mientras que la α -Si₃N₄ y β -Si₃N₄ presentan un valor de 22 y 15 GPa respectivamente. Actualmente se realizan estudios para obtenerlo en mayores cantidades y con un nivel de transformación superior.

2.4 Transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄

La transformación de fase del $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄ se lleva a cabo durante el proceso de sinterización y se esquematiza en la Figura 2.2 Inicialmente se representa la mezcla de las partículas de nitruro de silicio junto con los aditivos usados (Figura 2.2 (a)), los cuales generalmente son óxidos metálicos (M_xO_x) [17] tales como magnesia, alúmina e itria entre otros, como se ha señalado anteriormente, los cuales pueden afectar en la microestructura resultante del nitruro de silicio como lo señalan algunas investigaciones [17-20].

La materia prima se somete a un calentamiento en donde los aditivos interactúan con la capa de óxido de silicio la cual se forma por el calentamiento de la superficie de las partículas de α -Si₃N₄, dicha superficie reacciona con el oxígeno presente formando esta capa de óxido (Figura 2.2(b)), este óxido junto con los aditivos reaccionan y forman una fase eutéctica la cual genera la formación de un líquido representado de manera esquemática en la Figura 2.2(c).

Algunos investigadores como es el caso de Hampshire [1] señalan que la formación de dicho eutéctico por lo general se da a una temperatura de 1400°C, pero esto puede variar según los aditivos y la cantidad en la cual están presentes, como se observa en la Figura 2.2 (d) este líquido es el lugar donde las partículas de α -Si₃N₄ transforman de fase y precipitan en forma de fibras hexagonales, es decir β -Si₃N₄. Esta etapa y el mecanismo en el cual se da esta transformación es objeto de estudio por muchos investigadores.

Durante la etapa de final de la sinterización, como se observa en la Figura 2.2(e), el líquido al solidificar genera una fase vítrea, cuya composición la conforman los óxidos metálicos usados

como aditivos, el silicio y nitrógeno, cabe mencionar que dicha fase envuelve las partículas del β - Si_3N_4 .

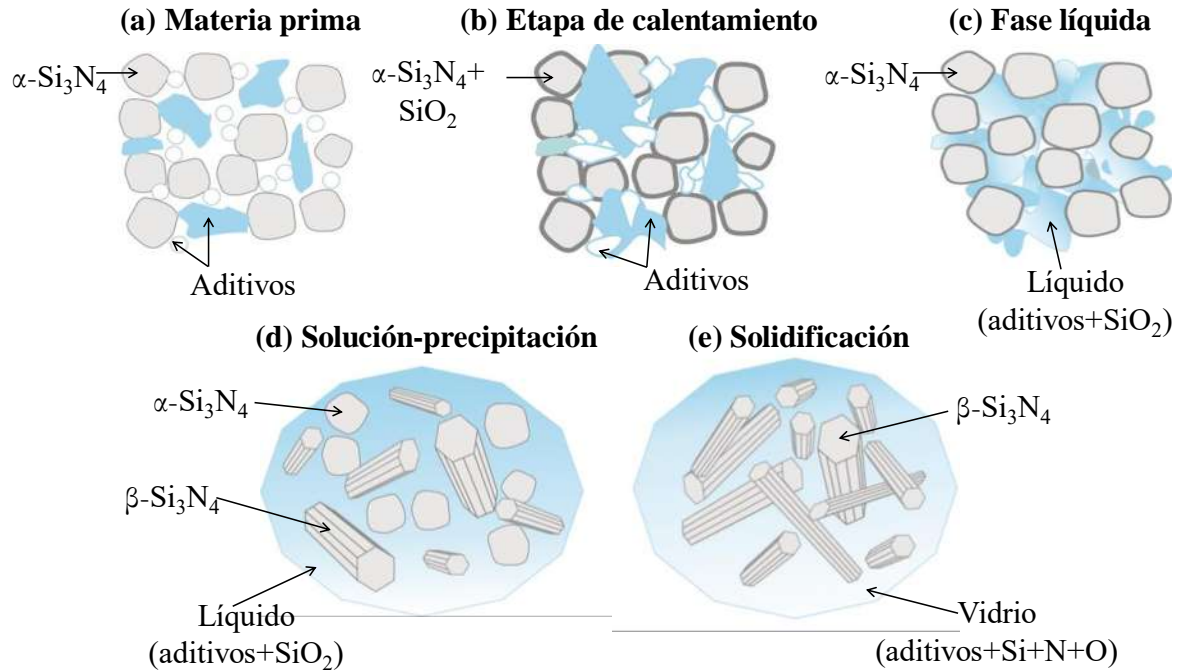


Figura 2. 2 Etapas de sinterización del nitruro de silicio [8].

El mecanismo de transformación de fase en cerámicos de nitruro de silicio es un tema que ha sido objeto de estudio en los últimos años, junto con la fase líquida que se forma con el uso de aditivos. Es decir, esta fase vítrea influye directamente en las propiedades mecánicas y la conductividad eléctrica del material. Dicha fase puede ser cristalizada por medio de un tratamiento térmico, así como lo realizado por Wasanapiarnpong y col. [21], quienes prepararon cerámicos de nitruro de silicio por medio de polvos de Si_3N_4 y aditivos utilizando Y_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 y MgO , los cuales se mezclaron junto con el Si_3N_4 para después realizar las muestra por medio de un primer prensado uniaxial, a continuación un prensado isostático en frío y se sinterizaron en un horno de grafito, con una presión de 1.0 MPa en una atmósfera de nitrógeno, posteriormente algunas de las muestras fabricadas fueron sometidas a tratamiento térmico de recocido a 1800°C . Algunos especímenes que fueron sometidos a tratamiento térmico tuvieron una pérdida en masa, esto es debido a la cristalización formada por parte de los aditivos.

Concluyeron que existió una pérdida de masa por la disminución del contenido de oxígeno, además detectaron la formación de β -SiAlON y algunas propiedades disminuyeron con dicho tratamiento térmico.

2.5 Unión cerámico/metal.

Actualmente los procesos de unión han tenido mayor auge en la etapa de conformado de componentes con distintos materiales esto se debe a su versatilidad, la cual depende directamente de la aplicación y los ambientes a los cuales será sometido dicho componente. Ejemplo de dicha innovación es la utilización de uniones disímiles cerámico/metal, la cual es objeto de estudio esto como resultado del interés de utilizar estas uniones por las propiedades que poseen los materiales cerámicos y en conjunto con los metales aumentar su aplicación en distintos sectores. Además de analizar algunas dificultades en dichas uniones como es el caso del coeficiente de expansión térmica, la cual debe ser considerada en las uniones de estos materiales, debido a que presentan coeficientes muy distintos los cuales pueden generar la formación de zonas con una alta concentración de esfuerzos y como resultado de esto la aparición de micro grietas.

Desde hace algunos años con el fin de ampliar el uso de los cerámicos avanzados tales como el nitruro de silicio, se ha implementado la unión de estos materiales, con otros más maleables y fáciles de maquinar, dicho proceso de unión depende de varios factores como lo son los materiales a unir, la aplicación y los ambientes a los cuales estarán expuestos. Para el caso particular del nitruro de silicio cuyo procesos de unión con diversos metales ha sido objeto de estudio, debido al actual interés de aprovechar las propiedades tanto del nitruro de silicio así como del metal al cual será unido para realizar en conjunto una función determinada, en donde por separado resulta difícil utilizar solo un material debido a que no cumple al cien por ciento con los requerimientos necesarios para cumplir dicha función.

2.6 Técnicas de unión cerámico/metal.

Existen diversas técnicas de unión para la realización de los ensambles disímiles, en el caso de Nicolás y Mortimer [22] los clasifican en tres grandes áreas unión mecánica, unión directa (donde la interacción se da entre los materiales a unir) y unión indirecta en donde se utilizan 3

componentes. Existe otra clasificación realizada por Fernie y col. [23] en donde se considera 2 formas básicas de las técnicas de unión: la unión mecánica y la unión química la cual se subdivide en dos formas, en fase sólida y fase líquida y en ellos se van involucrando distintas técnicas como se muestra en el esquema de la Figura 2.3.

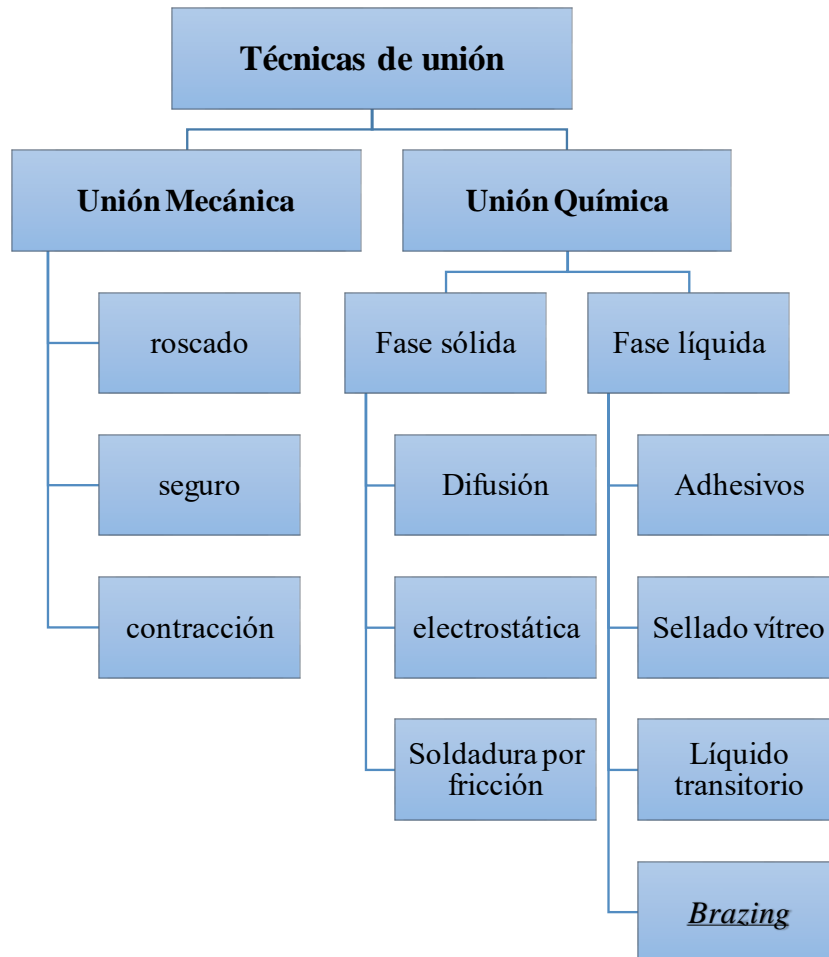


Figura 2. 3 Esquema de los tipos de unión [22, 23].

2.7 Unión mecánica

Comprende los métodos de unión en donde se utilizan roscas y tornillos para sujetar los dos componentes, antiguamente esta técnica era muy utilizada en donde la utilización de un tercer componente, sin embargo, debido a los costos de maquinado y la generación de fisuras en la pieza parte de la pieza cerámica, hacen que este método sea difícil y costoso.

Por otra parte, existe otra técnica llamada ajuste por contracción en donde se utiliza los coeficientes de expansión térmica para contraer el material metálico a baja temperatura para ser

colocada en la pieza cerámica y al adquirir su volumen a temperatura ambiente este quedará fijo, la limitante de estas técnicas es la acumulación de esfuerzos generados por los procesos de maquinado. En la Figura 2.4 se muestra un tipo de sujeción mecánica, en donde es posible observar la utilización de varios complementos [24].

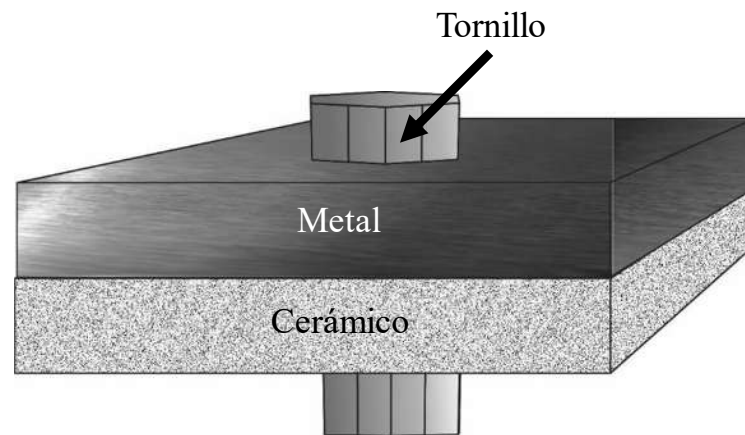


Figura 2. 4 Unión de dos componentes disímiles por medio de sujeción mecánica [24].

2.8 Unión química

La unión química o unión directa son todas aquellas técnicas en donde se generan reacciones químicas entre sí, esta se clasifica de dos maneras unión en fase sólida y unión en fase líquida, además este tipo de unión puede o no utilizar un tercer componente que promueve una mayor interacción tanto física como química de los ensambles a unir dando como resultado la formación de una interfase.

Este contacto químico presente en dicha zona puede ser por interacciones electrónicas, una difusión de corto alcance o de alguna reacción química, este alcance puede ser de unas cuantas capas atómicas hasta algunos micrómetros y esto depende del tipo de técnica de unión que se hubiera implementado.

2.8.1 Unión en fase sólida.

Las uniones en fase sólida abarcan todos los tipos de uniones en donde los materiales a unir, ni las intercapas utilizadas llegan a la formación de una fase líquida.

2.8.1.1 Unión por difusión.

Es un proceso en fase sólida, en ellos no se requiere ningún tipo de fusión localizada de los componentes, solamente es necesario el contacto entre las superficies para que pueda existir un traslado de masa entre los dos materiales a unir. En dicho proceso es necesario la aplicación de una sujeción de ambos componentes y temperatura de manera simultánea para así proveerle suficiente energía para que se dé el proceso de difusión. Este proceso se da por el traslado de átomos de las superficies en contacto y el movimiento de huecos intersticiales el cual se esquematiza en la Figura 2.5, en donde se observa la interacción que sufren los componentes disímiles. Para este tipo de uniones se utilizan materiales con coeficientes de expansión térmica similares y en algunos casos en donde se realizan uniones de materiales con coeficientes muy distintos se requiere de intercapas de materiales con coeficientes de expansión térmica intermedios a los materiales base [24,25].

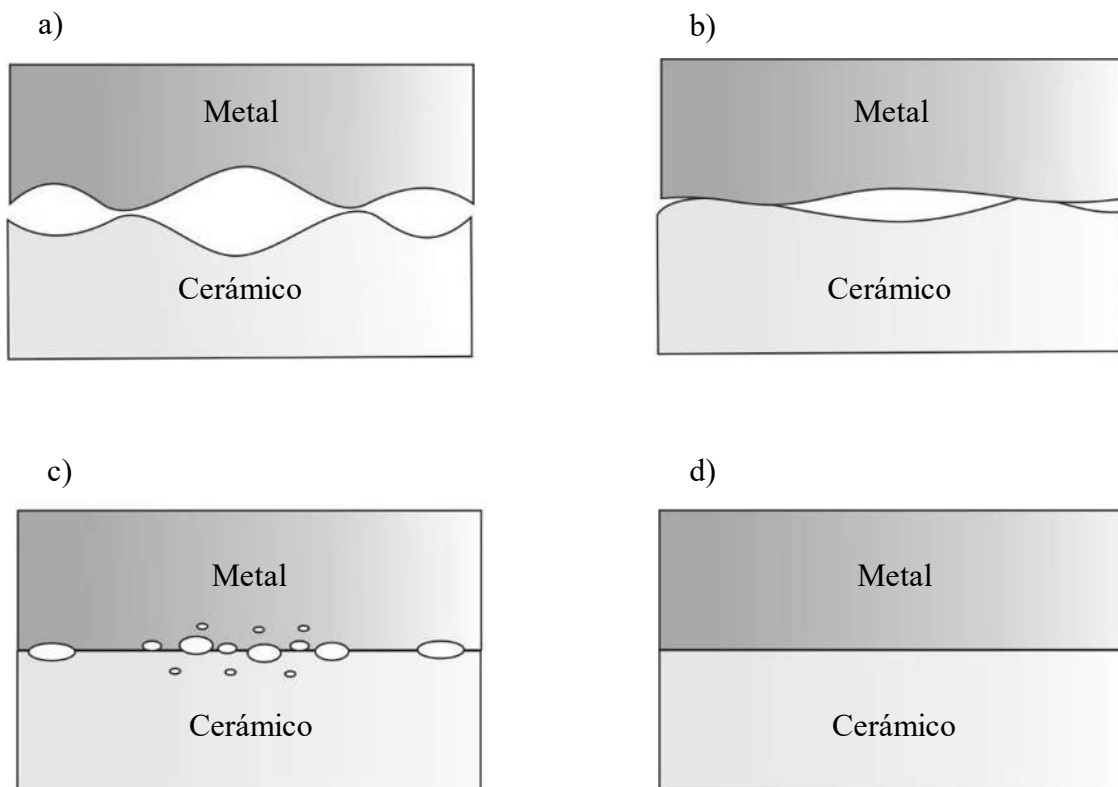


Figura 2. 5 Mecanismo de difusión entre materiales disímiles.

Por medio de este tipo de interacción se puede realizar uniones en materiales cerámicos como el Si_3N_4 ejemplo de ello fue lo realizado por Lemus y col. [26] en donde realizaron uniones de este cerámico a láminas de Ti y Nb, utilizando la técnica de prensado en caliente en un rango de temperatura de 1200°C a 1600°C usando diferentes tiempos de permanencia, obteniendo como resultado uniones exitosas de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}$ pero únicamente en rango de temperatura superiores a 1400°C . Sin embargo para las uniones de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Nb}$ estas se pudieron realizar desde los 1200°C , en ambas uniones ocurrió la aparición de una intercapa de reacción.

2.8.1.2 Unión electrostática.

Este tipo de unión se utiliza desde 1960 para unir metales o semiconductores a vidrios, al igual que la unión por difusión, esta requiere una superficie pulida y libre de suciedad, los componentes a unir son sometidos a vacío con una presión y temperatura, las condiciones que generalmente se utilizan son 3 MPa y 400°C y una vez alcanzada la temperatura se le aplica un voltaje generando así la interacción entre las superficies del cerámico y el metal, este tipo de unión se utiliza ampliamente en la industria de la óptica y electrónica, sin embargo, los factores de la rugosidad y extrema limpieza lo limitan en su uso [24].

2.8.1.3 Soldadura por fricción.

Esta técnica produce calor para propiciar la formación de una unión en estado sólido. El procesamiento se da al mantener uno de los componentes fijos en este caso el cerámico y el otro se rota rápidamente ejerciendo a su vez una carga axial sobre la superficie del cerámico, generando así la interacción del material metálico después de la rotación del metal se detiene de manera súbita efectuándose de manera exitosa la unión, sin embargo, es posible observar en dicha técnica la formación de un collar de material alrededor de la zona de contacto esto se observa en el esquema de la Figura 2.6 en donde se muestra un antes y después de dicha técnica. El calentamiento es genera por la fricción entre la superficie del cerámico y el metal [24].

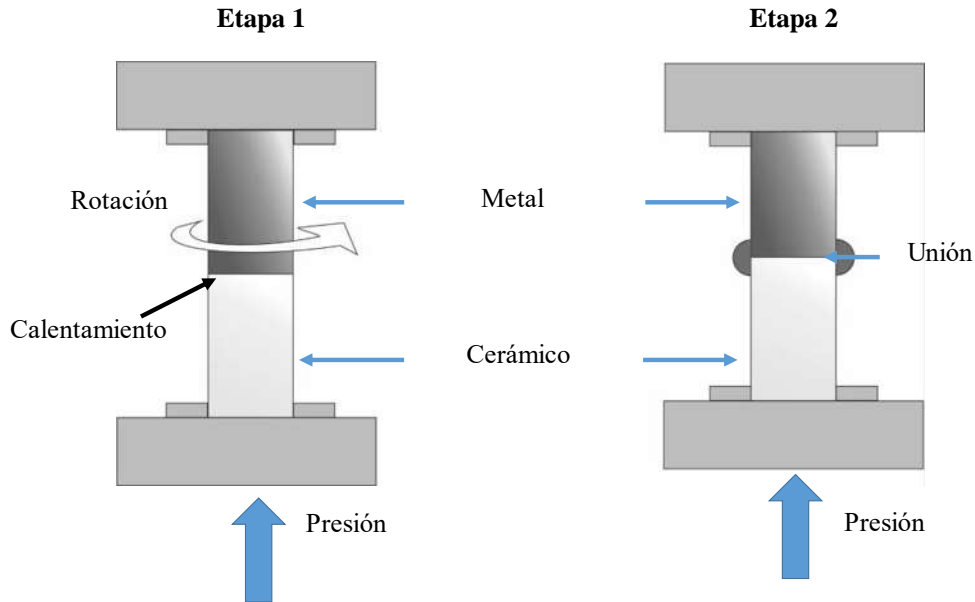


Figura 2. 6 Proceso de unión por fricción, aplicando una carga axial.

2.8.2 Unión en fase líquida.

Este tipo de unión se puede realizar de manera directa o bien colocado un tercer componente entre las piezas a unir, el objetivo es generar una fase líquida la cual propiciará la formación de la unión.

2.8.2.1 Unión por adhesión.

Esta unión se utiliza principalmente en ensambles de distintos materiales como polímeros/polímeros, o polímeros/metales, metales/metales, sin embargo, actualmente se ha visto como opción para unir piezas cerámicas con metales, utilizando principalmente resinas epóxicas. Dicha unión se da por un proceso capilar en donde se coloca el adhesivo entre los dos componentes a unir y esta debe mojar a ambas superficies y generar un contacto íntimo para el momento de secarse para que se genere una unión permanente. Sin embargo, esta unión tiene rangos de temperatura de uso muy bajas, debido a los polímeros utilizados.

Para este caso los costos de la unión son relativamente baratos, su rápida y fácil aplicación la hacen conveniente, no obstante, el hecho de que solo se pueden aplicar en uniones cuyo servicio sea a bajas temperaturas limitan su uso al área electrónica y cerámica dental [24].

2.8.2.2 Sellado vítreo.

La fabricación de algunos componentes se ha desarrollado por medio de la unión de vidrios componentes de distintos materiales es por ellos que su desarrolló ha incrementado en los últimos años, esta técnica permite un buen control del proceso por ellos sean utilizado durante muchos años en la industria electrónica por su característica hermética y eléctrica del sellado y su uso a bajas y altas temperaturas [24].

2.8.2.3 Líquido transitorio.

Es un tipo de unión híbrida entre la unión por difusión y la unión por fase líquida, esto se presenta en zonas o con el uso de un tercer componente de unión, él cual se funde en los primeros momentos de la temperatura de permanencia, pero después pasa a estado sólido y la unión comienza una tapa regida por un mecanismo de difusión por ende este tipo de unión consta de dos etapas, en ocasiones esta unión es llamado *brazing* -difusión, este tipo de uniones se utilizan comúnmente en la industria aeroespacial, sin embargo, para la unión a cerámicos sigue siendo poco común [25].

2.9 Brazing

Schwartz y Aircraft [27] definen a la soldadura *brazing* como un proceso de unión en el cual las temperaturas sobre pasan los 450°C, esta técnica ocupa temperaturas elevadas a comparación del *soldering* (soldadura blanda) pero sus bases resultan ser muy similares entre ellas.

La unión por *brazing* es una de las técnicas que ha mostrado mayor efectividad al momento de unir materiales cerámicos, en la Figura 2.7 se muestra la configuración que comúnmente se utilizan para le generación de los ensambles disímiles, en donde se tienen las piezas a unir y un tercer componente, el cual a una temperatura mayor a la señalada anteriormente comienzan a fundirse.

El proceso de *brazing* se debe considerar diversos aspectos tales como:

- *diseño de las uniones;*
- *materiales que se van a unir;*
- *metales que se usarán como elemento de unión;*
- *las protecciones gaseosas;*
- *el ciclo de calentamiento.*

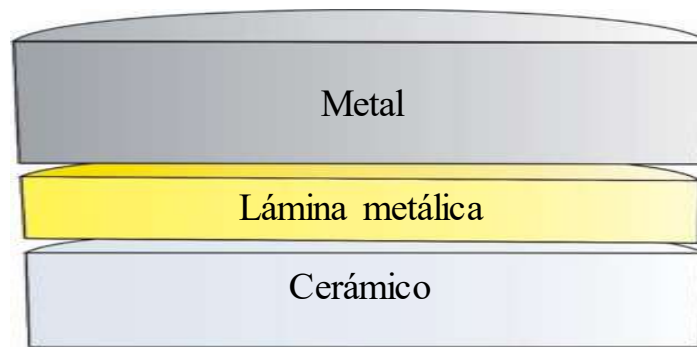


Figura 2. 7 Esquema de las uniones por *brazing* cerámico/metal.

El *brazing* se ha utilizado, debido a las ventajas que tiene, para unir piezas de geometría compleja, además el proceso se puede automatizar para realizar uniones en serie, lo cual resulta económico. Dicha técnica se utiliza en diferentes industrias, sus aplicaciones van desde piezas de corte como la unión de insertos cerámicos las cuales son sometidas a grandes desgastes, y en donde se requiere que posean grandes durezas para poder maquinar aleaciones que poseen alta dureza, unir piezas aeroespaciales en las cuales se necesita tener más control en su procesamiento.

Así mismo, resulta necesario el uso de láminas metálicas como elemento de unión que soporten altas temperaturas es necesario que el coeficiente de expansión térmica de este elemento de unión sea lo bastante similar a las de los materiales a unir para reducir la aparición de cualquier defecto, ejemplos de ello se presenta en la Figura 2.8 [28].

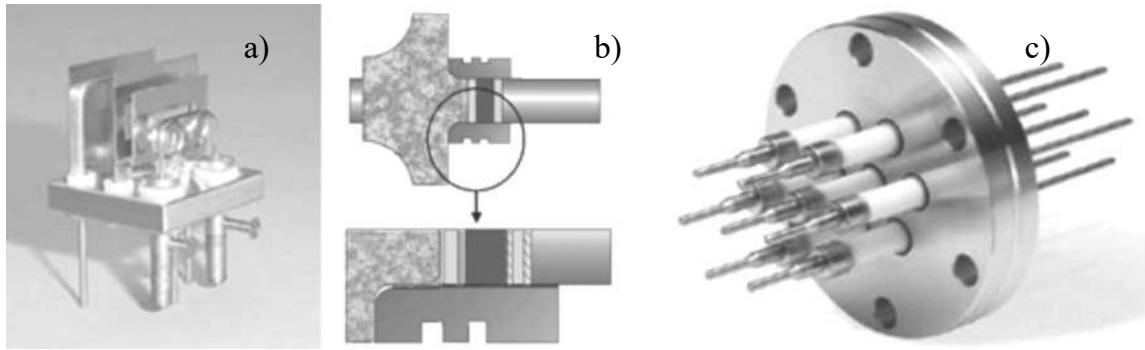


Figura 2. 8 Ejemplos de uniones cerámico/metal: a) componente de un manómetro, b) rotor cerámico de un turbo cargador, c) alimentador de corriente [29].

Este método de unión fue aprendido de manera empírica a partir de lo observado por trabajadores metalúrgicos, los cuales primero utilizaban uniones con plomo y estaño, ellos observaron que estos materiales tenían puntos de fusión muy bajos, después se utilizaron aleaciones como los latones, los cuales presentaron características deseables en uniones con materiales base, como la plata, cobre y estructuras de aceros [27].

Las ventajas de dicha técnica son las siguientes:

- a) *capacidad para fabricar piezas a partir de multi-componentes;*
- b) *se pueden obtener áreas de unión extensas;*
- c) *la temperatura de unión es relativamente baja, en comparación con los materiales base empleados;*
- d) *buena capacidad para la distribución de esfuerzos y la transferencia de temperatura;*
- e) *habilidad para unir materiales porosos;*
- f) *habilidad para unir grandes ensambles de diversos materiales con condiciones libre esfuerzos;*
- g) *permite preservar las propiedades metalúrgicas de los materiales metálicos;*
- h) *reproducibilidad y validación de la calidad de la unión;*
- i) *habilidad para unir materiales disímiles.*

Por otra parte, desde el punto económico, las uniones cerámico/metal pueden resultar muy costosas debido a que por lo general se requiere el uso de elementos de unión metálicas o aleaciones especiales con espesores muy finos ($\sim 20 \mu\text{m}$), las cuales interaccionan con ambos

materiales base [27]. En este tipo de uniones existen diversos factores que determinan la realización exitosa de las uniones, en donde la mojabilidad entre elemento de unión, la temperatura, rugosidad, tiempo de permanencia, atmósfera y presión juegan un papel importante.

2.9.1 Energía de superficie y tensión superficial.

Uno de los factores que intervienen en las uniones es la tensión superficial, sobre todo del material utilizado como elemento de unión. En la Figura 2.9 es posible observar a un átomo en la posición A el cual se encuentra en el volumen del material, en donde todos los posibles enlaces que podría formar se encuentran cubiertos por los átomos colindantes, mientras que para el caso del átomo situado en la posición B el cual se sitúa en la superficie solo tiene algunos enlaces ocupados por los átomos próximos a él y ocasionalmente moléculas de vapor, pero aun presenta enlaces libres.

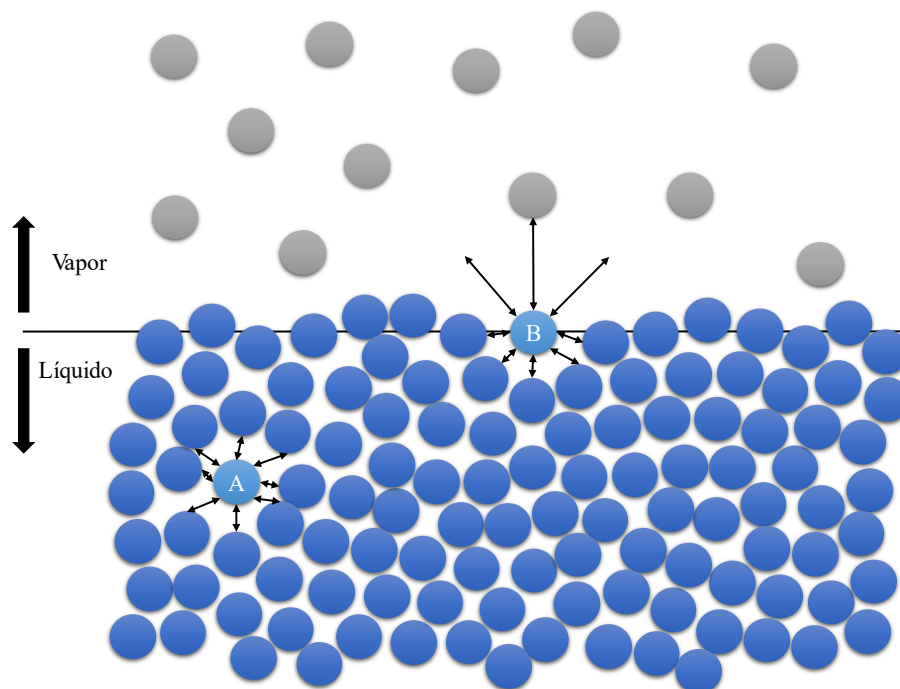


Figura 2. 9 Diagrama de energía de superficies, átomo A rodeado con el volumen del material, átomo B situado en la superficie [30].

Debido a esto la energía potencial de los átomos situados en la superficie presentan mayor energía que los que se encuentra en el volumen del material. Dicha energía potencial situado en la superficie del material se le conoce como energía de superficie. [27]

Esta energía de superficie de similar manera ocurre en los líquidos la cual se encuentra directamente relacionada con la capacidad del líquido a formar gotas, mientras más pequeña es dicha gota más tendencia a formar esferas posee, esto se debe a que posee menor relación de radio entre la superficie y el volumen, dando como resultado que la energía de superficie es mayor que su energía volumétrica.

La superficie de un líquido actúa como una capa elástica que cubre el volumen, en otras palabras, se encuentra bajo la fuerza de tensión (F) del líquido, es conocida como tensión superficial (γ) y es definido como la fuerza que se requiere para incrementar la superficie de un líquido por unidad de área, en condiciones isotérmicas la tensión superficial y la energía de superficie son equivalentes [30].

2.9.2 Mojabilidad.

La mojabilidad es definida como la capacidad que tiene un líquido para dispersarse de manera homogénea sobre un sustrato. Esta característica es necesaria para poder realizar uniones por el proceso *brazing* debido a que se requiere que el elemento de unión al ser fundido moje las dos superficies tanto del metal como del cerámico. Uno de los criterios necesarios para determinar si un sustrato es mojado o no es el ángulo de contacto [31].

Una de las técnicas más utilizadas para medir el ángulo de contacto es por medio de gota sesil, en donde se analiza el ángulo formado entre una gota de algún líquido sobre un sustrato. Diversos estudios señalan que el líquido formado no moja cuando su ángulo de contacto está situado en un rango de $90^\circ < \theta < 180^\circ$ [30, 31], generando con ello diversas dificultades para que el proceso de unión se realice de manera homogénea como se ilustra en la Figura 2.10 en donde se observa la formación de una gota de metal líquido sobre un sustrato cerámico en donde no hay una buena mojabilidad y en la unión da como resultado la formación de islas sin unir, sin embargo, esta condición puede ser contrarrestada con otros aspectos involucrados en el proceso.

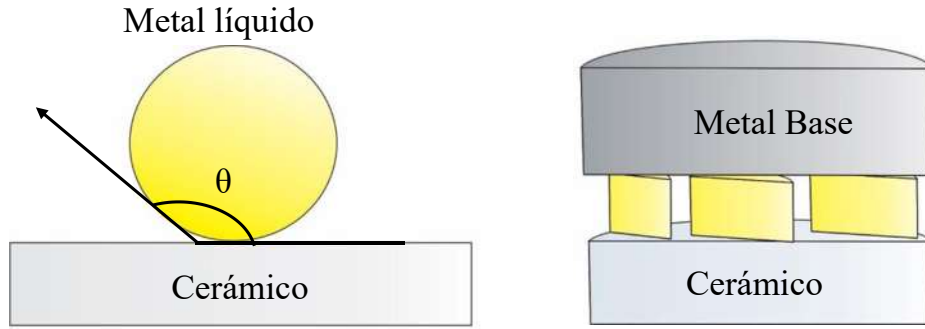


Figura 2. 10 Esquema de para ángulos de contactos en el rango de $90^\circ < \theta < 180^\circ$.

Por otra parte, se dice que se tiene mojabilidad completa cuando el rango en donde se sitúa el ángulo de contacto es de $0^\circ < \theta < 90^\circ$, teniendo como resultado que el líquido se disperse homogéneamente en los sustratos, esto es visible en la Figura 2.11 en donde se observa el ángulo de contacto menor y mayor dispersión ya una vez realizada la unión

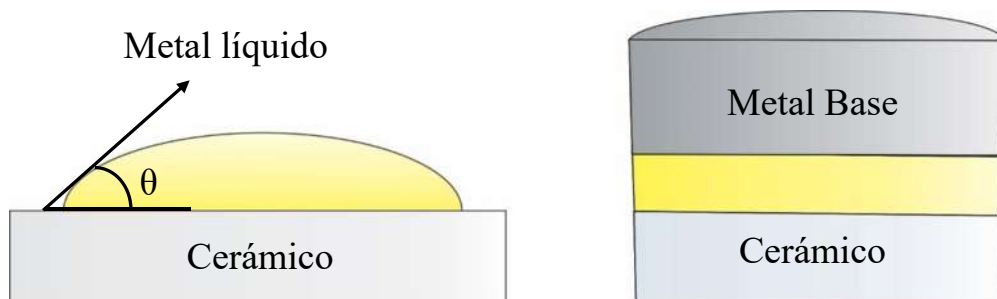


Figura 2. 11 Esquema para ángulos de contacto en el rango de $0^\circ < \theta < 90^\circ$, es decir buena mojabilidad.

2.9.2.1 Mojabilidad no reactiva.

La mojabilidad de un sólido por parte de un líquido no reactivo se describe por la ecuación de Young, ecuación (2.1) y de Young-Dupré ecuación (2.2).

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \quad (2.1)$$

$$\cos\theta = \frac{W_a}{\sigma_{lv}} - 1 \quad (2.2)$$

En donde:

θ = ángulo de contacto

σ_{sv} = energía de superficie sólido/vapor

σ_{sl} = energía de superficie sólido/líquido

σ_{lv} = energía de superficie líquido/vapor

W_a = relación de las energías libre.

De acuerdo con la ecuación el ángulo de contacto θ en un líquido no reactivo resulta de las fuerzas que compiten en el fenómeno de adhesión entre líquido/sólido que se expresa por el valor del trabajo de adhesión W_a (2.3) la cual promueve el mojado y la fuerza de cohesión del líquido tomando en cuenta la energía de superficie del líquido la cual actúa en oposición a esta, es posible analizar en la Figura 2.12 [31].

$$W_a = \sigma_{sv} + \sigma_{lv} - \sigma_{sl} \quad (2.3)$$

Por lo tanto, de acuerdo con la ecuación 2.2 un buen mojado es aquel en el que el ángulo de contacto entre el metal líquido y el sustrato es casi cero, se puede determinar que, si el trabajo de adhesión es cercano a la energía de cohesión del líquido, dando como resultado el mojado.

Esta condición resulta exitosa en una mojabilidad entre metales líquidos y metales sólidos debido a que este tipo de interacciones son de naturaleza metálica, existen metales líquidos que son capaces de mojar semiconductores como Si, Ge o SiC porque estos sólidos, aunque poseen una unión covalente en sus superficies actúan con carácter metálico.

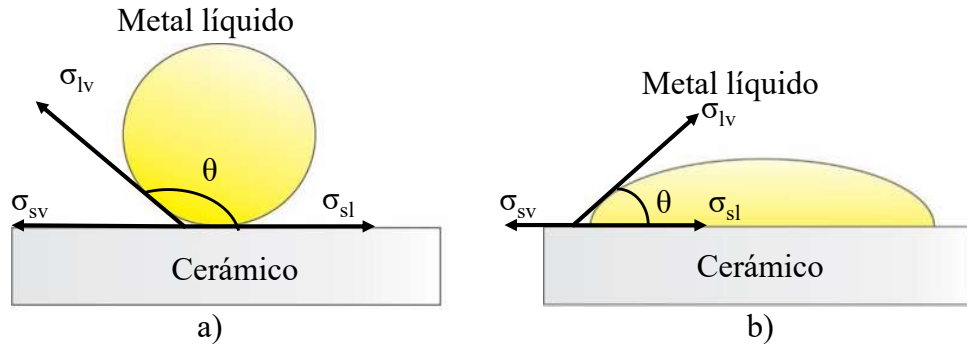


Figura 2. 12 Mojabilidad, a) no moja y b) moja.

Entonces los metales líquidos son capaces de mojar cerámicos como carburos, nitruro o boruros de metales de transición por su significativa parte de cohesión de estos materiales provistos de enlaces metálico. Sin embargo existe una cantidad considerable de materiales que no son mojados por metales líquidos por su naturaleza iónica-covalente y en este caso el sistema de adhesión es provista por una débil unión por interacciones del tipo Van der Waals [31].

2.9.2.2 Mojabilidad reactiva.

La mojabilidad de un cerámico por un metal líquido puede ser asistido por fenómenos en el proceso que se encuentran fuera del estado de equilibrio generando reacciones que por ende deben ser consideradas, debido a que generan una afectación que pueden resultar benéficas, en donde la superficie del sustrato cerámico sufre una serie de reacciones produciendo una interfase que tenga más facilidad para ser mojada por el metal líquido y esto se ve influenciado por los siguientes aspectos [23].

- El ángulo de contacto en el sistema reactivo varía por 2 ángulos característicos de contacto el inicial θ_0 el cual es el ángulo de sustrato no reactivo $\theta_c = \theta_0$ y el ángulo del sustrato de productos de la reacción $\theta_p = \theta_f$.
- El tiempo de dispersión del metal/metal y metal/cerámico es de un rango distinto en el inicio del proceso que, al ocurrir la reacción, en donde si llega a existir una dispersión en un menor tiempo en el sustrato reactivo que en el no reactivo.

- La velocidad de reacción interfacial, en donde es posible que al observar el aumento de la línea triple de reacción. El cual se da debido a dos fenómenos los cuales son el proceso difusivo de transporte de material de los especímenes en reacción (formación de la línea triple) y las reacciones localizadas en la línea triple.

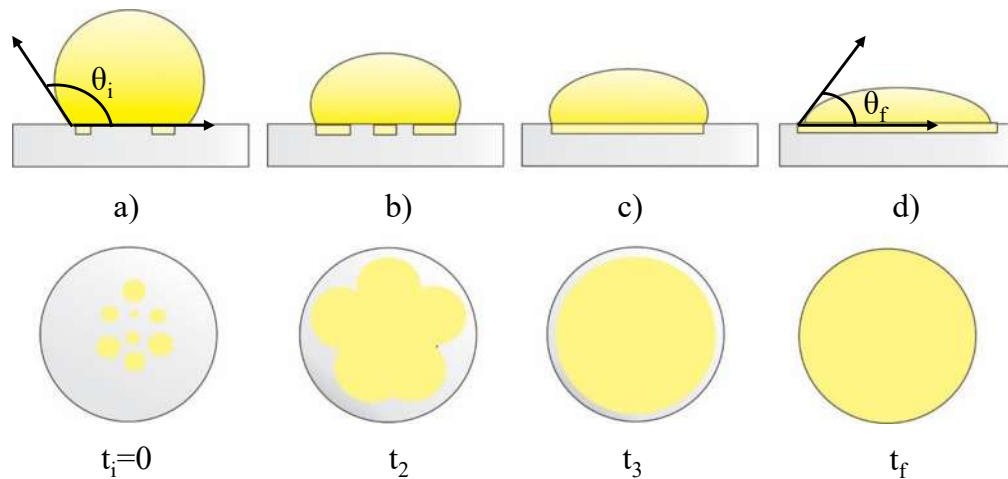


Figura 2. 13 Esquema de la mojabilidad reactiva a distintos tiempos a) $t_1=0$ mojabilidad casi nula, b) mojabilidad t_2 , c) mojabilidad t_3 , d) mojabilidad tiempo final [24].

Landry y Eutathopouls [32] muestran cómo comienza a generarse mojabilidad reactiva al estudiar la dinámica de la mojabilidad del aluminio a un carbono vítreo, observando que primeramente se tiene un ángulo de contacto grande, pero conforme transcurre el tiempo se genera una capa de reacción formando una línea triple en donde el metal líquido comienza a mojar el sustrato cerámico, esto es por la formación de un producto que posee mayor mojabilidad que el cerámico inicial como se muestra en la Figura 2.13 [32] en donde se observan las etapas del proceso, el crecimiento de la capa de reacción, la dispersión y el incremento de la mojabilidad en dicho sustrato, primeramente analizándolo en un tiempo 0 (Figura 2.13 a) y conforme se transcurre en ese tiempo el sustrato comienza a existir mayor mojado debido a la interacción que ocurre en la línea triple, hasta llegar a la mojabilidad completa (Figura 2.13 d).

Por otra parte, se ha analizado que es posible mejorar la mojabilidad con el uso de elementos no reactivos que generan una dispersión por una interacción entre ellos con el metal líquido por

fuerzas de Van der Waals o por materiales reactivos como es el caso de elementos como el Ti, In, Zr, Hf o Nb [29]. Como es posible observar la mojabilidad reactiva presenta como gran diferencia la formación de reacción en la superficie del sustrato el cual es fácilmente mojado por el líquido, mientras que en la no reactiva no se presenta esto.

2.9.3 Factores involucrados en el proceso *Brazing*.

Diversos son los factores que llegan a verse involucrados en el proceso *brazing*, debido que al existir alguna variación de estos genera una gran cantidad de cambios en los resultados de las muestras obtenidas, es por ellos que es necesario analizar para poder determinar las mejores condiciones para realizar una unión por este método.

2.9.3.1 Capilaridad en el proceso de unión.

En los procesos de unión por *brazing* es utilizado comúnmente los arreglos tipo sándwich; en donde se debe tomar en consideración la capilaridad de los dos sólidos involucrados en la unión como se muestra en la Figura 2.14 en donde se observa la presencia del sustrato metálico con un ángulo de contacto θ_M y un sustrato cerámico con un ángulo θ_C los cuales son distintos entre si pero siendo el ángulo del metal menor es decir si está siendo mojado por el metal líquido mientras que entre el sustrato cerámico y el metal líquido el ángulo es más grande.

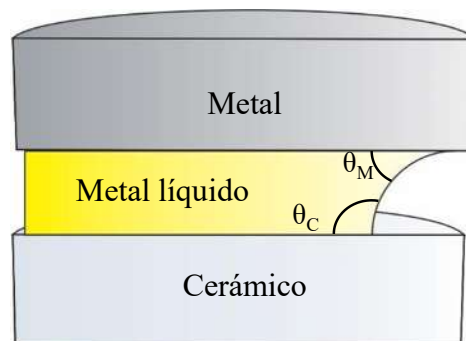


Figura 2. 14 Capilaridad y diferencia entre los ángulos de contactos del sustrato cerámico y metálico.

Se puede visualizar que para que se realice la unión tendrá que cumplir con la condición en donde los ángulos formen un ángulo total menor a 180° ($\theta_M + \theta_C < 180^\circ$). Para que este caso se genera un tipo de mojabilidad compuesta el ángulo de contacto entre el líquido y del sustrato metálico debe

ser menor, en donde junto con el trabajo de adhesión se genera la mojabilidad del sustrato cerámico [31].

2.9.3.2 Temperatura.

Se ha observado que es necesario que la temperatura de unión sea incrementada y se encuentre en un punto mayor a la temperatura de fusión del elemento de unión utilizado. El incremento de la temperatura de unión facilita o induce la extensión de las reacciones químicas, así como una mejor dispersión del metal líquido sobre ambos sustratos, sin embargo, impacta en los coeficientes de expansión térmica de los materiales a unir, al momento de realizarse el enfriamiento se puede generar una fractura debido a los esfuerzos residuales [33]. Además, es bien conocido que a mayor temperatura se genera a una mayor movilidad de los átomos y las dislocaciones, ayudando a la difusión [34].

2.9.3.3 Rugosidad.

Las características físicas de los sustratos, como la rugosidad la cual puede impactar de manera considerable en la dispersión del metal líquido, esta mojabilidad puede ser impedida por las diferencias de los ángulos de contacto de distintos materiales los cuales presentan rugosidades muy grandes, en el caso de los cerámicos esta superficie pueden ser muy variable debido a la presencia de porosidades, así como también, que algunos de los cerámicos cuya superficie es heterogénea. Por otra parte, aunque existen datos sobre la mojabilidad de las superficies de distintos cerámicos, estos no son tan confiables debido a que, son difíciles de reproducir los mismos resultados al realizar las mismas pruebas, además de que al momento de realizar la unión pueden producirse cambios en la superficie como en el caso de la mojabilidad reactiva.

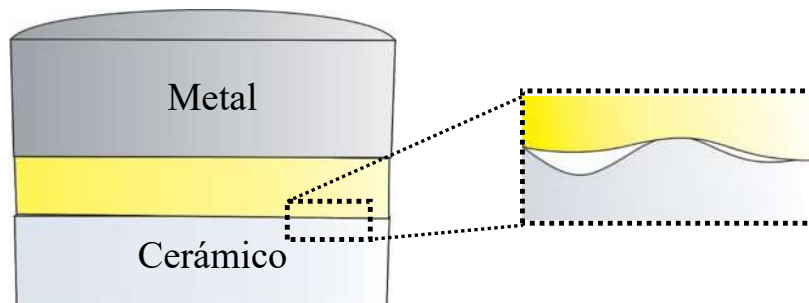


Figura 2. 15 Rugosidad del sustrato cerámico en contacto con el metal líquido.

En la Figura 2.15 se muestra cómo la rugosidad puede afectar la unión entre el cerámico y la intercapa de unión, generando pequeñas zonas sin unir [35].

2.9.3.4 Tiempo de permanencia.

El tiempo en el cual la unión se mantiene a una temperatura máxima permite que se den las interacciones de difusión y traslado de material, como es observable en el proceso difusivo en fase sólida, sin embargo, este ocurre con mayor rapidez en fase líquida, esto fue observado por Lemus y col [26] en donde se realizaron uniones en fase sólida de nitruro de silicio a niobio y titanio utilizando temperatura de 1200°C a 1600°C y al incrementar el tiempo de permanencia es posible observar que la interacción entre el Si_3N_4 y Ti, en donde la zona de interacción incrementa a medida que se incrementa el tiempo de permanencia y la generación de distintas fases las cuales impactan directamente en las propiedades de la unión. Como es posible observar en la Figura 2.16 en donde se esquematiza cómo se genera el crecimiento de esta zona de reacción.

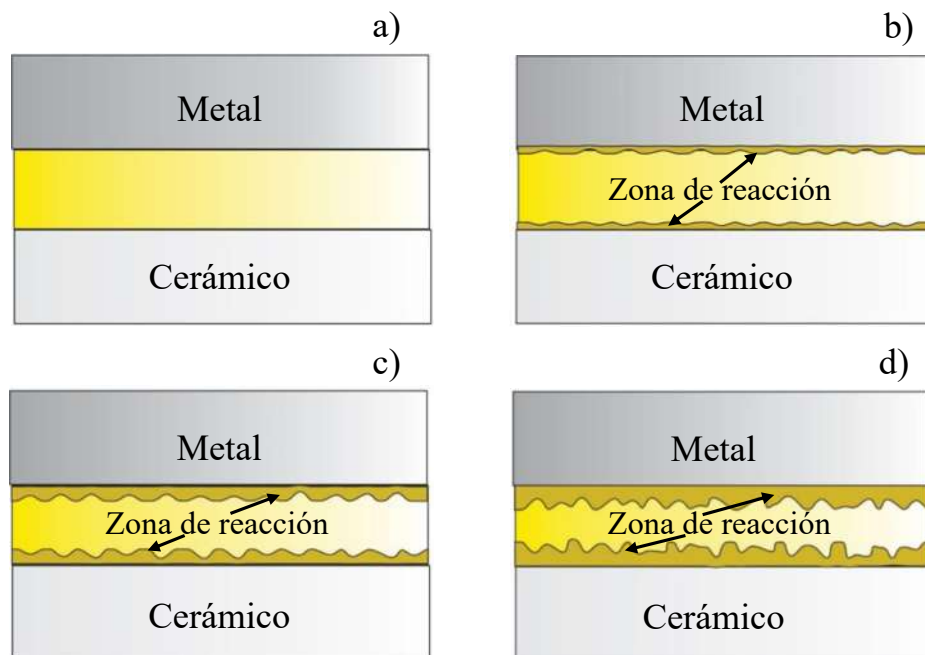


Figura 2. 16 Crecimiento de la zona de reacción a) a un tiempo 0, b) tiempo t₁ c) t₂ y d) t₃ [26].

2.9.3.5 *Atmósfera.*

La atmósfera de trabajo en lo particular la presión parcial de oxígeno [36] puede llegar a afectar la energía interfacial, y esto es por los distintos fenómenos fisicoquímicos durante el calentamiento los cuales son los siguientes:

- La oxidación de los sustratos, tanto de los cerámicos y del metal, en lo particular los metales los cuales poseen gran afinidad por el oxígeno sobre todo en ambientes con gases oxidantes como O₂, H₂O, CO₂.
- Oxidación del metal líquido lo cual resulta típico en metales como el Al y Pb, aun utilizándose gases inertes, esta oxidación inhibe la dispersión, lo cual causa poca mojabilidad, además de aumentar el ángulo de contacto.
- La desoxidación de los sustratos que inicialmente están oxidados, en vacío o en atmósferas reductoras como en sustratos de SiC.
- Desoxidación de metal líquido en vacío como el Al en vacío o Pb en algunas atmósferas reductoras de alta pureza [35].

2.9.3.6 *Presión.*

La presión externa que se aplica en la unión puede determinar el grosor de la intercapa, cuando la presión externa P_{ext} al líquido formado por la lámina de unión es mínima, comparada con la presión capilar, el líquido se mantendrá dentro de la zona entre el cerámico y el metal como se observa en Figura 2.17 a). El metal líquido podría salirse solo si la presión externa es mayor a la presión del menisco P_c* del metal líquido formado en la orilla del ensamble [23]. Y teóricamente resulta fácil calcular, como se muestra en la siguiente ecuación 2.4.

$$P_c^* = \frac{\sigma_{Lv}(\sin\theta_A - \cos\theta_B)}{e_0} \quad (2.4)$$

También existe el caso en donde la presión del menisco es negativa en este caso tanto la presión capilar y la externa se dirigen en la misma dirección generando un decremento del espesor de la intercapa de unión b).

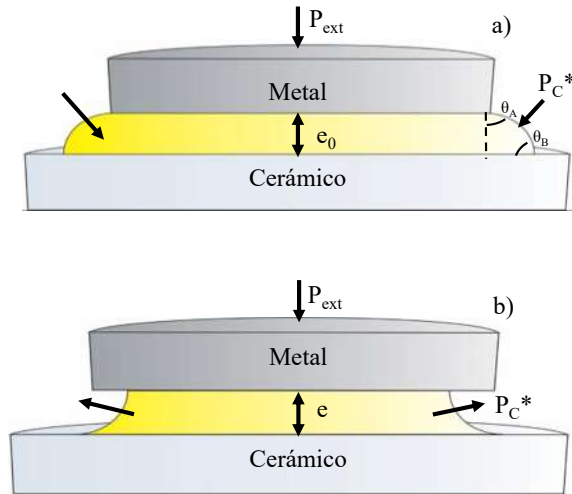


Figura 2. 17 Esquema del efecto de las presiones externas en las uniones a) presión externa menor a la presión capilar, b) presión externa y capilar poseen la misma dirección [31].

2.10 Defectos en las uniones disímiles.

Existen distintos problemas que se pueden generar al realizar uniones, esto debido a distintos factores como la mojabilidad, las reacciones químicas y físicas que reducen la fuerza de la unión, así como las diferencias en coeficientes de expansión térmica que generan esfuerzos en los ensambles disímiles, la mala preparación y limpieza de las piezas a unir, los cuales generan una serie de defectos los cuales se puede observar en la Figura 2.18 en donde se muestran los distintos tipos de estos fenómenos, que se generan e impactan en las propiedades mecánicas de la unión [37].

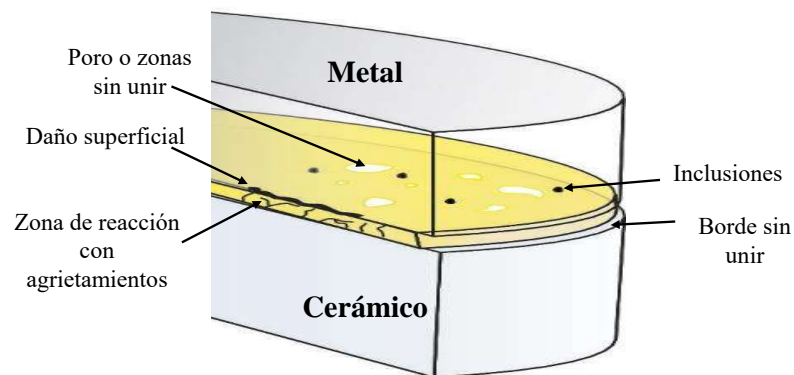


Figura 2. 18 Defectos en las uniones [26].

2.10.1 Esfuerzos residuales y agrietamiento.

Debido a las propiedades físicas, como el coeficiente de expansión térmica (CET) y el módulo elástico tanto del metal y del cerámico generan una cantidad de esfuerzos residuales en el componente durante el proceso de unión, esto se producen durante el enfriamiento afectando la calidad o generación de una falla prematura, debido a que pueden llegar a generar grietas en la zona de la interfase. En el gráfico de la Figura 2.19 es posible observar estas diferencias en el coeficiente de expansión térmica de distintos materiales, la cual es considerable entre materiales cerámicos y metálicos [37].

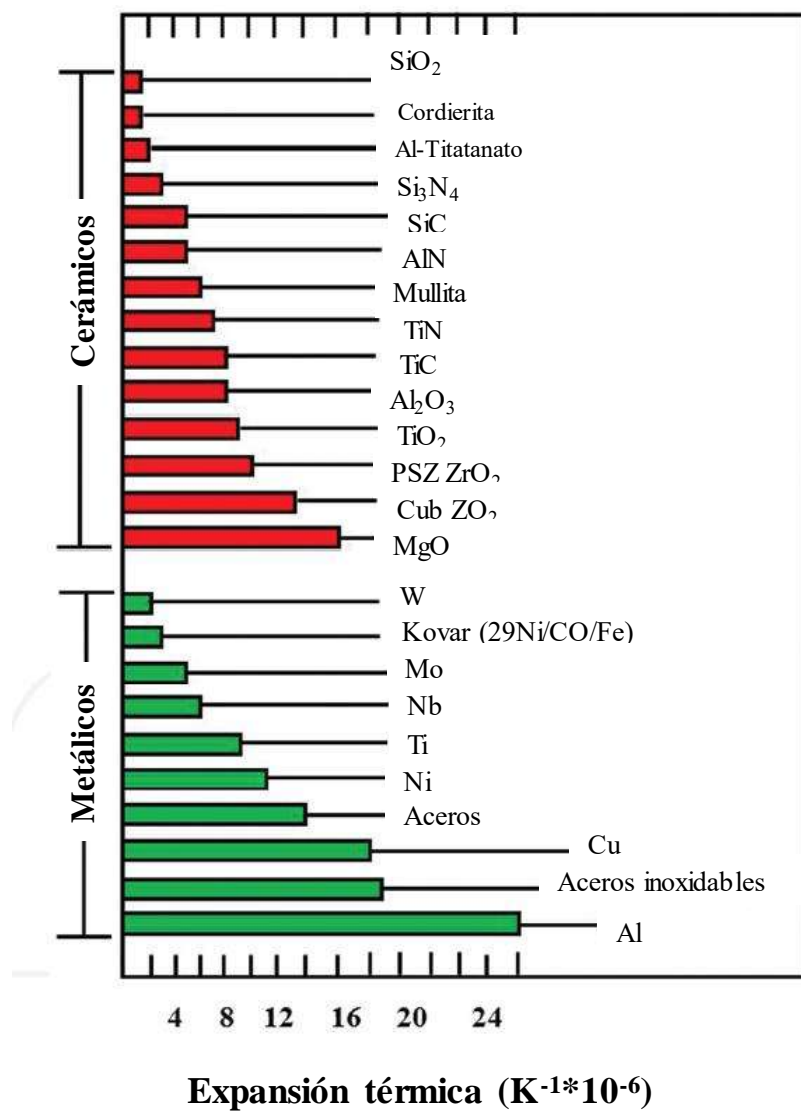


Figura 2. 19 Gráfico de los distintos coeficientes de expansión térmica, entre materiales cerámicos y metálicos [37].

Cuando la temperatura comienza a disminuir, la solidificación del elemento de unión y el metal a unir encojen más que el cerámico, generando una gran cantidad de esfuerzos residuales, sin embargo para solucionar este problema es recomendable utilizar metales dúctiles como elementos de unión con contenidos de Ag o AgCu o el uso de láminas con coeficientes de expansión similares a las del cerámico o intermedios a estas, como Mo, W, etc. generando como opción arreglos de uniones tipo sandwich con distintas laminas, por otra parte la formación de fases intermetálicas o duras en la intercapa de unión puede afectar también la formación de esfuerzos residuales.

Sin embargo, se podrían utilizar compuestos como láminas constituidas de metales suaves y metales duros en su composición como Cu/Mo-Cu [37]. Estos esfuerzos no solamente son resultados de CET sino también de la geometría de los compactos, para el caso de materiales a unir con morfología rectangular se generan mayor cantidad de esfuerzos las cuales se concentran en las esquinas, mientras que las uniones realizadas con componentes en de morfología circular, disipan más estos esfuerzos [37].

2.10.2 Inclusiones, contaminaciones y porosidades.

La manera que se preparan las muestras para ser unidas, se puede tener presencia de contaminaciones como grasas, aceites o con material con el cual se realizó el corte o desbaste de las superficies o en los procesos de maquinado del material, por ello es importante realizar una limpieza de las superficies de los materiales a unir, así como, de las láminas que ayudarán a la unión.

Otro factor de interés es la porosidad remanente la cual puede ser causada por distintos factores, entre ellos una rugosidad superficial excesiva en los materiales base, generando zonas sin unir, los cuales se pueden presentar en los bordes de la unión, o también esta porosidad se puede generar por gases remanentes atrapados, los cuales son producidos por una reacción interfacial, en algunos cerámicos a ciertas temperaturas presentan una descomposición, en donde disocian, generando gases como es el caso del nitruro de silicio [37].

2.11 Materiales precursores.

La combinación de materiales disímiles, debido a que de manera individual presentan buenas propiedades y diversas aplicaciones en distintos sectores industriales, con el fin de ampliar sus aplicaciones se ha observado su uso en uniones disímiles con el fin de ampliar las aplicaciones de dichos materiales, por ello se dará una descripción de los materiales utilizados para este proyecto.

2.11.1 Inconel 600.

Es una aleación base níquel con contenidos de 14-17% de Cr, 6-10% Fe, 0.15 C máximo, 1% Mn, 0.0015 S, 0.5 máximo de Si, 0.5 máximo en Cu. Entre sus propiedades posee una densidad de 8.42 g/cm³ y un coeficiente de expansión térmica de 15.1 μm/mK, punto de fusión de 1415°C. Los usos típicos de esta aleación involucran una variedad de temperaturas de servicio desde temperaturas criogénicas, hasta 1093°C, en usos de procesos químicos debido a la resistencia a temperaturas altas y resistencia a la corrosión, en equipos de tratamientos térmicos, piezas electrónicas y automotrices, así como en reactores nucleares [38]. Por ser una aleación de base níquel presenta una alta resistencia a la corrosión en condiciones reductoras y por la alta cantidad de cromo en condiciones oxidantes. además de ser resistente a una variedad extensa de ácidos.

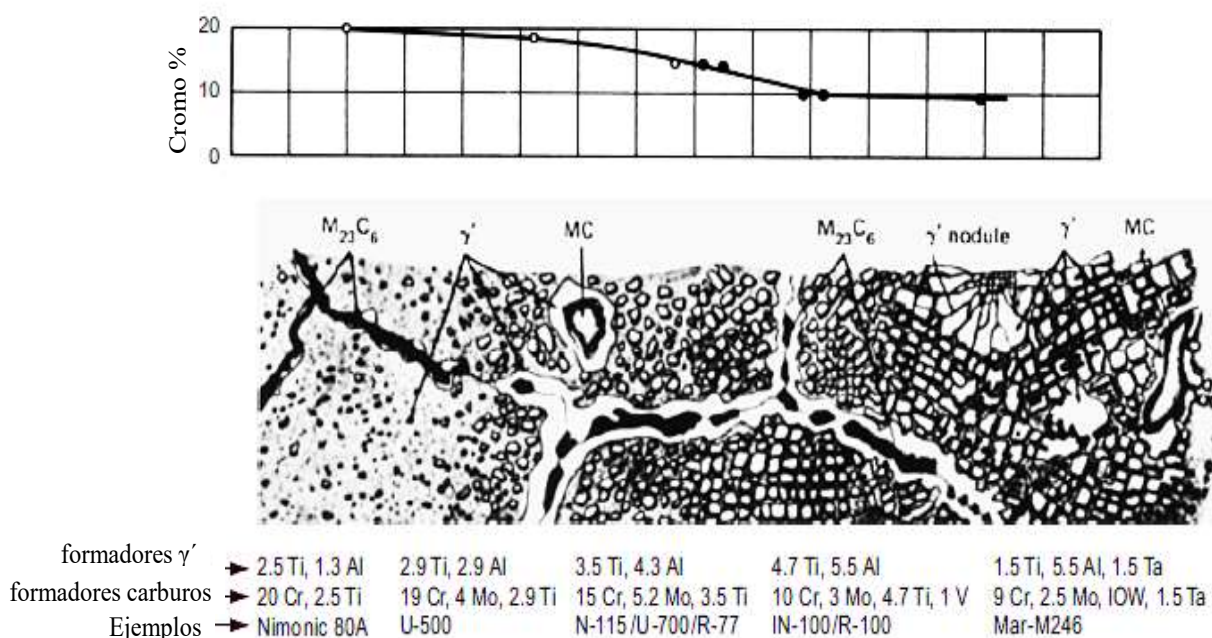


Figura 2. 20 Evolución de la microestructura y contenido en las súper aleaciones base níquel [38].

El Inconel posee una microestructura la cual consiste en una matriz austenítica γ (FCC) con una gran variedad de fases secundarias, formadas por carburos, MC , $M_{23}C_6$, M_6C y M_7C_3 , y la fase γ' (FCC). Estas fases le proveen resistencia a las super-aleaciones por la precipitación de manera dispersa en la matriz.

Dichos precipitados son del tipo esférico pero los cuales pueden pasar a una morfología cúbica, como se observa en la Figura 2.20. Por otra parte, es posible observar la presencia de los carburos que se generan, esencialmente se pueden encontrar en los límites de grano y su formación involucra algún elemento de aleación como es el caso del cromo. Los distintos componentes de la aleación son diversos y los beneficios que generan son distintos los cuales se describen a continuación y se presenta en la Figura 2.21:

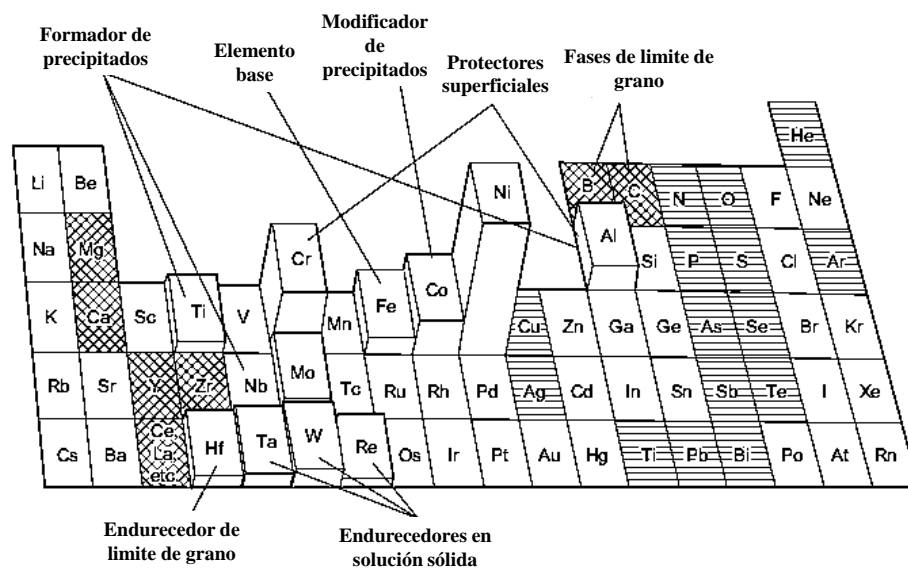


Figura 2. 21 Elementos de aleación en superaleaciones base níquel, los elementos de mayor tamaño son los que tienen mayor presencia, los elementos marcados por líneas cruzadas son benéficos, y los elementos marcados por líneas horizontales son elementos nocivos [38].

Cromo: Resistencia a la corrosión en medio oxidantes y a la oxidación a alta temperatura.

Hierro: usado típicamente en las superaleaciones base níquel para reducir costos, incrementar la solubilidad del carbono en el níquel, además de brindarle una resistencia al H_2SO_4 .

Silicio: está típicamente presente en cantidades muy pequeñas como un elemento residual desoxidante en el procesamiento de las superaleaciones o como promotor de resistencia a la oxidación a alta temperatura, la cantidad de este elemento debe ser cuidadosamente controlado debido a su efecto estabilizador de carburo e inter metálicos.

Carburos: generan una afectación importante en la resistencia a la corrosión debido a que se generan con la interacción del cromo con el carbono, además de que precipita en los límites de grano durante los tratamientos térmicos o el soldar el material y por consecuencia promueven la corrosión intergranular o a la fractura en servicio.

2.11.2 Lámina de aleación cobre-zinc.

La aleación utilizada fue de una composición de 70% en peso de cobre y un 30% de zinc Figura 2.22, la cual se vuelve líquida a una temperatura de 950°C aproximadamente, en el estado líquido el zinc y el cobre son completamente solubles, sin embargo, conforme se baja la temperatura esta solubilidad comienza a disminuir, llegando a un límite de solubilidad del 33% en la fase α .

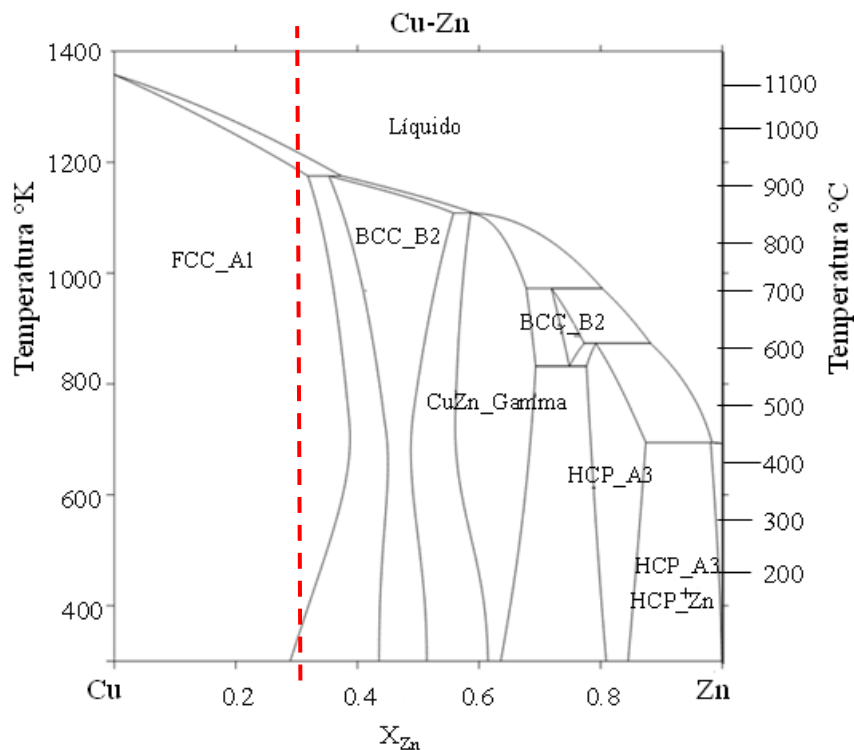


Figura 2. 22 Diagrama Cu-Zn, con la concentración de 30% Zn marcada por la línea punteada [39].

Para el caso de las aleaciones con esta concentración de 30% Zn poseen una estructura FCC, esta aleación posee una alta ductilidad, y alta resistencia, por ello deben ser aleación con pequeños contenidos de impurezas, es utilizada generalmente en forma de tubos, flejes y láminas, instrumentos musicales esto es debido, además de que puede ser ablandada a una temperatura aproximada de 600°C [40].

2.11.3 Nitruro de molibdeno.

El nitruro de molibdeno es un cerámico el cual no ha sido ampliamente estudiado teniendo propiedades mecánicas buenas, así como sus propiedades catalíticas y eléctricas, además de su buena resistencia a ataques químicos. Posee un enlace químico mayormente covalente al igual que el nitruro de silicio y una densidad de 9.4 g/cm³.

Dicho material posee 3 fases: α la cual contiene 1.08% de nitrógeno, la fase γ -Mo₂N es estable a altas temperaturas, su estructura es cúbica, y la fase β -Mo₂N la cual es estable a bajas temperaturas y su estructura es tetragonal centrada en el cuerpo. La manera en la que se produce puede ser por distintos métodos, entre ellos está el utilizar polvos de Mo o MoO₃ y someterlos a una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 750°C [41, 42].

2.12 Estado del Arte.

Existen varios estudios sobre la unión de nitruro de silicio a diversos materiales, entre ellos se encuentra el trabajo realizado por Brochu y col. [43] en donde analizan la unión por soldadura fuerte de nitruro de silicio a una aleación base hierro utilizando cobre y una aleación ABA (Cu-Ti) como intercapa de unión. Para el procedimiento experimental se utilizaron compactos de nitruro de silicio con una cantidad de aditivos de itria y alúmina del 8% en peso, y para el metal a unir la aleación de hierro aluminio, por otra parte, para la aleación activa de soldadura fuerte se utilizó polvo fino de titanio al cual se le realizó una depositación química de cobre. Las temperaturas de unión utilizadas fueron de 925, 975 y 1025°C por tiempos de permanencia de 1, 3, 6 y 12 min, utilizando un flujo de gas argón durante el proceso. Ellos obtienen una buena interacción de cobre con el cerámico además de la formación de fases entre el Cu-Si-Ti. A su vez es posible observar que la interacción del cobre y el titanio con la aleación hierro aluminio

también resultó ser buena debido a que es posible apreciar la formación de precipitados entre los componentes de la aleación y el material utilizado como elemento de unión, esto debido por la presencia de estas interacciones.

Por otra parte, Ceja-Cárdenas y col. [44] realizaron uniones por soldadura fuerte de nitruro de silicio utilizando una lámina de niobio y una aleación Cu₇₀-Zn₃₀ como intercapa, por medio la configuración de ensamble Si₃N₄/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/AISI-304, utilizando 1000°C de temperatura de unión con distintos tiempos de permanencia de 5, 20 y 40 min esto lo realizaron en un horno tubular horizontal con una atmósfera de argón. Ellos realizaron un acercamiento en la interfase Si₃N₄/Nb y les fue posible observar algunos productos de reacción, en donde se notaba la presencia de precipitados globulares los cuales se encontraban situados muy cercanos al cerámico muestran un contenido considerable de Nb, mientras que los precipitados en forma de fibras situados muy cercanos al Nb muestran algún contenido de silicio, lo cual indica que existió una difusión por parte de los componentes cerámicos y del Nb mostrando de dicha manera que se logra una unión, y una buena interacción.

Sin embargo, debido a esta formación de precipitados o zona de reacción, los cuales pueden estar formados por fases duras o intermetálicos, como ya se ha analizado generan una afectación en las propiedades mecánicas de la unión por la presencia de esfuerzos residuales generados por los distintos coeficientes de expansión térmica, por ello se propone el uso de refuerzos, sea de materiales cerámicos junto con los metales que funcionaran como intercapa de unión.

Ejemplo de ello es lo realizado por He y col. [45] quienes utilizaron las partículas de refuerzo para la unión Si₃N₄/ Acero 42CrMo, a partículas de carburo de tungsteno, con cantidades de partículas en % en volumen de 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% utilizando una temperatura de 1173 K por un tiempo de permanencia de 10 min, en forma similar a las investigaciones anteriores, realizan una comparación en la microestructura del ensamble, ellos analizan las uniones con sus respectivas cantidades de partículas de WC resultados muy similares. La cantidad de partículas de WC impactan en el grosor de la capa de reacción a su vez se observan interacciones de dichas partículas y el Ti, además de la formación de fases con el Cu y Ti. Se observa una distribución más homogénea por parte del cobre y de la plata, generando así una posible distribución de esfuerzos.

Por lo anterior, en el presente trabajo se pretende realizar el estudio de la unión de nitruro de silicio a Inconel 600 utilizando láminas de Cu-Zn como componentes de la intercapa de unión con distintas cantidades en por ciento en peso de MoN, generando así un refuerzo en la interfase y se promueva la resistencia interfacial del ensamble, así como una distribución de las fases presentes en la intercapa de unión.

Capítulo 3.- Procedimiento experimental.

3.1 Introducción.

Se realizaron diversas actividades a lo largo del proceso experimental, una secuencia de las actividades realizadas, así como los parámetros de procesamiento y las técnicas de caracterización empleadas durante cada etapa del presente estudio se resumen en la Figura 3.1.

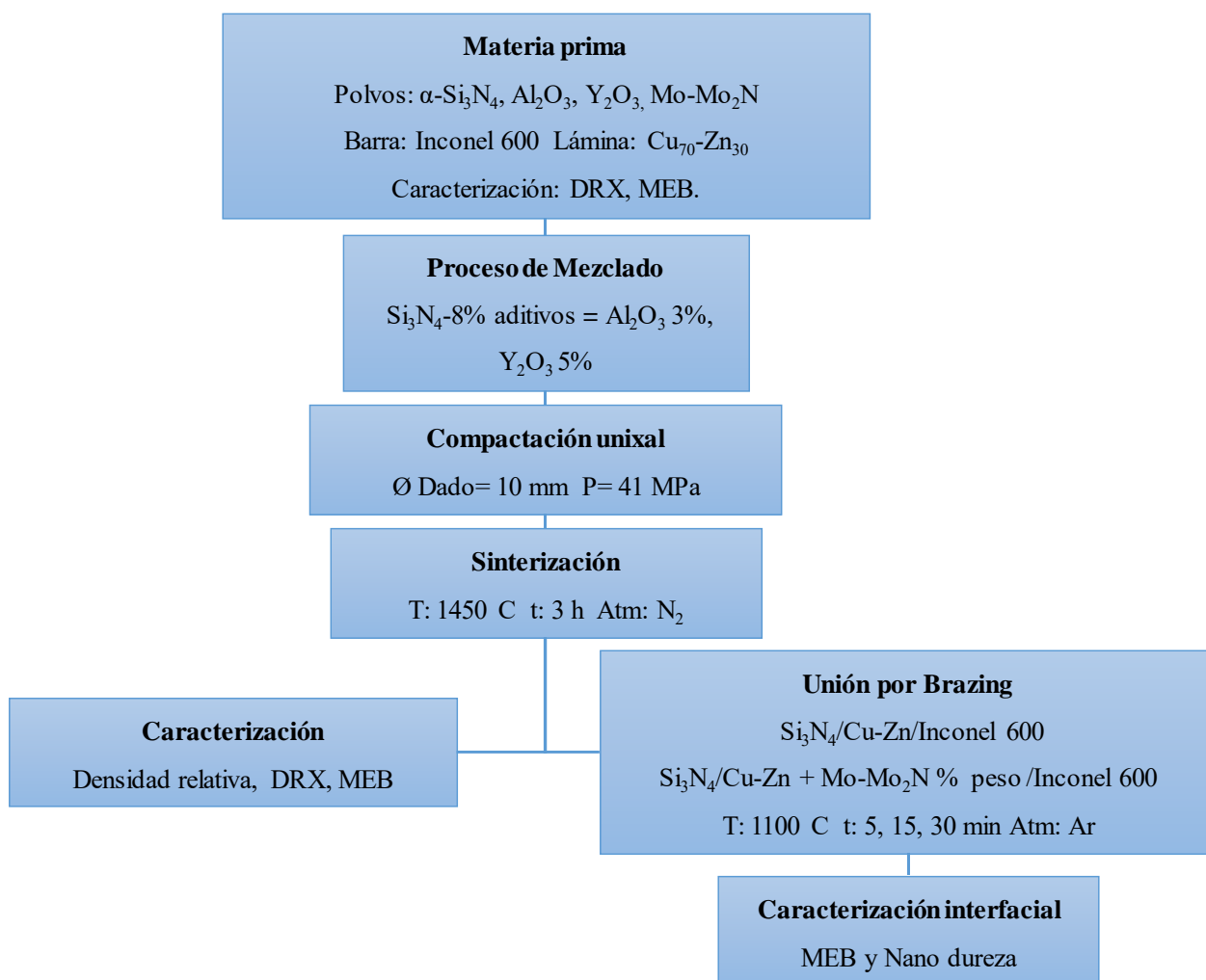


Figura 3. 1 Diagrama general de actividades realizadas en el presente estudio.

3.2 Materia prima.

Los materiales que se utilizaron para la fabricación de los cerámicos fueron polvos de Si_3N_4 (fase α), además polvos de Y_2O_3 y Al_2O_3 los cuales fueron utilizados como aditivos en diferentes cantidades durante el proceso de sinterización. Además, para el proceso de unión por Brazing se utilizó inconel 600 como elemento metálico en las uniones cerámico/metal y lámina de la aleación Cu-Zn como elementos para ser utilizadas como intercapa de unión. La Tabla 3.1 muestra la pureza, dimensiones y los proveedores donde se adquirió dicho material.

Tabla 3.1 Materia prima utilizada en la fabricación y unión de cerámicos de Si_3N_4 .

Material	Forma	Espesor	Pureza (%)	Proveedor
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	Polvos	-	99.9	Aldrich Chemical Company Inc., USA
Al_2O_3	Polvos	-	99.9	Taimei Chemicals Co. LTD. Japan
Y_2O_3	Polvos	-	99.9	Molycorp Minerals, USA
Inconel 600	Barra rectangular	3 mm	99.8	ATI Allegheny ludlum
Cu-Zn	Lámina	0.025 mm	99.8	Johnson Mattley Company
Mo -MoN	Polvos	-		Laboratorio de catálisis, Facultad de ingeniería química. UMSNH

3.3 Secuencias de fabricación de los compactos cerámicos de Si_3N_4 .

A continuación, se describen los pasos a seguir y las técnicas que fueron utilizadas para la fabricación de los compactos cerámicos de nitruro de silicio. Así como las distintas etapas que intervinieron en el proceso de unión cerámico/metal y su caracterización.

3.3.1 Mezclado de polvos.

Inicialmente, para realizar la mezcla de los polvos con las cantidades de aditivos, se estableció la composición con 8% de aditivos y se pesaron utilizando una balanza analítica. La Tabla 3.2

muestras detalladamente las porciones utilizados de cada material, así como el porcentaje total de aditivos para realizar dicha composición.

Tabla 3.2 Composición química de las muestras sinterizadas (% en peso).

Muestra	α -Si ₃ N ₄	Aditivos		Cantidad total de aditivos
		Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	
Si ₃ N ₄ -8	92	3.0	5.0	8

Para realizar una mezcla de forma homogénea y tratar de asegurar la buena distribución de los aditivos se utilizó la técnica de Spray-dryer, dicha técnica de mezclado es descrita a continuación:

- 1) Se pesaron los polvos de Si₃N₄, Y₂O₃ y Al₂O₃ utilizando una balanza analítica según las composiciones previamente descritas en la Tabla 3.2.
- 2) Los polvos se mezclaron con agua destilada en una proporción de 1:15, es decir que por cada gramo de mezcla se agregaban 15 ml de agua.
- 3) Se agregó cada polvo iniciando con el Si₃N₄ y se mezcló por 5 min en cada adición con un lápiz de ultrasonido.
- 4) Después se realizó una agitación magnética a la suspensión preparada a una velocidad de 720 rpm por un tiempo de 30 min.
- 5) Finalmente, la suspensión líquida se pasa a la etapa de secado por atomización utilizando el *Mini-Spray dryer ADL-31*.

Cabe mencionar que durante toda la etapa de secado no se interrumpió el proceso de agitación de la suspensión de los polvos en agua destilada, la secuencia experimental se realizó en base a estudios previos realizados para el sistema Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃, esto con la finalidad de reproducir el proceso de mezclado de los polvos y comparar con investigaciones anteriores. En la Figura 3.2 se muestra un esquema del *Mini-Spray dryer ADL-31*. Las condiciones de operación del *Mini-Spray Dryer* son: Presión del aire 2 kgf/cm², la temperatura de entrada de 180°C, la cual se eligió con el fin de asegurar la eliminación de la humedad presente.

1. Bomba
2. Inyector
3. Válvula
4. Válvula electromagnética
5. Calentador
6. Distribuidor
7. Cámara de secado
8. Ciclón
9. Recipiente del producto
10. Aspirador
11. Tapón
12. Sensor de temperatura de entrada
13. Sensor de temperatura de salida

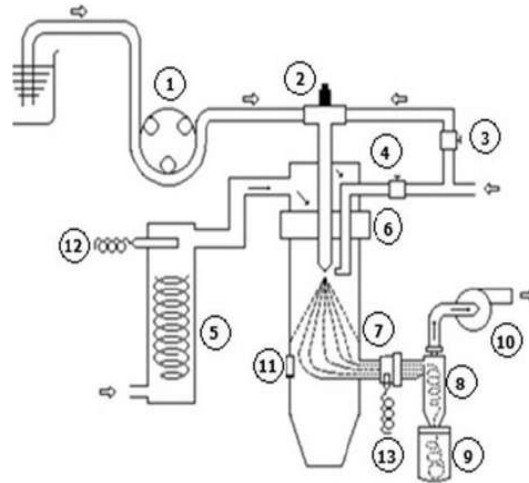


Figura 3.2 Esquema Mini-Spray Dryer [32].

3.3.2 Compactación y sinterización de los polvos.

El proceso de sinterización se llevó a cabo primeramente por medio de una compactación para después ser sinterizadas en forma convencional, es decir la presión y la temperatura fueron aplicadas de manera separada, para ello se realizó el siguiente procedimiento:

- 1) Se determinó en base a las dimensiones del dado y la densidad de la composición de los polvos, la cantidad de mezcla a utilizar para formar los compactos, en este caso se utilizaron 1.3 g de polvos (mezcla) con el propósito de obtener una pastilla de 10 mm de diámetro por 10 mm de alto.
- 2) A partir de los cálculos, se pesaron las cantidades de polvos establecidas por medio de una balanza analítica. Se limpió previamente el dado metálico con alcohol para evitar contaminantes y se colocan los polvos dentro de la cavidad del mismo, enseguida se coloca el punzón para poder aplicar la presión uniaxial (ver, Figura 3.3.)
- 3) El dado metálico es colocado en la prensa hidráulica y compactado a 41 MPa.
- 4) Las muestras se colocan en el horno tubular, el cual cuenta con un flujo de nitrógeno en forma continua. La temperatura de sinterización fue de 1450°C por un tiempo de 3 h. Todas las muestras se dejan enfriar en el horno, manteniendo el flujo de nitrógeno constante hasta alcanzar una temperatura de 700°C.

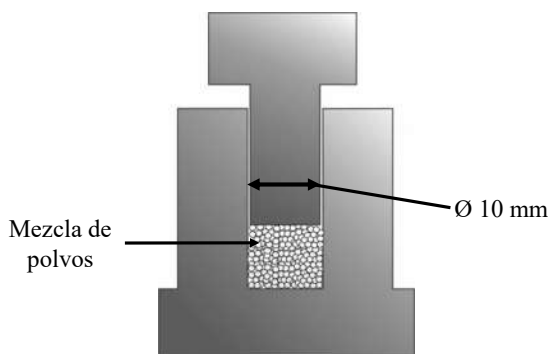


Figura 3.3 Dado de acero para realizar la compactación de los polvos.

3.4 Unión Si_3N_4 /Inconel 600.

Los distintos arreglos producidos y las etapas de preparación de las muestras antes del proceso de unión son descritos a continuación.

3.4.1 Arreglo de la unión.

Los ensambles cerámico/metal fueron del tipo sándwich entre el Si_3N_4 e inconel, para ello se realizaron con distintas cantidades de partículas de Mo-Mo₂N, en la Figura 3.4 se muestran los esquemas de los arreglos utilizados en el presente estudio:

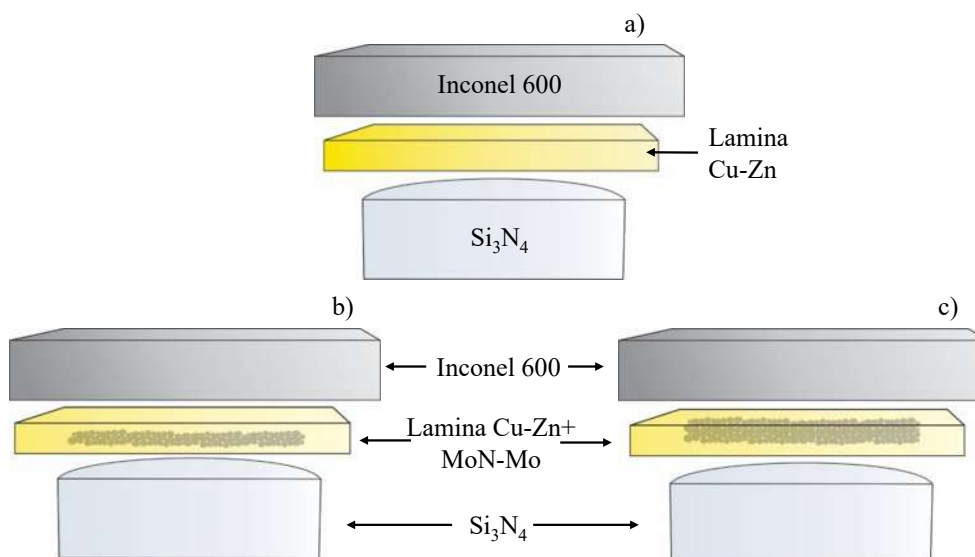


Figura 3.4 Arreglo a) Si_3N_4 -8/Cu-Zn/inconel 600, b) Si_3N_4 -8/Cu-Zn+ Mo-Mo₂N (10%)/inconel 600, c) Si_3N_4 -8/Cu-Zn+ Mo-Mo₂N (20%)/inconel 600.

3.4.2 Preparación de las uniones.

Primeramente, se prepararon las superficies de los compactos de Si_3N_4 e Inconel 600. Fueron desbastados con la finalidad de eliminar la rugosidad excesiva para ello se realizó el siguiente proceso.

- 1) La superficie del nitruro de silicio fue desbastada con un disco abrasivo de $15\ \mu\text{m}$ mientras que la superficie del Inconel 600 se limpió utilizando una lija de carburo de silicio (No. 2000).
- 2) Posteriormente, todos los materiales que componen el arreglo de unión se sometieron a una limpieza en baño ultrasónico seguido de un secado con aire caliente.

Para poder realizar las dos configuraciones distintas previamente establecidas en los ensambles disímiles: cerámico/metal se desarrolló la siguiente secuencia de actividades:

- 1) Para los arreglos del tipo a), se realizó el montaje del cerámico, la lámina de Cu-Zn y el Inconel 600. Para el arreglo 2 donde se usó la aleación Cu-Zn junto con las partículas de Mo-Mo₂N. Ambos arreglos fueron colocados dentro de un dado de grafito para mantenerlos en contacto durante el proceso de unión, previo a esta etapa las paredes de dicho dado fueron recubiertas con nitruro de boro para evitar contaminación de carbono en los ensambles.
- 2) El montaje del dado con el arreglo se colocó dentro de un horno horizontal (ver, Figura 3.5) que cuenta con flujo de argón y se estableció el ciclo de calentamiento acorde a la temperatura de unión deseada. (Arreglo 1: $1100^\circ\text{C}/5, 15, 30\ \text{min}$ y Arreglo 2: $1100^\circ\text{C}/\text{min}$).

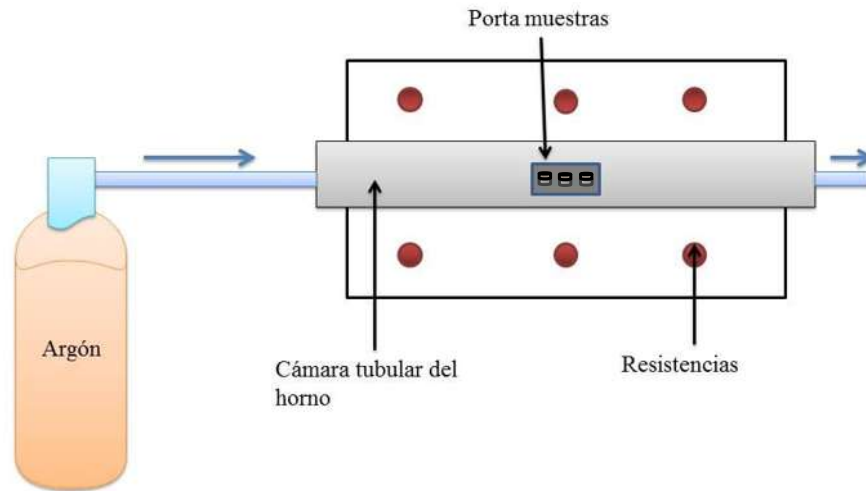


Figura 3.5 Esquema de horno horizontal.

3.5 Técnicas de caracterización.

La caracterización tanto de los compactos cerámicos producidos como de las uniones cerámico/metal requirió del uso de diversas técnicas, las cuales son descritas en forma breve a continuación:

3.5.1 Densidad relativa.

La densidad de los compactos fue medida basados en el principio de Arquímedes, para ello se utilizó tolueno como medio líquido. La metodología a seguir consistió en una serie de cálculos basados en distintas mediciones de peso de las muestras a diferentes condiciones. Se secan las muestras en un horno durante una hora para eliminar la humedad y se pesan en seco.

- Después se procede a sumergir las piezas en tolueno por un periodo de 24 h, se extraen dichas muestras y nuevamente se registra su peso. Finalmente, las muestras húmedas son suspendidas para tomar la lectura de su peso.
- Al tener dichas medidas se realizan los cálculos necesarios, por medio de la siguiente ecuación

$$\rho_{abs} = \rho_{liq} \frac{m_o}{m_w - m_s} \quad (3.1)$$

Donde: ρ_{abs} densidad de la muestra, ρ_{liq} densidad del líquido utilizado como medio, m_o masa en seco, m_w masa saturada, m_s masa suspendida

Y el porcentaje de densidad relativa se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$\% \rho_{rel} = \frac{\rho_{abs}}{\rho_{th}} * 100 \quad (3.2)$$

Donde: ρ_{rel} es el porcentaje de densidad relativa, ρ_{abs} la densidad absoluta de la muestra, y ρ_{th} la densidad teórica.

3.5.2 Difracción de rayos X.

Con la finalidad de identificar las fases presentes en los materiales antes y después de ser procesados se utilizó un difractómetro de rayos X, el cual hace incidir radiación característica de Cu sobre la muestra. En el presente trabajo los análisis de DRX se realizaron en un rango de barrido de 10-90° con un paso de 0.02° y un tiempo entre pasos de 2.0 s.

3.5.3 Microscopía electrónica de barrido.

Es una técnica esencial en la caracterización de cualquier material y ésta se basa en hacer incidir un flujo de electrones los cuales interactúan con la superficie de la muestra, mostrando una imagen de la misma, además dicha técnica permite realizar *EDS*, análisis en línea, y mapeos composicionales en la caracterización de cualquier material.

Se realizó la preparación de las muestras siguiendo la siguiente secuencia según los materiales para analizar.

- a) **Preparación de la materia prima.** Se prepararon los polvos para ser analizados, para ello se secaron en un horno durante 1 hora a una temperatura de 100°C, después se procedió a hacer un metalizado con cobre para volver el material conductor y se analizó la morfología de las partículas del de Si_3N_4 , Y_2O_3 , Al_2O_3 y $\text{Mo-Mo}_2\text{N}$ a diferentes aumentos.
- b) **Preparación de muestras fracturadas.** Se fracturaron muestras de Si_3N_4 y se atacaron con ácido fluorhídrico a distintos tiempos 15-30 min, posteriormente, las muestras fueron limpiadas en agua destilada por medio de un baño ultrasónico por 5 min. Además, al ser de material cerámico se requirió de un metalizado con cobre para volverlas conductoras y poder ser observadas por MEB y analizadas por EDS.
- c) **Preparación de las uniones.** Se realizaron cortes transversales de las muestras y se pulieron utilizando pastas de diamante de 6, 3 y 1 μm . La limpieza se realizó por medio de un baño ultrasónico por tiempos de 3 min, usando alcohol como medio y se secaron. Después se metalizaron los ensambles ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Inconel 600}$) con carbono previo a su observación por MEB para hacer la superficie conductora. Se realizaron análisis composicionales, como análisis en línea, EDS en zonas de relevancia en dichas uniones, para determinar si existieron interacciones entre el elemento de unión y los materiales a unir.

3.5.4 Pruebas mecánicas.

Por último, se realizaron pruebas de nano dureza con el fin de determinar si la presencia de las partículas de $\text{Mo-Mo}_2\text{N}$ ayudaron al incremento de la dureza en la zona de la interfase. Para ello se realizaron cortes transversales de las muestras y se pulieron utilizando pastas de diamante de 6, 3 y 1 μm . Por último, se utilizó suspensión de silica coloidal de 0.1 μm para darle el acabado final a la superficie de los ensambles.

Capítulo 4.- Resultados y Discusión.

4.1 Caracterización de la materia prima y sinterización de nitruro de silicio.

Diversos factores pueden influir en la consolidación y microestructura del cerámico, desde las características físicas de la partícula (forma, tamaño y distribución) hasta la cantidad de impurezas químicas contenidas en el material, por tal motivo primeramente se realizó el análisis de la materia prima. Acto seguido, se procedió a la fabricación de los compactos cerámicos de nitruro de silicio, para realizar con ellos las uniones.

4.1.1 Nitruro de silicio

Inicialmente, se caracterizaron los polvos de nitruro de silicio por medio de difracción de rayos X (DRX), con el fin de detectar la presencia de impurezas o alguna otra fase presente en el material que pudieran influir durante la fabricación del cerámico. La Figura 4.1 muestra los resultados del análisis por DRX para los polvos de Si_3N_4 , se observa al nitruro de silicio α como la fase con mayor intensidad que se encuentra presente en el material. Sin embargo, es evidente la presencia de pequeños picos característicos correspondientes a la fase β - Si_3N_4 , cabe mencionar que no se detectaron impurezas por esta técnica, por lo tanto, en caso de que existieran, se espera que se encuentren en una proporción mínima y no afecten de manera significativa en la fabricación de los compactos cerámicos.

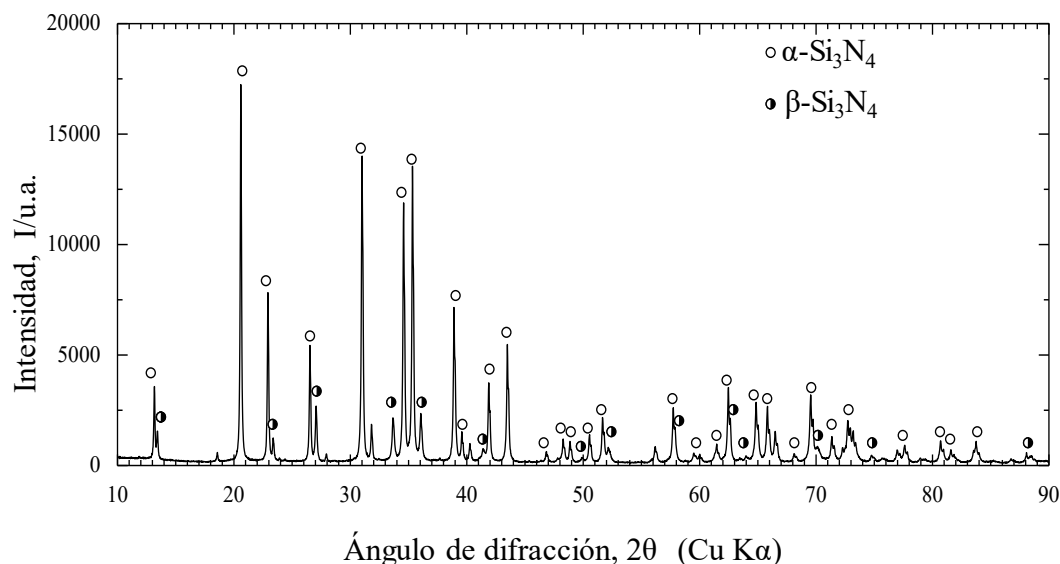


Figura 4. 1 Patrón de DRX de los polvos de Si_3N_4 .

La Figura 4.2 muestra la morfología de los polvos de Si_3N_4 , se puede observar una geometría de partícula de forma irregular, casi esférica, la cual tiende a formar aglomerados de un tamaño cercano a $1\ \mu\text{m}$, pero no es posible encontrar alguna partícula con la morfología del nitruro de silicio fase β , la cual presenta una estructura hexagonal, dicha morfología no es visible en este polvo, con lo cual se puede suponer que los tamaños de dicha fase son muy pequeños o se encuentran muy dispersos en el polvo, esta morfología es similar a la encontrada por Ceja-Cárdenas y col. [46], en donde al realizar la sinterización del Si_3N_4 sin la presencia de aditivos y con distintas cantidades de estos, al analizar la morfología de estos compactos, se observan los polvos antes y después de ser sinterizados para el caso de los compactos sinterizados sin aditivos se observa una morfología sin cambios.

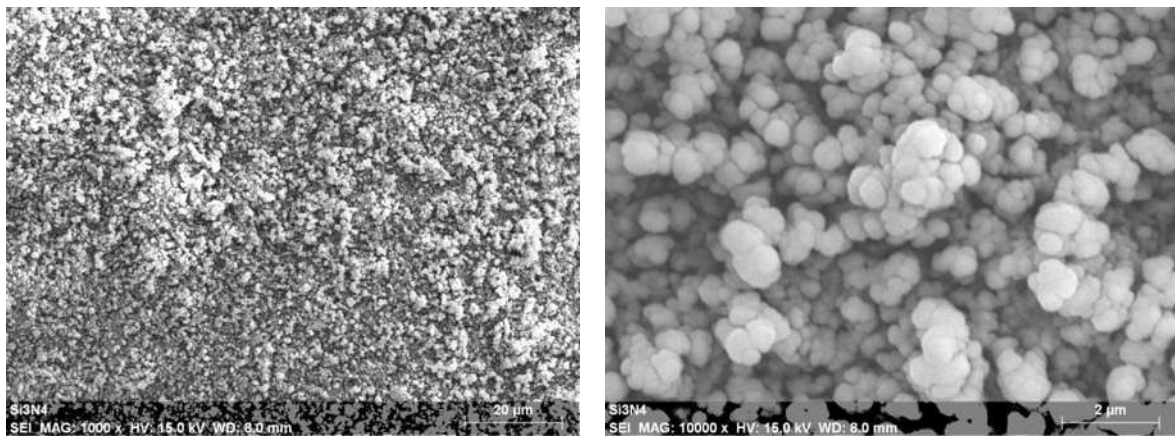


Figura 4. 2 Morfología de los polvos de Si_3N_4 .

4.1.2 Aditivos

Para promover la formación de la fase líquida en la sinterización, además de ayudar en la densificación y en la transformación de fase del cerámico, los aditivos son esenciales en la fabricación del material, para ello se utilizaron itria (Y_2O_3) y alúmina (Al_2O_3) como aditivos. Con el fin de observar la pureza de los aditivos se les realizó un análisis por DRX a cada uno de ellos como se puede observar en las Figuras 4.3 y 4.4. En ambos casos, los picos presentes muestran las fases características de cada uno de los materiales, es decir por DRX no se detecta la presencia de impurezas considerables, lo cual corresponde con los datos obtenidos del proveedor.

Por otra parte, se analizó también la morfología de los aditivos para determinar el tamaño de las partículas presentes en dichos polvos, para el caso de la Al_2O_3 en donde se puede observar que presenta una morfología muy parecida a la del nitruro de silicio y con un tamaño de los aglomerados cercano a $1\ \mu\text{m}$, mientras que la itria presenta una morfología en forma de hojuelas, con tamaños de partículas muy diversos, como es posible observar en la Figura 4.5.

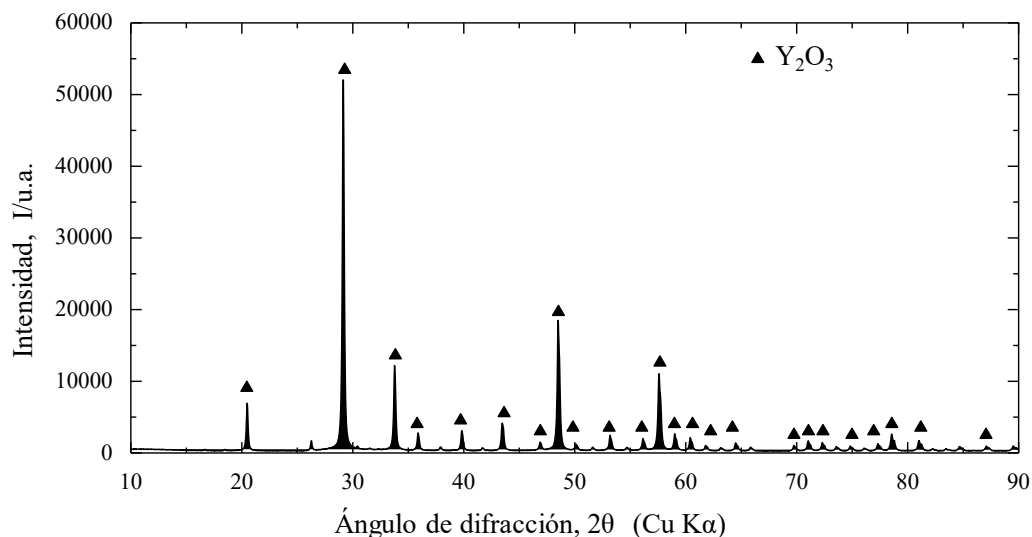


Figura 4. 3 Patrón de DRX de los polvos de itria.

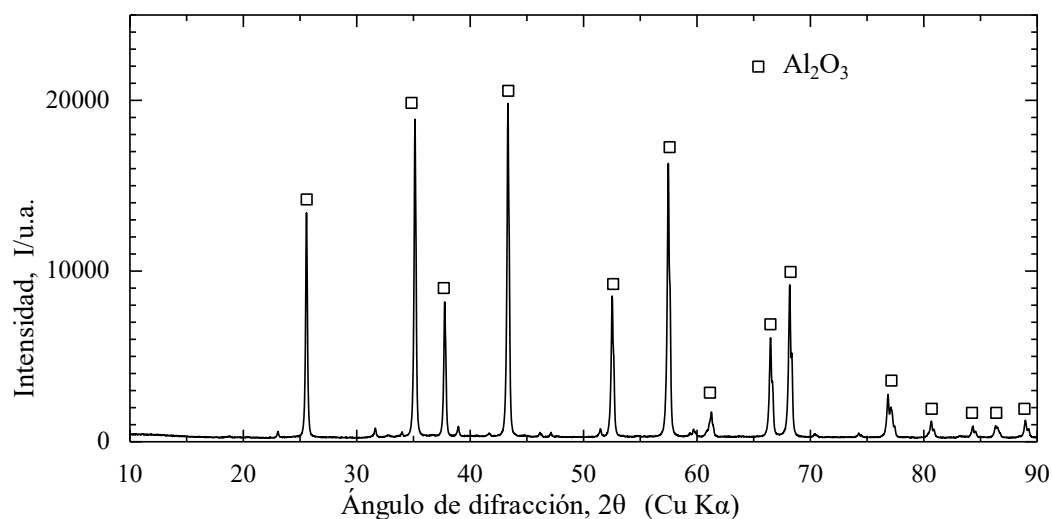


Figura 4. 4 Patrón de DRX de los polvos de alúmina.

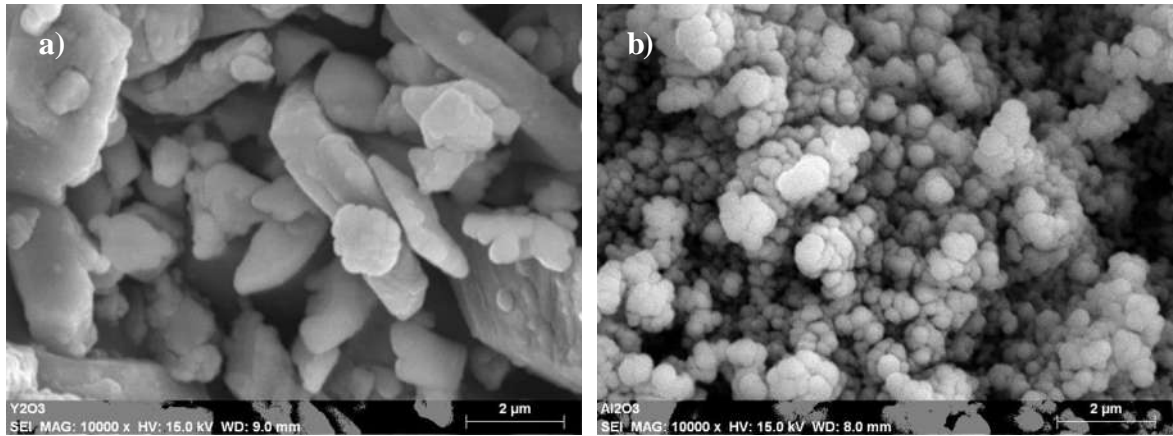


Figura 4. 5 Morfología de los polvos usados como aditivos: a) Y_2O_3 , b) Al_2O_3 .

4.1.3 Polvos mezclados

La distribución de los aditivos es un factor importante para el proceso de sinterización de nitruro de silicio con el propósito de confirmar la distribución homogénea de los polvos. Durante el proceso de mezclado se realizó un mapeo por medio del MEB a la mezcla de polvos, Si_3N_4 -8%. Las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 4.6.

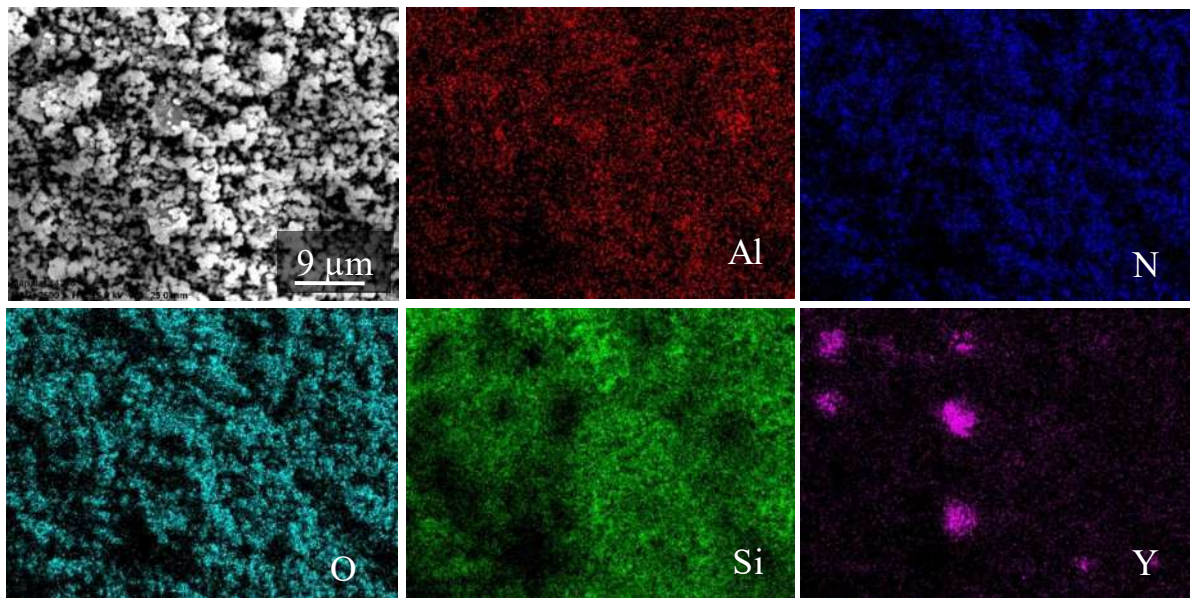


Figura 4. 6 Mapeo de los polvos mezclados de Si_3N_4 -8%.

A partir de un contraste de colores, se observa una distribución atómica homogénea de todos los elementos, de igual manera se observa la presencia de hojuelas grandes correspondiente a la itria distribuida dentro de la mezcla de polvos, el contraste de color se muestra de color rosa siendo estas de un tamaño considerable a comparación de los otros dos polvos. La distribución observada demuestra que la mezcla de polvos se realizó eficientemente por medio de la técnica de *Spray Drying*, permitiendo tener una distribución de los aditivos en el nitruro de silicio de manera homogénea.

4.1.4 Caracterización de los compactos cerámicos.

Una vez realizada la sinterización de los cerámicos se analizaron los compactos obtenidos, debido a que es conocido que para que el material sinterice es necesario que se genera la presencia de una fase líquida, lugar en donde se realiza la transformación de fase del cerámico, por ello se realizó la caracterización de los compactos por la técnica de DRX buscando encontrar, las fases presentes en los compactos. En la Figura 4.7 se muestra el difractograma del nitruro de silicio, en donde se muestran únicamente las dos fases típicas del nitruro de silicio.

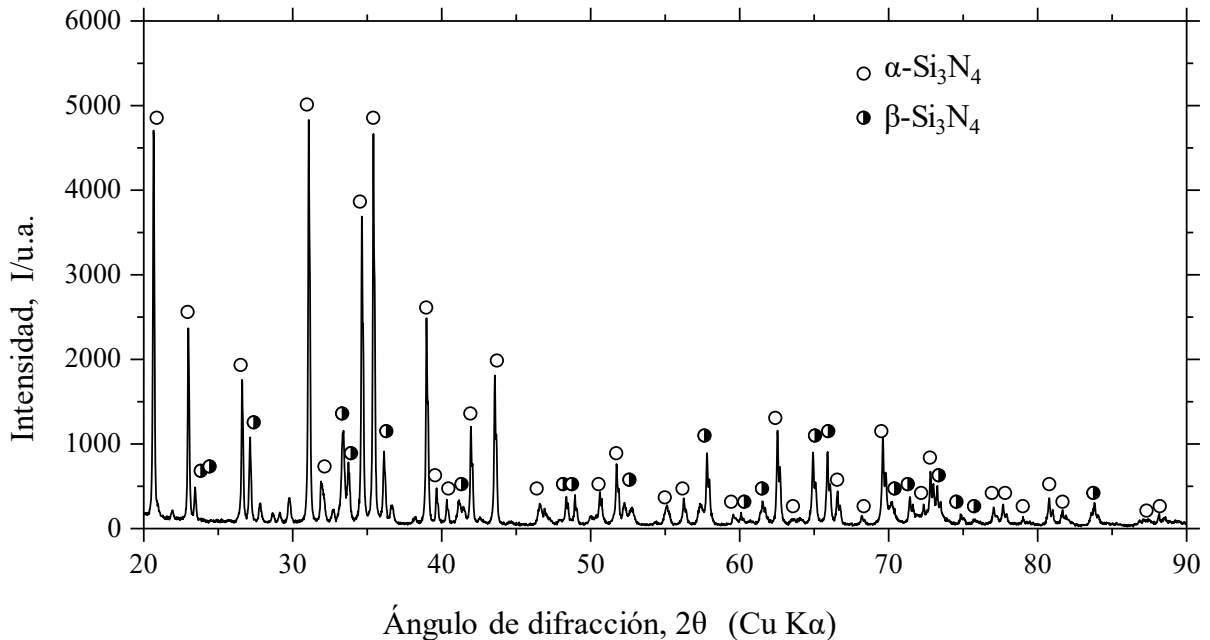


Figura 4.7 Difractograma del nitruro de silicio sintetizado a 1450°C por 3 h en una atmósfera de nitrógeno.

Analizando el difractograma es evidente que no existió una transformación completa de fase α - Si_3N_4 a β - Si_3N_4 , es decir que las condiciones de 1450°C y 3 h, no fueron las apropiadas para que ocurriera el cambio de fase por parte del cerámico, debido al poco incremento en la intensidad mostrando por los picos de la fase β - Si_3N_4 , a comparación del difractograma de los polvos de inicio, no obstante es posible observar que únicamente se encuentran las fases de nitruro de silicio, sin contaminaciones, que podrían obstaculizar la unión de estos compactos.

Una de las condiciones por la cual no se obtuvieron compactos con una transformación completa por parte del cerámico, pudo ser la temperatura, debido a que es conocido que la formación de la fase vítrea es a los 1430°C , sin embargo, al estar utilizando una temperatura muy próxima a esta (1450°C), así como el tiempo de permanencia, no fue lo suficiente para alcanzar una transformación completa.

Para analizar la microestructura el material fue fracturado y atacado con ácido fluorhídrico para ser observado por medio de MEB (Figura 4.8), la presencia del vidrio cerámico formado por los aditivos, el cual no se logró eliminar por completo con el tiempo de ataque realizado. No obstante, se puede apreciar cómo el vidrio se encuentra envolviendo a las partículas de nitruro de silicio, así como pequeñas partículas aún del nitruro de silicio fase α - Si_3N_4 , sin embargo, no se observó la presencia de fibras de β - Si_3N_4 , por otra parte, sí es posible ver la presencia de partículas romboédricas similares a las obtenidas por Ceja-Cárdenas y col. [46] en donde encuentran fibras de la fase β - Si_3N_4 pero también encuentran partículas con morfología romboédricas cercanas a las fibras de mayor tamaño, con esto se podría determinar que las partículas romboédricas encontradas son una morfología intermedia o de transición al crecimiento y formación de las fibra típicas de la fase β - Si_3N_4 . Por otra parte, la densidad obtenida por parte del cerámico fue de 60% de densidad relativa, lo cual muestra que no se obtuvo un alto nivel de densificación, sin embargo, esto puede ser beneficioso al momento de realizar las uniones debido que son sitios donde se pueden generar infiltraciones las cuales funcionarían como anclajes para propiciar la mejora en la unión.

A continuación se realizó una serie de análisis puntuales para determinar los elementos que constituyen de manera general al cerámico, como se muestra en la Figura 4.8 los sitios analizados por EDS para determinar los elementos contenidos y su porcentaje en la composición en %

atómico, como se puede observar en la Tabla 4.1, el punto 1 el cual está situado en la partícula romboédrica, muestra que principalmente está constituida por Si y N con lo cual se puede determinar que se trata de una partícula de alguna de las fases de Si_3N_4 , en el punto 2 se realizó en la zona donde es visible el vidrio, el cual está constituido principalmente por silicio y los componentes de los aditivos sin tener un contenido de nitrógeno considerable, mientras que para el punto 3 este contenido de nitrógeno es mayor.

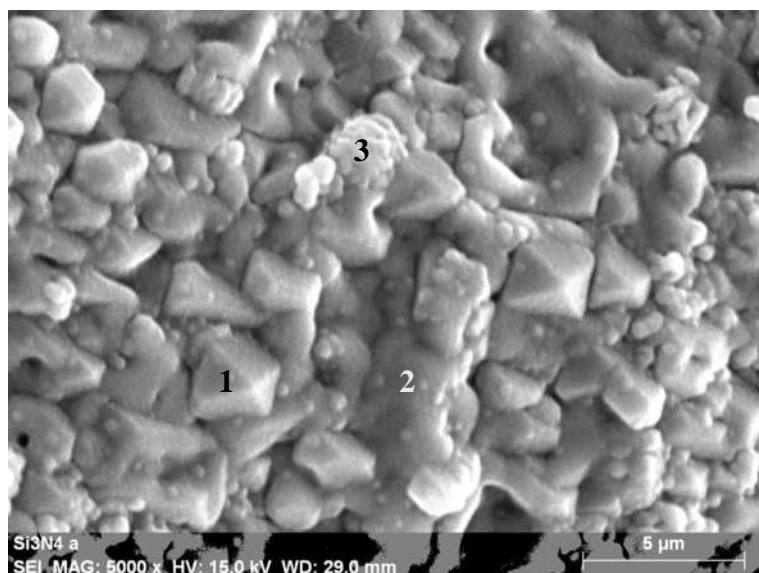


Figura 4. 8 Microestructura del cerámico sinterizado a 1450°C por 3h con los puntos analizados por EDS.

Tabla 4. 1 Análisis puntuales en % atómico de los elementos que conforman dichos puntos en la Figura 4.8 del cerámico sinterizado a 1450°C por 3h.

Punto	Si	N	Al	Y	O
1	13.60	30.80	0.9638	0.7903	53.78
2	2.08	-	2.26	1.74	93.91
3	1.82	31.04	0.70	0.82	65.59

4.2 Uniones nitruro de silicio/inconel 600.

Con el fin de analizar el comportamiento de las partículas de refuerzo en la interfase de unión, se realizaron estudios preliminares en uniones de Si_3N_4 /Inconel 600 usando los compactos cerámicos de Si_3N_4 previamente producidos con un porcentaje de 8% de aditivo. Además, tres tipos distintos de arreglos de unión fueron producidos, con distintas cantidades de partículas de Mo-Mo₂N que van de 0%, 10%, 20% de partículas, para analizar cómo estas afectan la interfase y la distribución de las distintas fases que la conforman, como elemento de unión se utilizó una lámina de Cu-Zn.

Primeramente, se realizó una caracterización de la lámina de Cu-Zn por medio de DRX obteniendo que solo presenta la fase de la aleación como se aprecia en la Figura 4.9, mostrando que no tiene presencia de inclusiones o contaminaciones que pudieran afectar al momento de realizar la unión del cerámico.

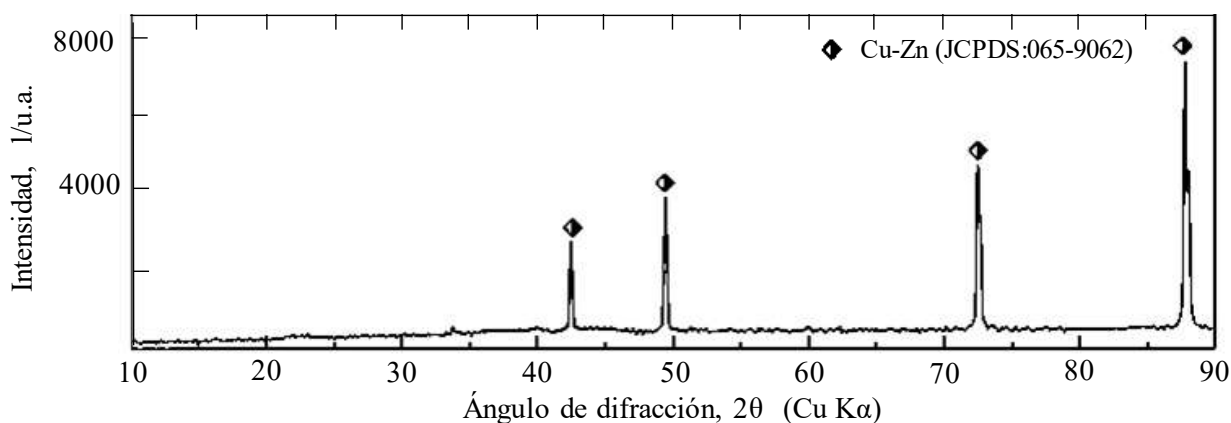


Figura 4. 9 Difractograma de la lámina de Cu-Zn.

Por otro lado, se realizó la caracterización de las partículas de refuerzo las cuales resultaron ser una mezcla de partículas de Mo y Mo₂N en menor cantidad cómo es posible observar en el difractograma de la Figura 4.10, en donde se ve que la fase más intensa es la de Mo, mostrando así que es un refuerzo metálico y cerámico, por otra parte, en la Figura 4.11 se muestra la morfología de las partículas las cuales son pequeñas hojuelas del material.

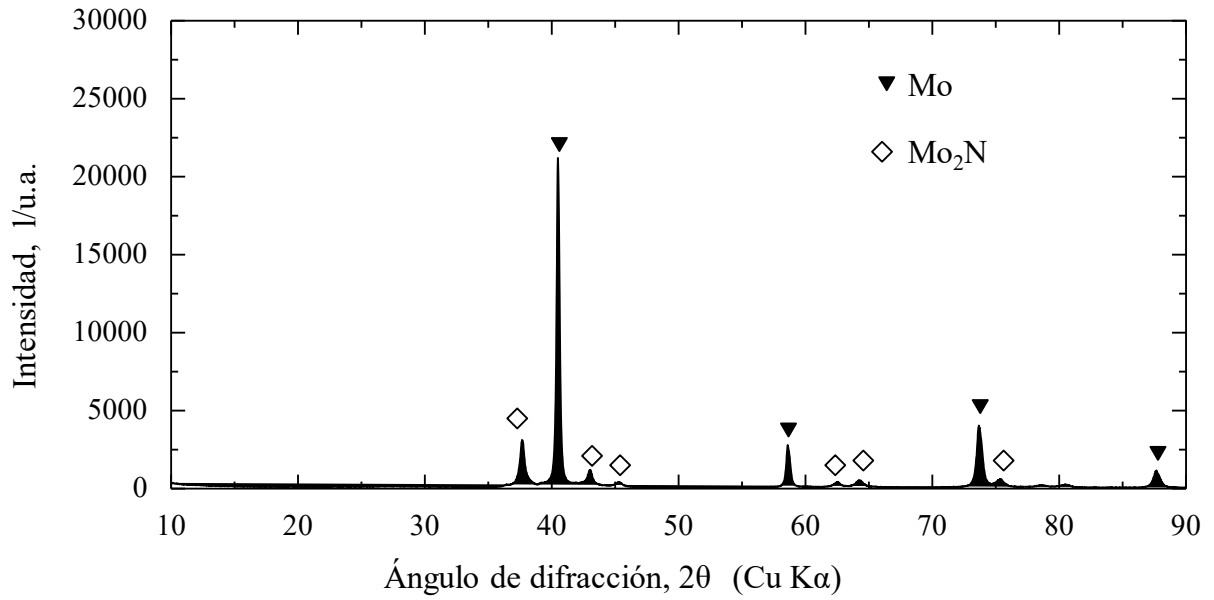


Figura 4. 10 Digractograma de las partículas de Mo-Mo₂N.

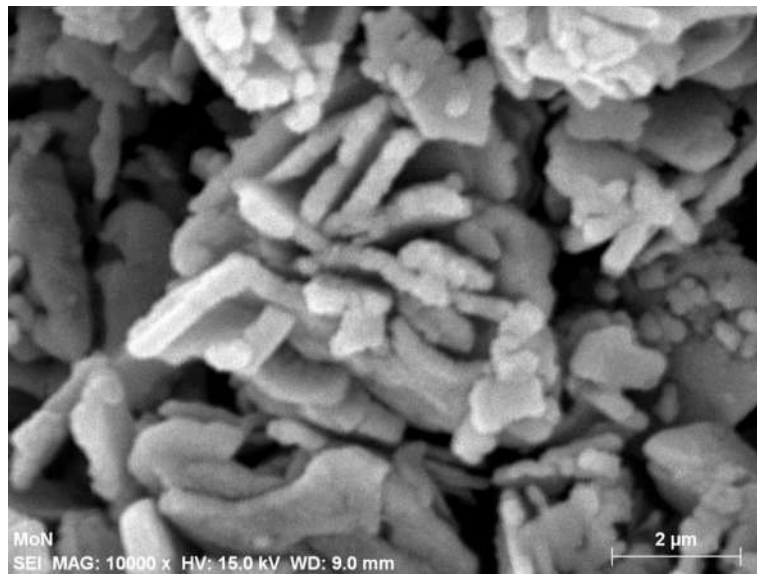


Figura 4. 11 Micrografía de las partículas de Mo-Mo₂N.

4.6 Caracterización de la unión Si_3N_4 /inconel 600.

Al momento de realizar las uniones se observaron ciertas complicaciones en el proceso por ello en la tabla 4.2 se muestran las distintas condiciones en las cuales se realizaron las uniones, en donde es posible observar que solamente en la temperatura de 1100°C se obtuvieron uniones exitosas, es decir que pudieron ser retiradas del dado, sin que estas se desprendieran en su posterior manejo de encapsulado y pulido, además de que es posible analizar que los tiempos óptimos también fueron importantes, debido a que a la misma temperatura pero en el tiempo de 30 min las uniones salieron desprendidas.

Tabla 4. 2 Uniones disímiles a los tiempos de 5, 15, 30 min y temperaturas de unión 1000°C y 1100°C, en las 3 configuraciones de ensambles.

Ensamble	Condición		Unido ✓	
			No unido ✗	
Si_3N_4 /Cu-Zn/Inconel 600	1000°C	5 min	✗	
		15 min	✗	
		30 min	✗	
	1050 °C	30 min	✗	
		1100°C	5 min	✓
			15 min	✓
30 min	✗			
Si_3N_4 /Cu-Zn+ Mo-MoN 10%p/Inconel 600	1000°C	5 min	✗	
		15 min	✗	
		30 min	✗	
	1050°C	30 min	✗	
		1100°C	5 min	✓
			15 min	✓
30 min	✗			
Si_3N_4 /Cu-Zn+ Mo-MoN 20%p/Inconel 600	1100°C	5 min	✓	
		15 min	✓	

El hecho de que no se obtuvieran uniones a las temperaturas menores puede tener diversas causas, entre ellas la mala preparación de las muestras en donde pudo existir la presencia de algún contaminante o el mal acomodo de las piezas el cual impediría el mojado de toda la superficie cerámica, otro factor pudo ser la rápida interacción que pudo presentar el cobre con el inconel pudiendo afectar en la formación del líquido y generando en vez de brazing un líquido transitorio de poca duración, para el caso de los ensambles realizados en a 1100°C por un tiempo de 30 min pudo ocurrir una reacción que generara la ruptura de los ensambles.

4.6.1 Interfase Si₃N₄/Cu-Zn/inconel 600 unida a 1100°C por 5 min.

La sección transversal de la unión obtenida por MEB de la sección transversal del ensamble unido a un tiempo de 5 min, presentado en la Figura 4.12 muestra la interacción que se produjo entre el inconel 600, la interfase y el cerámico. Es posible aseverar que, sí existió una interacción entre los dos materiales por parte de la lámina utilizada como elemento de unión, siendo la temperatura y tiempo, permitiendo la dispersión del cobre en ambas superficies.

Al estudiar primeramente la interacción de la lámina con el cerámico, se observa la unión de este en el cerámico el cual como se mencionó anteriormente presenta una gran porosidad, la infiltración de este material a pesar de que varios estudios indican que no existe una mojabilidad por parte del cobre en el Si₃N₄. Báder y col [47] reportan en las pruebas de gota sésil que realizaron sobre cerámicos de Si₃N₄, con distintos metales líquidos para medir la mojabilidad de estos, analizaron el caso particular del cobre usado una temperatura de 1200°C, en el cual determinaron que posee un ángulo de contacto 110°-130° con lo cual se indica que el cerámico no es mojado por el cobre. Sin embargo, si bien se muestra que a pesar de no tener un ángulo de contacto en el que se diga que, sí existe mojabilidad, sí existe una reacción por parte del cerámico y el cobre al existir una disolución del Si con el cobre, generando así la formación de intermetálicos, los cuales pueden ser un factor que facilite la mojabilidad reactiva.

Por lo tanto, se puede suponer que ocurrió una reacción entre el cerámico y el cobre propiciando su unión, además de que resulta notorio la unión del cobre con el cerámico, y no se muestran zonas de separación entre el cerámico y el cobre o islas sin unir, si no que se observa una unión continua a lo largo de la interfase.

Para este caso en el Inconel 600 se observa una buena interacción, sin la presencia de porosidades o zonas sin unir, esto es por las condiciones de temperatura, además de que, si se realiza un análisis rápido, se observa que por las reglas de Hume-Rothery, donde para el caso del cobre y níquel cumplen con cada una de las reglas, por lo tanto, generan una solución sólida ilimitada y por ello la unión en fase líquida puede darse de manera más fácil la difusión. Lemus y col. [48] realizaron uniones de WC/Cu-Zn/Ni, y observaron la buena difusión del Cu y el Ni por unión por difusión, por ello, es fácil determinar que habrá una reacción similar para el caso de las uniones en fase líquida debido a que se propicia una mayor difusión entre estos dos componentes.

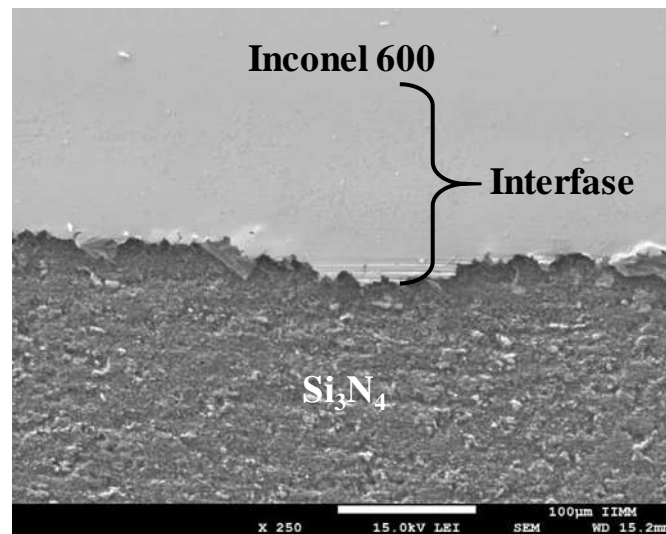


Figura 4. 12 Micrografía de la interfase de unión Si₃N₄/Cu-Zn/inconel 600 unida a 1100°C por 5 min.

Al realizar análisis en línea sobre las distintas zonas de la interfase es posible determinar las variaciones de composición que ocurren a lo largo de la unión, y la diferencia de las composiciones a lo largo de las distintas zonas pudiendo determinar aproximadamente hasta dónde el cobre difundió en el Inconel, como es posible observar la Figura 4.13, en donde se observa la interacción entre el cobre y el Inconel 600, además de que en este caso no se observó la presencia de Zn, el cual se evapora debido a las temperaturas que se manejaron para realizar las uniones.

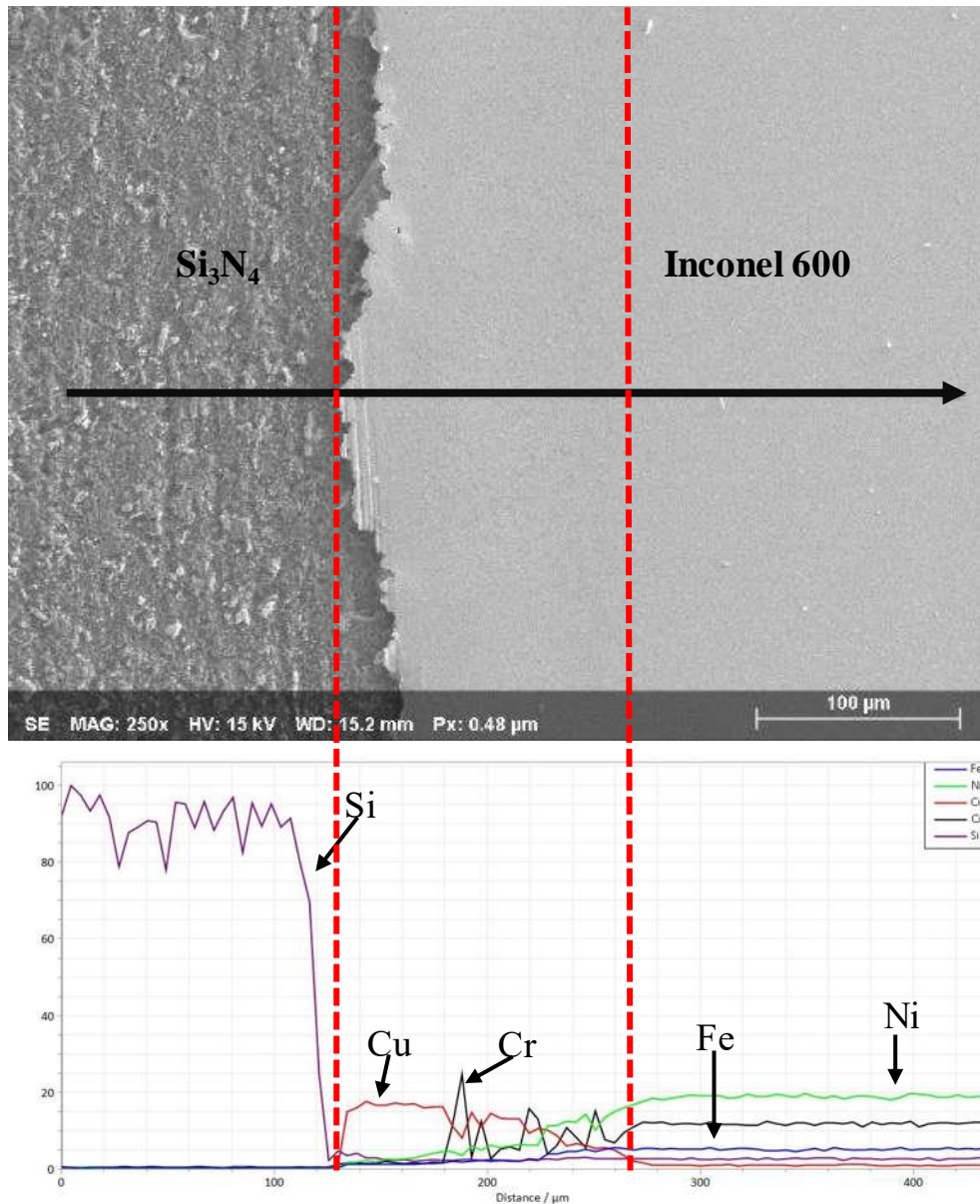


Figura 4. 13 Análisis en línea de la muestra unida $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn/inconel 600}$ unida a 1100°C por 5 min.

Por otra parte, se observa de manera muy tenue la presencia de pequeños precipitados o zonas de concentración, por ello se realizó la captura de la imagen a mayores aumentos y con electrones retro dispersados donde se observa con más detalle, como se muestra en la Figura 4.14 en donde es notoria la presencia de estos precipitados muy próximos al inconel 600, los cuales se encuentran dispersos a lo largo de toda la unión.

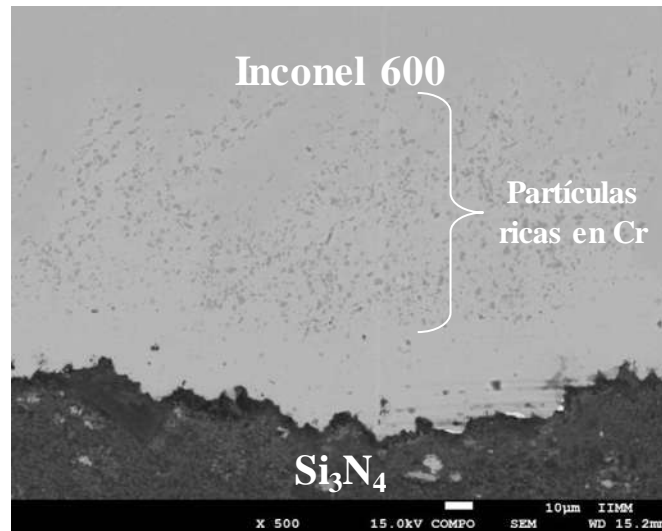


Figura 4. 14 Micrografía de la interfase de unión $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn}/\text{inconel 600}$ unida a 1100°C por 5 min tomada con electrones retrodispersados.

Se realizaron análisis puntuales en la interfase en donde se observa los precipitados, los cuales se encuentran en la zona cercana en al inconel 600 y constituidas principalmente por Cu, Ni y Cr, con respecto a la Figura 4.15 y Tabla 4.3 pertenecen a los puntos del 1 al 6 los cuales probablemente son generadas por la interacción y la difusión del cromo de la aleación reaccionando de esta manera con el cobre y el níquel. Para el caso de los puntos del 7 al 12 forman parte de la zona clara de la interfase la cual está compuesta principalmente de Cu y Ni, particular es notar la presencia del Zn el cual como es conocido en otras investigaciones que este evapora sin dejar remanentes como lo determinó Ceja- Cárdenas y col. [44] al usar una aleación Cu-Zn para unir el Si_3N_4 a una lámina de Nb, con el cual se pudieron realizar dichas uniones sin presentar porosidades. Sin embargo, para este caso si es notoria su presencia en algunos de los puntos analizados. Por otra parte, la interacción entre el níquel y cromo de la superaleación con la interfase de unión se presenta de manera similar a lo obtenido por Laik y col. [49] donde realizan uniones de Al_2O_3 con inconel 600, usando cómo elemento de unión una lámina Au-Ni y se muestra como el Cr y el Ni se desplazan a la zona cercana al cerámico.

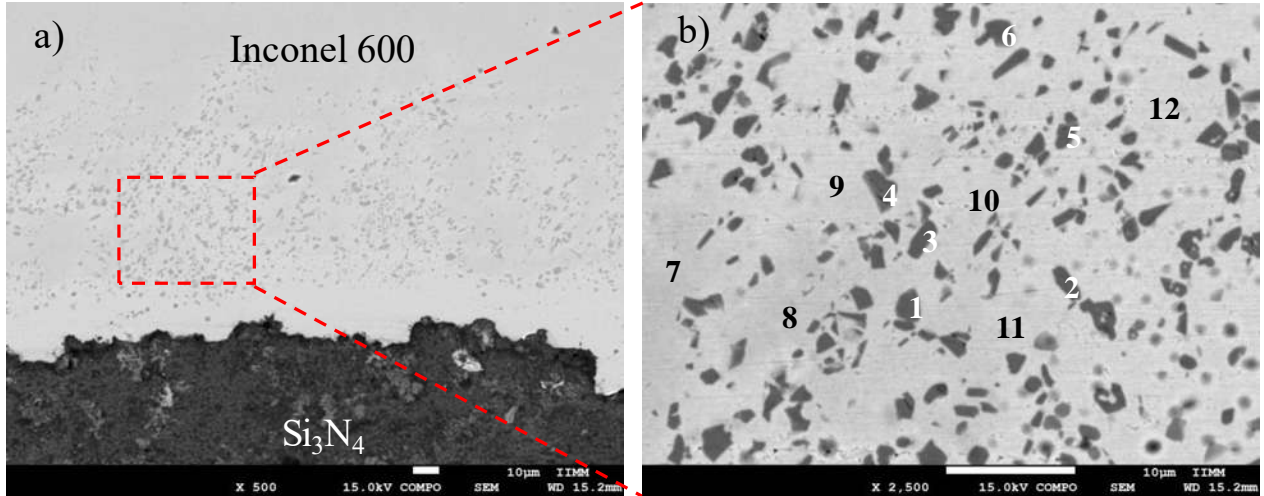


Figura 4. 15 Micrografías con electrones retrodispersados en donde se muestran los precipitados cercanos al inconel 600, con los puntos de análisis de distintas zonas Si₃N₄/Cu-Zn/inconel 600.

Tabla 4. 3 Análisis de los contenidos composicional de elementos en % atómico del ensamble Si₃N₄/Cu-Zn/inconel 600 (Figura 4.15).

Punto	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn
1	88.65	3.28	3.32	4.75	
2	91.58	3.05	2.30	3.05	
3	88.99	3.17	3.89	3.93	
4	91.76	3.17	2.60	2.45	
5	88.66	3.54	3.14	4.64	
6	89.65	2.59	2.76	4.98	
7	16.34	11.40	55.41	16.83	
8	11.91	11.16	54.42	22.49	
9	2.45	5.80	34.99	53.96	2.78
10	4.86	7.13	40.57	45.30	2.12
11	3.67	6.56	39.68	47.65	2.41
12	2.02		21.24	73.54	3.17

4.6.2 Interfase $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn+Mo-Mo}_2\text{N}$ 10% p/inconel 600 unida a 1100°C por 5 min.

Para el caso de esta unión se colocó 10% en peso de refuerzo de Mo-Mo₂N con respecto a la lámina de Cu-Zn, dando como resultado la microestructura mostrada en la Figura 4.16 en donde se observa la formación de dos fases en la interfase que se observan de manera más clara por contraste de composición como se muestra en las imágenes con electrones retrodispersados.

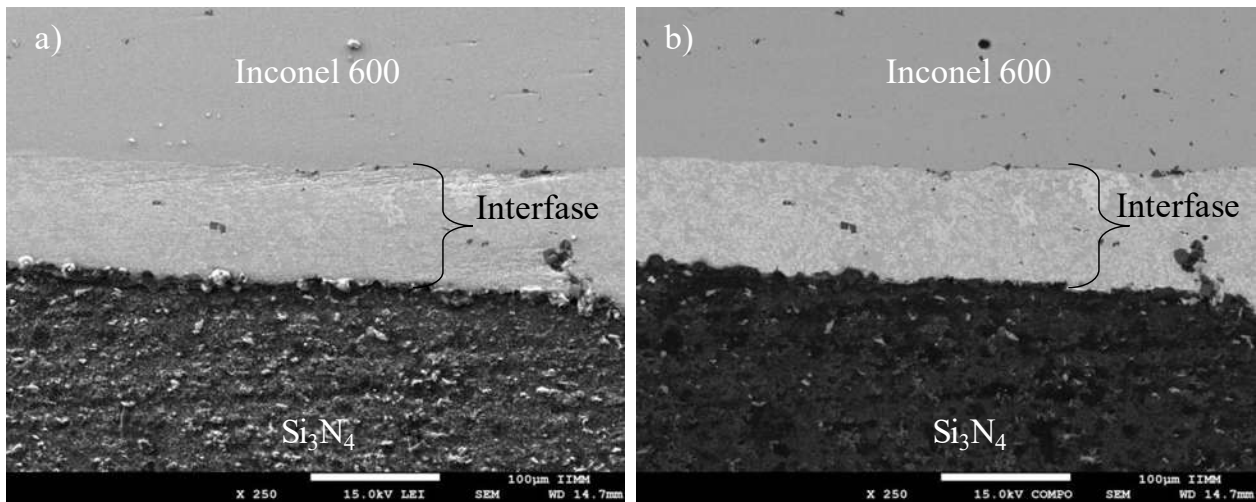


Figura 4. 16 Micrografías de la interfase, a) con electrones secundarios y b) retro dispersados, de la unión $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn+Mo-Mo}_2\text{N}$ 10% p/inconel 600 unida a 1100°C por 5 min.

Se realizó un acercamiento en la zona de la interfase como se muestra en Figura 4.17 en donde se observa que como se generó una dispersión de las fases y es notable que no hay la presencia de los precipitados cercanos al inconel. Es posible observar una fase clara y una fase oscura totalmente dispersas una entre otras, así como partículas oscuras, además de que se ve que los dos materiales el inconel 600 y el cerámico se encuentran unidos sin la presencia de porosidades, en la Figura 4.17 b), y se realizaron análisis puntuales para determinar su composición, en donde se observa que del punto 1 al 5, perteneciente a la fase oscura, se encuentra constituida principalmente de Cu con cantidades muy pequeñas de Ni y Mo.

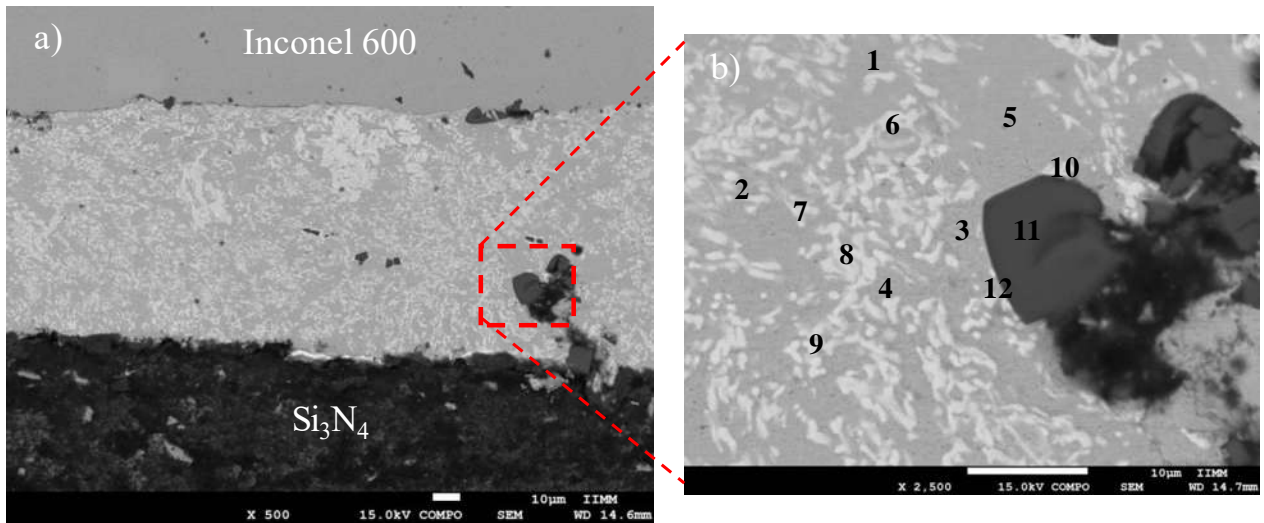


Figura 4. 17 Micrografías de la interfase unión $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn+Mo-Mo}_2\text{N 10\% p/inconel 600}$ unida a 1100°C por 5 min a 500x y la micrografía a 2500x con los puntos de análisis.

Tabla 4. 4 Análisis de composición elementos % atómico, en la interfase de la unión $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn+Mo-Mo}_2\text{N 10\% peso/inconel 600}$ unida a 1100°C por 5 min.

Punto	Si	Al	Ni	Cu	Zr	Mo	O
1	-	-	-	89.22	-	6.19	4.58
2	-	-	1.77	77.58	-	14.79	5.84
3	-	-	-	96.84	-	-	3.15
4	-	-	1.8	97.44	-	-	2.63
5	-	-	2.19	94.67	-	-	3.13
6	-	-	-	16.8	-	54.16	29.01
7	-	-	-	36.72	-	44.28	18.99
8	-	-	-	19.06	-	55.98	24.94
9	-	-	-	48.18	-	36.24	15.57
10	-	-	-	38.91	-	41.87	19.21
11	28.49	17.26	-	1.00	4.10	-	49.13
12	6.49	5.00	-	33.63	0.68	28.48	25.69

Para los puntos del 6-10 pertenecientes a la fase clara consisten principalmente en una fase constituida de Mo, se observa la presencia de cobre y níquel que difundió dispersándose de manera homogénea formando la fase oscura, y la dispersión se realizó por toda la interfase. Esto corrobora la formación de una mezcla mecánica, en la interfase, de una naturaleza metal-metal donde el cobre y el molibdeno se encuentran distribuidos de manera homogénea, generándose una microestructura similar a la obtenida por Botcharova y col. [50] en donde ellos realizan una mezcla mecánica de Cu con 10% de Mo a distintos tiempos de molienda y obtienen una microestructura muy similar a la presentada en las interfases. La diferencia principal para el caso de estas uniones es de que la interfase forma dicha mezcla mecánica siendo obtenida por la fusión de cobre, el cual se conoce que tiene la capacidad de mojar al molibdeno debido al ángulo de contacto formado entre el molibdeno y el cobre líquido es de 30° como lo reporta Yupko y col. [51] quienes realizaron un análisis de la mojabilidad del Cu en Mo a 1100°C , obteniendo dicho ángulo de contacto, lo cual permite una buena interacción entre ellos, también pudieron realizar de manera apropiada la formación del material compuesto por la vía líquida.

Para los puntos 11 y 12 se muestra una presencia del silicio y aluminio, del cual está compuesto por los componentes del cerámico de nitruro de silicio y los aditivos utilizados en este, lo que demuestra que existió una interacción entre la interfase y los componentes del cerámico, propiciando la formación de estas partículas, las cuales también presentan un contenido relevante de zirconio, el cual probablemente sea un contaminante que se presentó durante el proceso de preparación de las uniones, estas muy probablemente generaron la difusión de los componentes del cerámico y su interacción con este, dando como resultado la formación de estas partículas oscuras las cuales se encuentran en menor cantidad y en distintas zonas de la interfase, por otra parte, no es posible observar la formación de los precipitados como los que se presentan en las uniones sin el refuerzo de Mo-Mo₂N.

Por lo anterior se realizó un acercamiento en la zona próxima a la interfase para obtener un mapeo con el fin de buscar la posible existencia de los precipitados ricos en Cr sin embargo, en los mapeos no se muestra la presencia de estos con lo cual se puede corroborar que al añadir el refuerzo se pudo obtener una dispersión de las distintas fases además de buscar concentraciones presentes en la interfase pertenecientes al compacto cerámico o inconel, mostrando solo

concentraciones en su mayoría de las fases de Cu y Mo cómo es posible observar en el mapeo (Figura 4.18) y con una dispersión de los otros componentes poco notoria en dicha unión, además de observarse un precipitado rico en silicio en la zona el cual se observa de manera notoria en dicho mapeo.

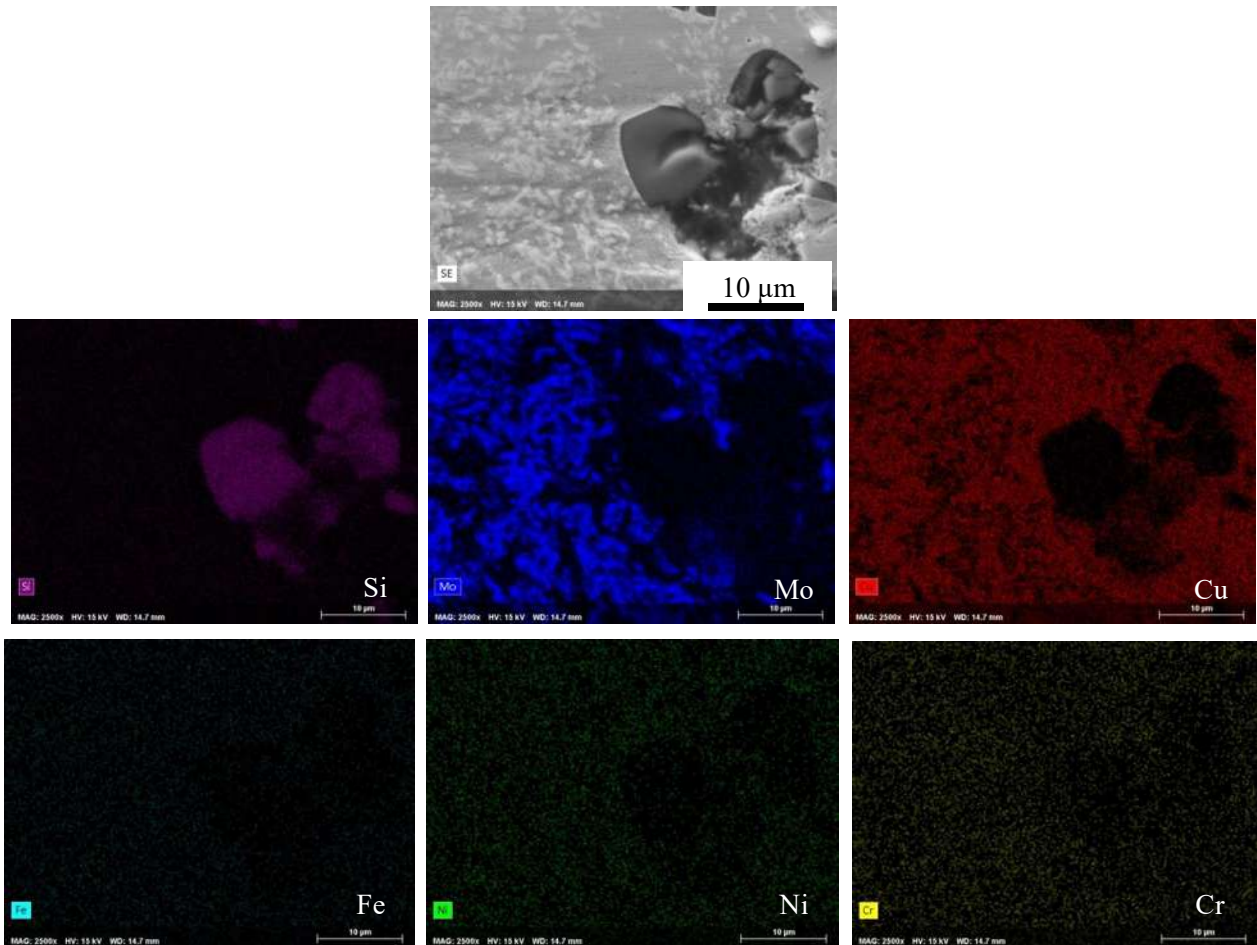


Figura 4. 18 Mapeo de la zona cercana al metal, de las uniones $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn+Mo-Mo}_2\text{N}$ 10% p/inconel 600 unida a 1100°C por 5 min.

El resultado es similar a lo que obtuvo Zhang y col [52], quienes realizaron uniones de Si_3N_4 utilizando una intercapa de Ag-Cu-Ti y como refuerzo partículas de SiC, en la figura 4.19 se muestra la morfología de las uniones cuando no contienen refuerzo, y como esta cambia conforme se la va adicionando mayor cantidad de las partículas de SiC, generándose un material

compuesto, con distintas características entre ellas la formación de una capa de reacción cercana a ambas superficies a unir.

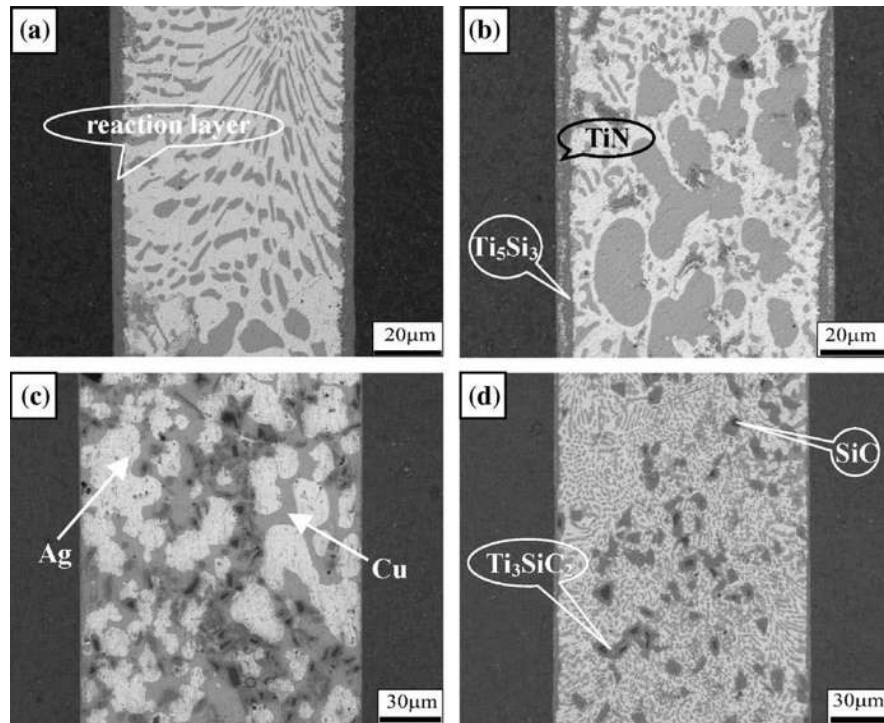


Figura 4. 19 Micrografías de uniones de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$ con distintas cantidades de SiC, a) 0%, b) 5%, c) 10% y d) 15% en volumen tomadas por Zhang y col. [52].

4.6.3 Interfase $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn+Mo-Mo}_2\text{N}$ 20% p/inconel 600 unida a 1100°C por 5 min.

Al colocar 20% peso de partículas de refuerzo, Figura 4.20, se observa un aumento en el espesor la interfase, esto pudo generarse debido a la mayor interacción entre los componentes o bien de la presión aplicada para sujetar los ensamble al momento de realizar las uniones fue menor, así como mayor cantidad de las partículas presentes en las uniones con 10% además de estar situadas en distintas zonas de la interfase de unión, así como la presencia de las dos fases la rica en Cu y la rica en Mo, de la formación de la mezcla mecánica producto de la adición de las partículas de Mo-Mo₂N.

Al igual que en las uniones anteriores existió una buena interacción y mojabilidad debido a la temperatura por la cual se realizó, mostrando que si existió una dispersión en ambas superficies

del ensamble, cerámico y del inconel 600, sin presentar porosidades, para los casos con refuerzo tanto con 10% y 20% en peso de partículas de Mo, es posible observar que no existe una presencia de defectos como podrían ser fisuras o microgrietas en las zonas situadas en las cercanías del cerámico y del inconel, algunas investigaciones detallan el relativamente bajo coeficiente de expansión térmica del compuesto formado por estos dos materiales como lo señalado por Jiang y col [53].

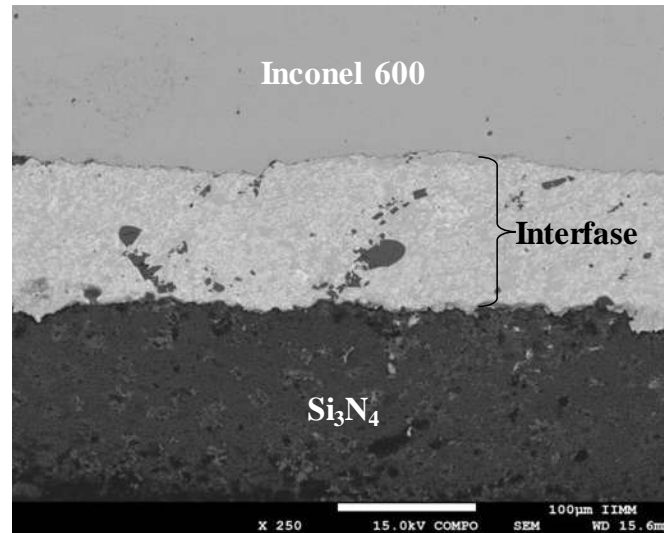


Figura 4. 20 Micrografía de la interfase Si₃N₄/Cu-Zn+Mo-Mo₂N 20% p/inconel 600 unida a 1100°C por 5 min.

Se realizó un mapeo de la imagen mostrada, en la Figura 4.20, y se observa la formación de la mezcla del cobre y el molibdeno por toda la intercapa, por otra parte, se visualiza que no existe la concentración de Cr en la zona cercana al inconel 600 lo cual demuestra que este elemento interacciona también con la distribución generada por las partículas de Mo, esto mismo se visualiza para el caso del Fe pero con una menor intensidad a comparación de los demás elementos, además de que se observa un comportamiento en la composición de las partículas de silicio, así como la distribución de estas por la interfase, y las cuales son próximas tanto al cerámico como al metal, lo cual puede indicar una precipitación de estas partículas a la zona del metal algo similar a lo presentado por Ceja y col. [44] en donde observan un desplazamiento de algunos componente del cerámico a la parte superior del material lo cual también es mostrado en la Figura 4.22 y la tabla 4.5 donde observan como fases oscuras.

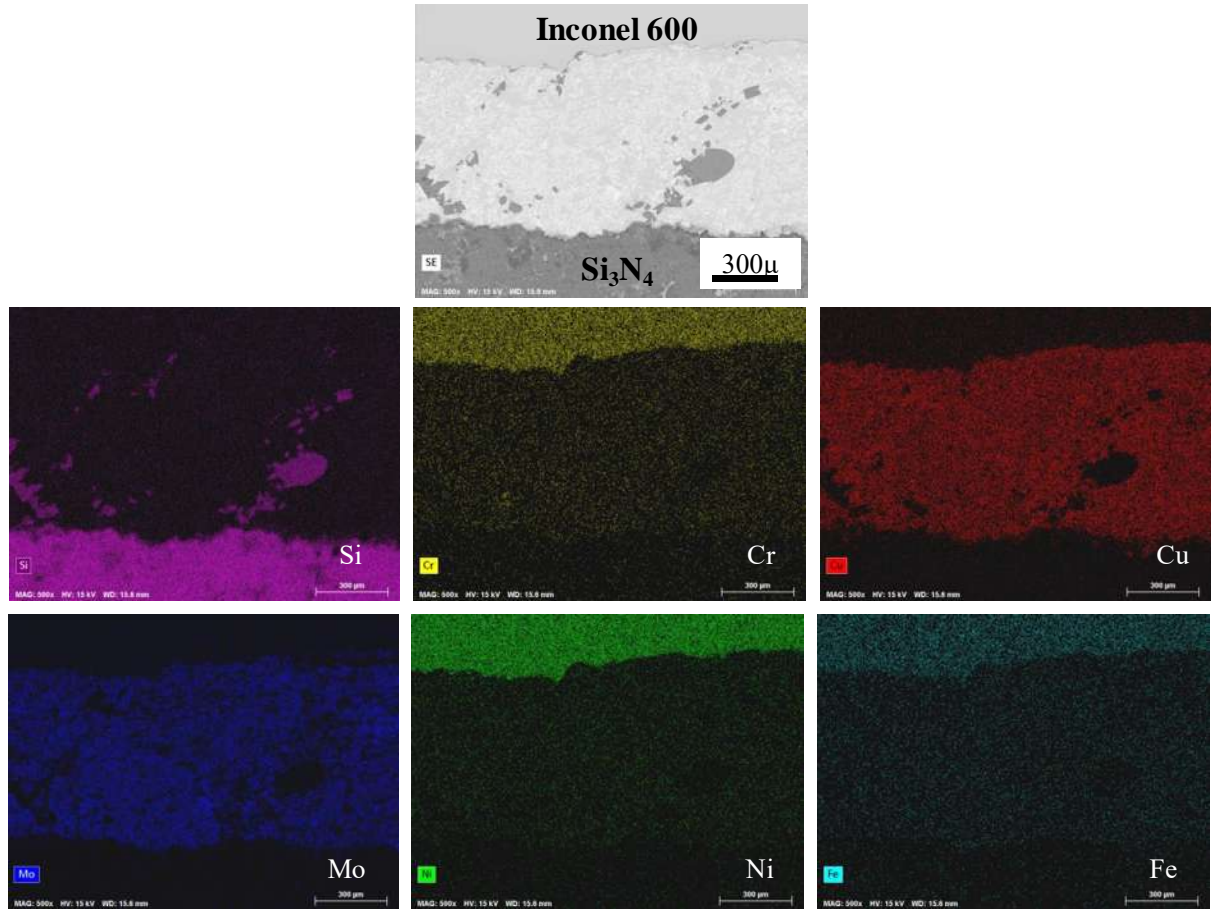


Figura 4. 21 Mapeo composicional de los principales elementos que conforman la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn+Mo-Mo}_2\text{N 20\% p/inconel 600}$ unida a 1100°C por 5 min.

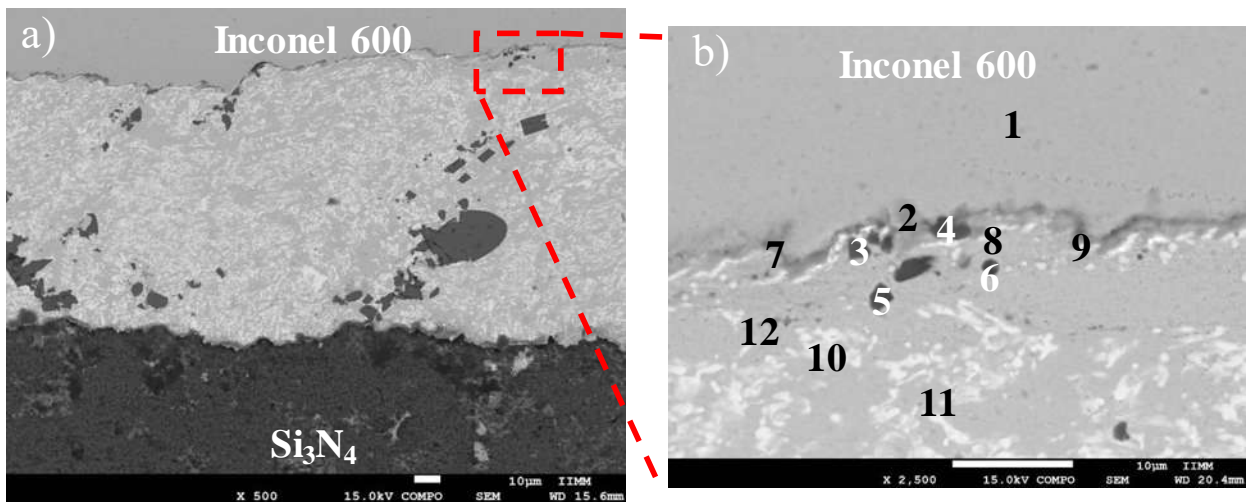


Figura 4. 22 Micrografía de la interfase a) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn+Mo-Mo}_2\text{N 20\% p/inconel 600}$ unida a 1100°C por 5 min a 500x y b) a la zona próxima al inconel 600 a 2500x.

Tabla 4. 5 Análisis composicional % atómico, de la muestra Si₃N₄/Cu-Zn+Mo-Mo₂N 20% p/inconel 600 unida a 1100°C por 5 min de la Figura 4.21 b).

Punto	Si	Al	Ni	Cu	Cr	Fe	Mo
1	-	-	72.02	-	18.31	9.66	-
2	-	-	65.27	10.12	16.08	8.52	-
3	20.46	8.01	5.03	53.10	4.31	-	9.09
4	35.91	13.76	3.83	38.88	2.68	-	4.92
5	43.64	22.86	-	33.48	-	-	-
6	44.11	-	-	54.29	1.58	-	-
7	-	-	12.68	66.30	18.91	2.09	-
8	-	-	2.55	97.44	-	-	-
9	-	-	3.16	96.83	-	-	-
10	-	-	-	40.76	-	-	59.23
11	-	-	1.80	82.56	-	-	15.63
12	2.60	-	1.73	75.03	17.40	-	3.21

Para el caso de la zona analizada próxima al metal se observa que no existe la formación de los precipitados de Cr, sin embargo, se comprueba nuevamente la presencia de las partículas ricas en silicio las cuales corresponden a los puntos 3-6, próximos al inconel 600 mostrando la afinidad de estos componentes por el metal, y la generación de estos, producto de la presencia del refuerzo metálico. En el punto 7 el cual pertenece a una zona de la capa de reacción situada entre el inconel 600 y la intercapa formando una frontera la cual diferencia cada una de estas zonas, en cuya composición se observa la presencia de Si, Ni, Cu, Cr y Fe.

4.6.4 Interfase $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn/inconel 600}$ unida a 1100°C por 15 min.

A continuación, se analizaron las uniones realizadas a la misma temperatura, pero con mayor tiempo de permanencia, en este caso se observó que las zonas cuyo contenido de Cr es considerable tuvieron mayor difusión hacia la superficie del cerámico, esto es debido al aumento del tiempo de permanencia el cual propicia a la existencia de mayores interacciones, y difusión por parte de dichos precipitados ricos en Cr vistas en la Figura 4.23 en donde se muestran las dos imágenes por electrones secundarios y retro dispersados.

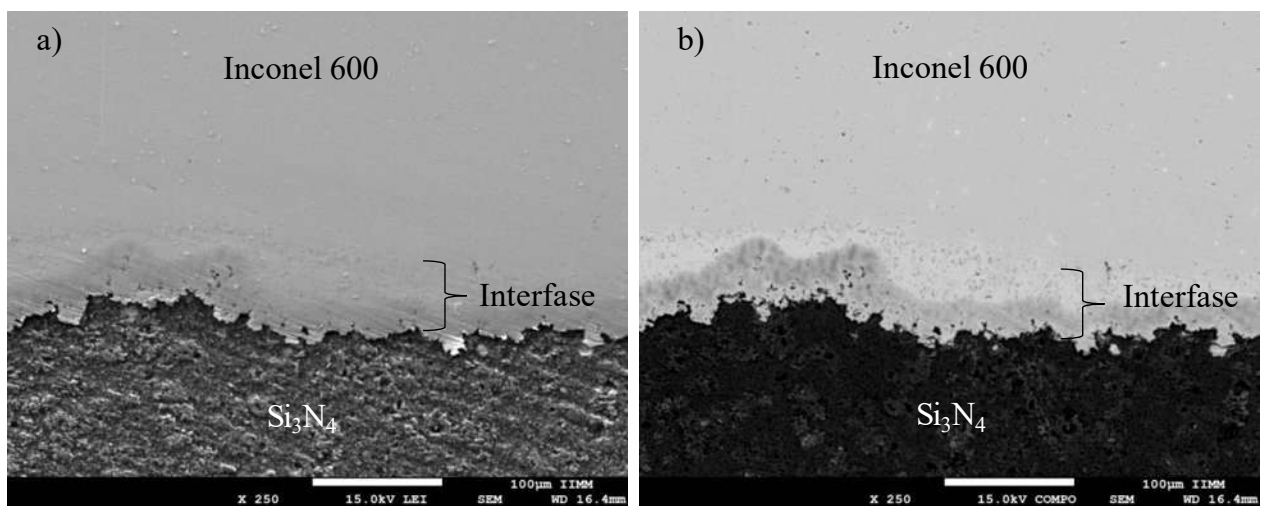


Figura 4. 23 Micrografía de la unión Interfase $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn/inconel 600}$ unida a 1100°C por 15 min, a) electrones secundarios y b) con electrones retro dispersados

Esta difusión de Cr lo señala Brochu y col [43] en donde ellos realizan una unión de Si_3N_4 a una aleación intermetálica de hierro utilizando cobre como intercapa en donde se observa la afectación del tiempo de permanencia al momento de realizar las uniones, esto al ver como la zona de difusión incrementa en función de la temperatura y el tiempo de permanencia al momento de unir, se observa que al manejar una temperatura de 1025°C y dos tiempos de 1 min a 12 min.

En la Figura 4.24 se muestra un análisis en línea se observa la gran interacción que se obtiene por parte de la interfase donde es posible ver la difusión que se dio entre el cerámico y el inconel en esta zona, además de observar la difusión que se tiene por parte del Cr.

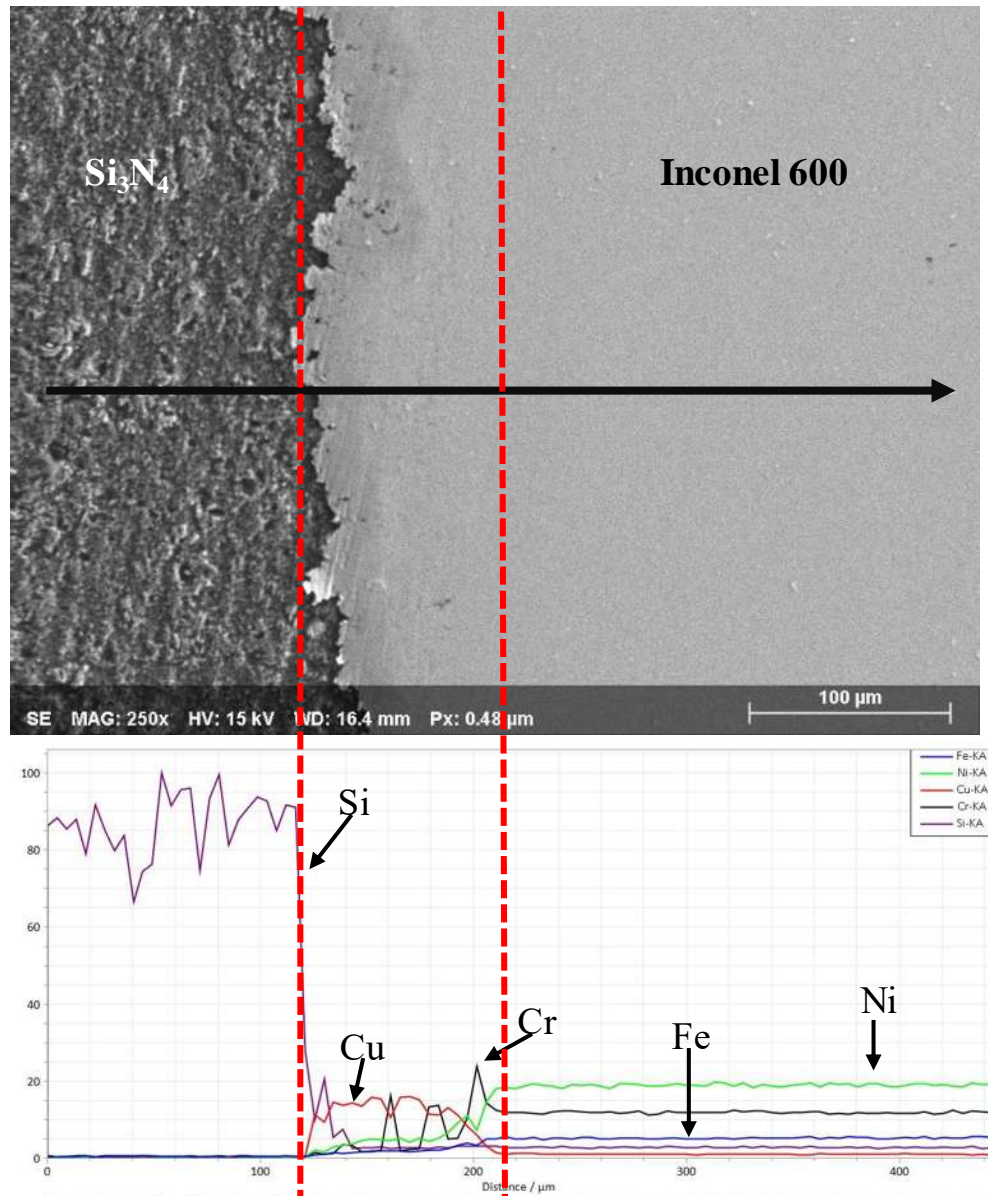


Figura 4. 24 Análisis en línea de la muestra $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn/inconel 600}$ unida a 1100°C por 5 min.

Esta evidencia experimental corrobora que los precipitados están conformados mayormente por dicho elemento, así también la difusión del cobre y el níquel esto se debe a la gran afinidad que

presentan como se explicó con anterioridad al formar una solución sólida ilimitada, lo cual es posible observar por el traslape de ambas líneas y cómo la poca difusión del silicio por parte del cerámico. En comparación a lo visto en las uniones realizadas a 5 min el cromo tiene un mayor acercamiento al cerámico.

Al realizar un mapeo a la zona próxima de donde se encuentran los precipitados, mostrado en la Figura 4.25 se observa que estas están constituidas de gran cantidad de Cr, también es posible ver la interacción que presenta el níquel con el cobre, mostrando las zonas en donde dichos elementos interactúan de manera notoria, mientras que el hierro se encuentra situado con mayor concentración en el inconel, así como la poca presencia de silicio en la interfase, esto debido a la poca interacción del silicio del cerámico con la interface.

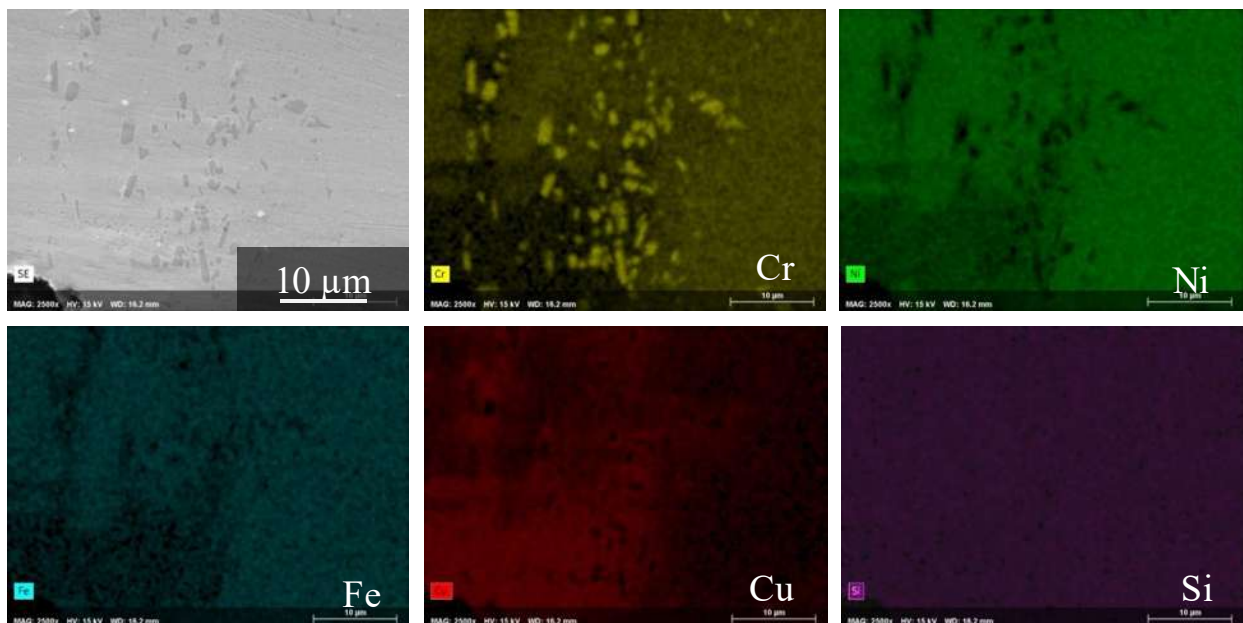


Figura 4. 25 Mapeo composicional de los principales elementos que conforman la Interfase $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn/inconel 600}$ unida a 1100°C por 15 min.

Algo similar reporta Laik y col. [49] refieren el comportamiento del cromo, siendo este elemento uno de los que tienen mayor relevancia debido a su difusión al realizar tratamientos térmicos en las uniones que realizaron en las uniones de alúmina-inconel 600, ellos observan que existe una difusión considerable del cromo con las distintas temperaturas de 400°C y 500°C a las cuales

fueron sometidas y una que la condición que modificaron fue la temperatura, el tiempo también es un factor importante en estos procesos difusivos como es el caso de las uniones realizadas en la presente investigación, comprobando que es posible el desplazamiento del cromo al cerámico.

4.6.5 Interfase $Si_3N_4/Cu-Zn+ Mo-Mo_2N 10\%/inconel 600$ unida a $1100^\circ C$ por 15 min.

Al momento de incrementar el tiempo de permanencia al realizar la unión con la misma cantidad de refuerzo, se observa que se tiene un incremento en el espesor de la interfase el cual puede deberse a distintos factores como la presión con la cual fue sujeto el ensamble, o por el incremento en el tiempo de permanencia a la máxima temperatura, como lo comprueba Barrena y col. [54] quienes realizaron con uniones de $Al_2O_3/Ti6Al4V$, en donde analizan como el tiempo de permanencia afecta en las uniones, comprobando que la difusión de los elementos incrementa conforme al tiempo, generando que la interfase unión incremente de grosor, esto es totalmente visible en la Figura 4.26 en donde se muestra las interfase de unión de $Si_3N_4/Cu-Zn+ Mo-Mo_2N10\% /inconel 600$ realizados en tiempos de 5 y 15 min, en donde el incremento de la interfase se da en la de mayor tiempo.

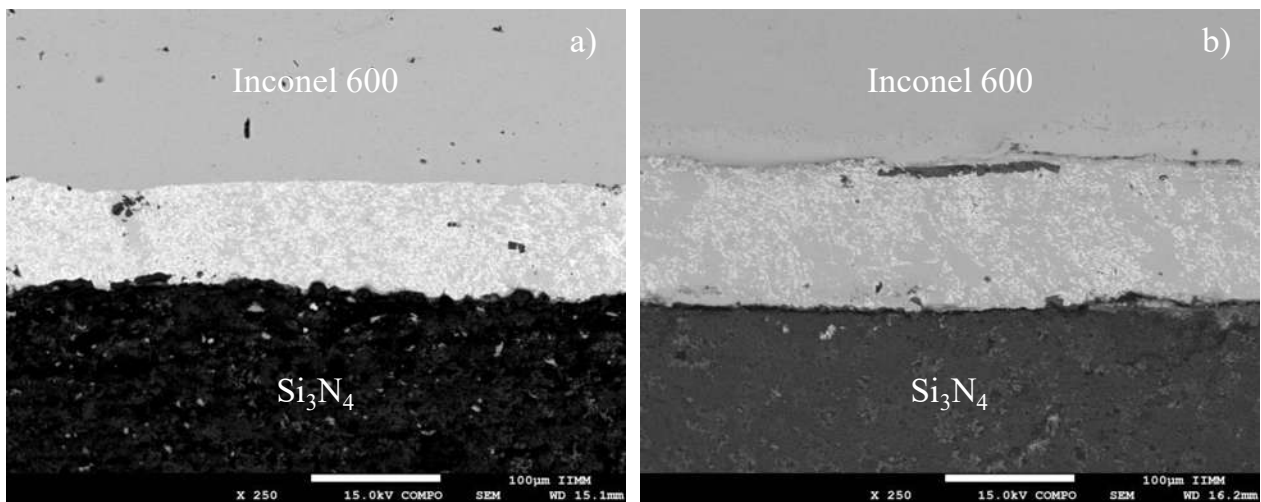


Figura 4. 26 Micrografías comparativas entre las interfases $Si_3N_4/Cu-Zn+ Mo-Mo_2N10\% /inconel 600$ unida a $1100^\circ C$, a) 5 min y b) 15 min.

Se realizaron para este caso análisis puntuales en la interfase (ver Figura 4.27 y Tabla 4.6) para determinar la composición en las distintas zonas de dicha interfase observando la presencia de níquel por toda la interfase debido a la buena compatibilidad que tiene del Cu y Ni.

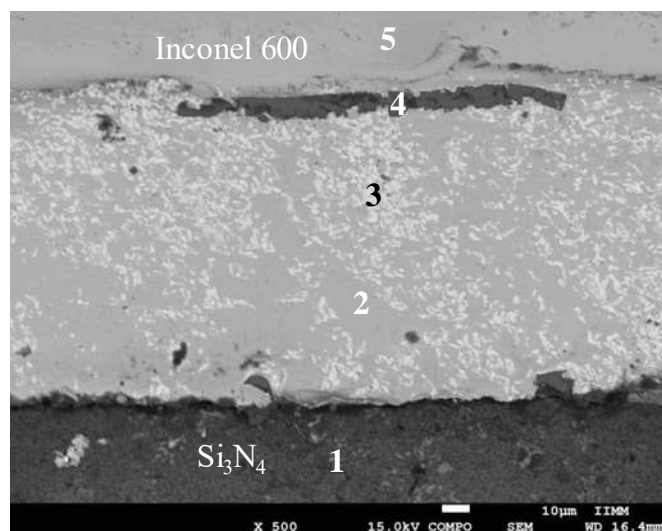


Figura 4. 27 Micrografía de la interfase Si₃N₄/Cu-Zn+ Mo-Mo₂N 10%/inconel 600 unida a 1100°C por 15 min y las zonas de análisis señaladas.

Tabla 4. 6 Contenidos de elementos en % peso de las zonas de la interfase Si₃N₄/Cu-Zn+ Mo-Mo₂N 10%/inconel 600 unida a 1100°C por 15 min.

Punto	Si	N	Al	O	Cu	Ni	Mo	Cr	Zr	Fe
1	27.0	60.81	0.55	11.54	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	2.51	92.31	5.16	-	-	-	-
3	-	-	-	14.78	11.95	-	68.69	4.55	-	-
4	21.1	-	13.51	61.64	0.67	-	-	-	2.96	9.07
5	-	-	-	-	9.80	63.81	-	16.77	-	9.60

Por otra parte, en la fase oscura se observa la gran presencia de Mo (Tabla 4.7) al igual que las anteriores uniones realizadas con la presencia de las partículas de Mo-Mo₂N, además que en ninguna de las zonas se observó la presencia de nitrógeno Tabla 4.7 es detectable lo cual quiere decir que existió una pérdida por parte de las partículas de dicho gas lo cual es común en este tipo de cerámicos. Al realizar un acercamiento en una zona distinta en la interfase, Figura 4.28, es posible observar la formación de las dos fases anteriormente vistas en la condición de unión de 5 min, al realizar análisis puntuales en dichas zonas en los puntos 1-3 se destaca la presencia de molibdeno de las partícula de refuerzo metálico.

Algunas investigaciones como la reportada por Wang y col [55] realizan refuerzos de uniones de zirconia y Nb utilizando una lámina de cusil ABA, además realizaron la adición de Mo como partículas de refuerzo, y observan dependiendo del contenido cómo cambia microestructuralmente la interfase de unión, y observan que se genera una redistribución de las fases formadas en la interfase, en el caso presentado en esta investigación donde para, el caso de las uniones generadas con el refuerzo de Mo no presentan la formación de las partículas ricas en Cr, mientras que del punto 6 al 9 pertenecientes a la fase del cobre en donde también es posible ver la interacción con el níquel teniendo un contenido relativamente considerable, el cual es productor de la difusión de este elemento por la interfase de unión.

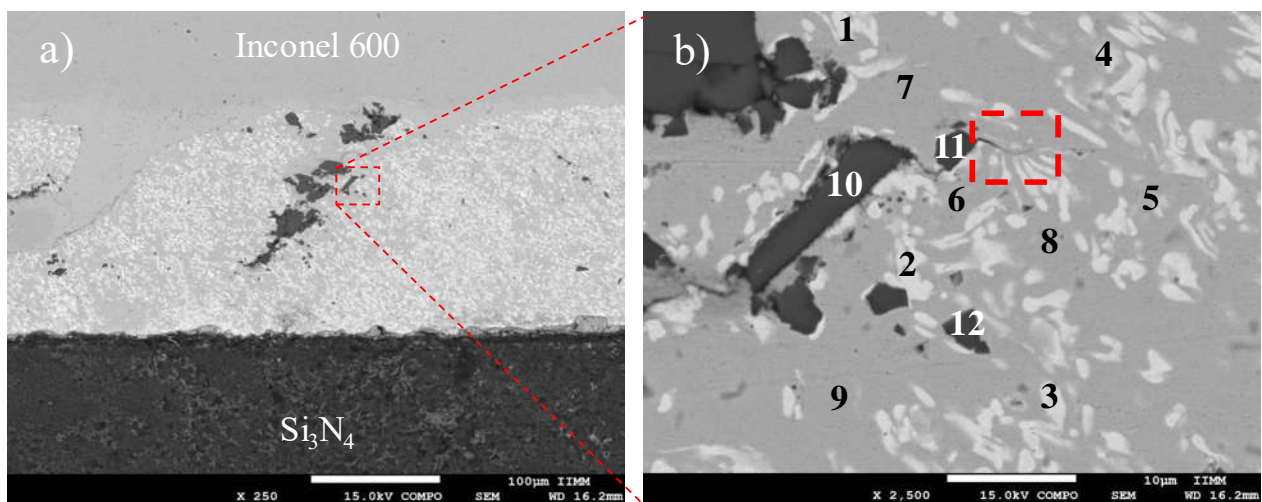


Figura 4. 28 Micrografía de la interfase Si₃N₄/Cu-Zn+ Mo-Mo₂N 10%/inconel 600 unida a 1100°C por 15 min, a) 250x y b) acercamiento y análisis puntual de las zonas próximas a las partículas ricas en silicio.

Tabla 4. 7 Análisis puntual de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn+ Mo-Mo}_2\text{N 10\%/inconel 600}$ unida a 1100°C por 15 min (% atómico).

Punto	Si	Al	Zr	Ni	Cu	Cr	Mo	O
1	-	-	-	1.11	12.34	-	59.92	26.60
2	-	-	-	-	7.52	-	62.87	31.57
3	-	-	-	-	6.84	-	86.38	29.60
4	-	-	-	1.08	21.07	-	54.12	23.70
5	-	-	-	2.72	55.25	-	31.82	10.18
6	-	-	-	4.37	85.31	-	5.80	4.50
7	-	-	-	5.05	90.72	-	-	4.22
8	-	-	-	3.97	82.34	-	7.69	5.98
9	-	-	-	4.84	91.66	-	-	3.48
10	24.78	14.97	3.61	-	0.79	-	-	55.84
11	22.35	13.62	3.19	-	1.58	0.54	1.10	57.58
12	24.10	15.36	3.26	-	2.29	0.45	-	54.51

Por otro lado, los puntos 10 al 12 pertenecientes a las partículas con contenidos importantes de silicio, aluminio y zirconio, como en los sistemas anteriores, sin embargo, se observa la formación de pequeñas grietas, en la zona donde se encuentran estas partículas, en específico en la partícula donde esta situado el punto 11, esto puede ser producto de los esfuerzos residuales, siendo este uno de los problemas más comunes en las uniones disímiles.

4.6.6 Interfase $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn+ Mo-Mo}_2\text{N 20\%/inconel 600}$ unida a 1100°C por 15 min.

Al igual que las muestras realizadas con 10% de refuerzo se observa el mismo fenómeno (ver figura 4.26), en donde la interfase incrementa de espesor, pero para este caso en el cual contienen mayor cantidad de refuerzo y se comprueba el mismo fenómeno, en la Figura 4.29, para el caso

de la unión a un tiempo de 15 min, y se observa que la unión es homogénea, además de que se muestra una cantidad de partículas de Si, Al y Zr (Tabla 4.8), pero se observa igual que en las muestras que poseen 10% de refuerzo un incremento considerable de la interfase, para este caso con el 20% este fenómeno es más notorio, esto puede ser porque el mantener las muestras en un mayor tiempo se genera mayor difusión, tomando en cuenta en este tipo de procesos el tiempo propicia incluso la formación de otras fases, para este caso puede ser únicamente el incremento de la interfase, como lo analizado por Nakagawa y col. [56] en donde realizan un modelado de la disolución del metal base en las uniones por líquido transitorio en donde explican que a mayor tiempo de permanencia esta difusión penetra dentro del metal que está siendo unida. Esto se comprueba con varias investigaciones en donde se analiza el efecto del tiempo de permanencia en las uniones, ejemplo de esto es la investigación realizada por Shamsabadi y col. [57] en donde realizan uniones de IN-738/IN718 y observan como las formaciones de la interfase cambian conforme al tiempo de permanencia.

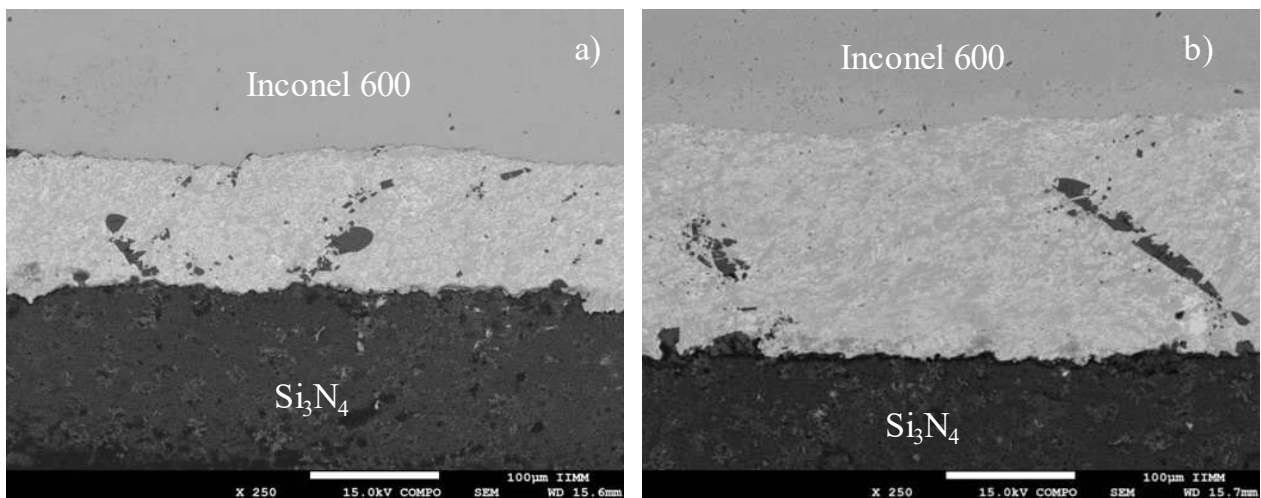


Figura 4. 29 Micrografías comparativas de la interfase Si₃N₄/Cu-Zn+ Mo-Mo₂N 20%/inconel 600 unida a 1100°C por los dos distintos tiempos a) 5 min y b) 15 min.

Por otra parte, se analizó la zona de la interfase en una zona cercana a los precipitados (Figura 4.30 y Tabla 4.8), y se realizaron análisis puntuales en esta zona, observando que la formación

del compuesto metal-metal, se mantiene constante en todas las uniones en las cuales se añadió el refuerzo Mo-Mo₂N.

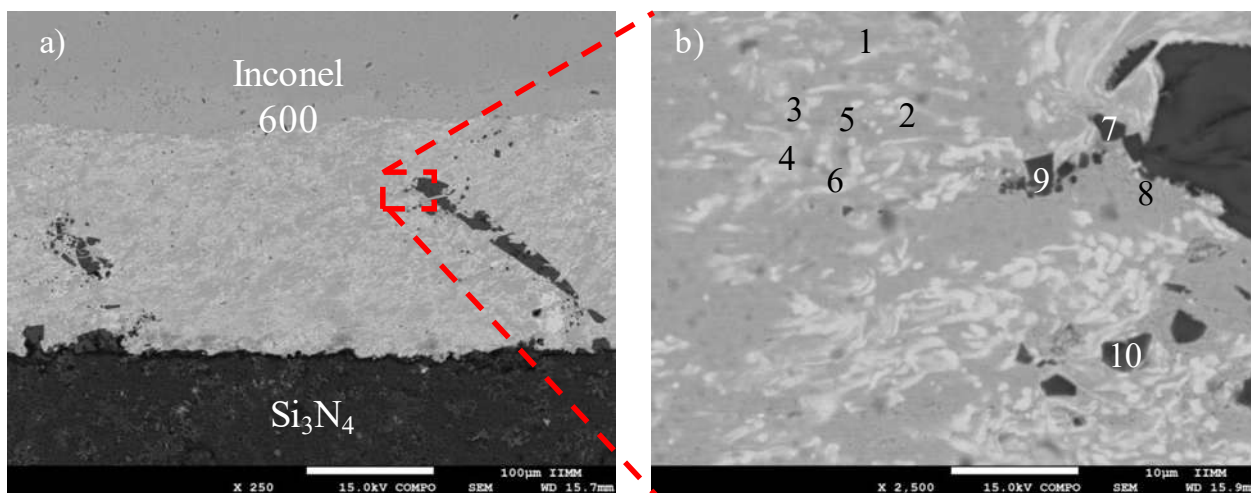


Figura 4. 30 Micrografía de la interfase Si₃N₄/Cu-Zn+ Mo-Mo₂N 20%/inconel 600 unida a 1100°C por 15 min, a) 250x y b) análisis puntual de la zonas próxima a las partículas ricas en silicio a 2500x.

Tabla 4. 8 Análisis puntual de las zonas próximas a las partículas ricas en silicio a 2500x, de la interfase Si₃N₄/Cu-Zn+ Mo-Mo₂N 20%/inconel 600 unida a 1100°C por 15 min (% atómico).

Punto	Si	Al	Zr	Cu	Cr	Mo	O
1	-	-	-	72.62	-	17.65	9.72
2	-	-	-	32.69	-	47.66	19.63
3	-	-	-	49.69	-	35.41	14.89
4	-	-	-	53.09	-	32.80	14.10
5	-	-	-	91.34	-	4.24	4.40
6	-	-	-	29.73	-	45.30	24.96
7	22.76	14.03	3.21	7.13	-	1.81	51.02
8	-	-	-	94.03	-	-	5.96
9	23.26	14.96	3.13	7.49	0.60	-	50.53
10	21.27	13.82	2.82	12.97	-	1.72	47.37

Se observa que la composición de las partículas de silicio se mantiene similar teniendo en ellas un contenido de Al y Zr, además de que al igual que las uniones no se observa la presencia de precipitados de cromo o de algún contenido relevante de este, en las distintas zonas de la unión, por otra parte Wang y col [55] determinan que la adición de Mo en la interfase de refuerzo ayuda a obtener una microestructura más homogénea, sin la formación de grandes fases, las cuales al aumentar la cantidad de Mo generan una dispersión y disminución de estas interfases además de actuar como sitios de nucleación, para el elemento de unión. Al realizar un mapeo de la zona de la interfase próxima al inconel se observa la presencia de pequeñas partículas oscuras ricas en cromo, por medio de electrones retrodispersados, como se muestra en la Figura 4.31.

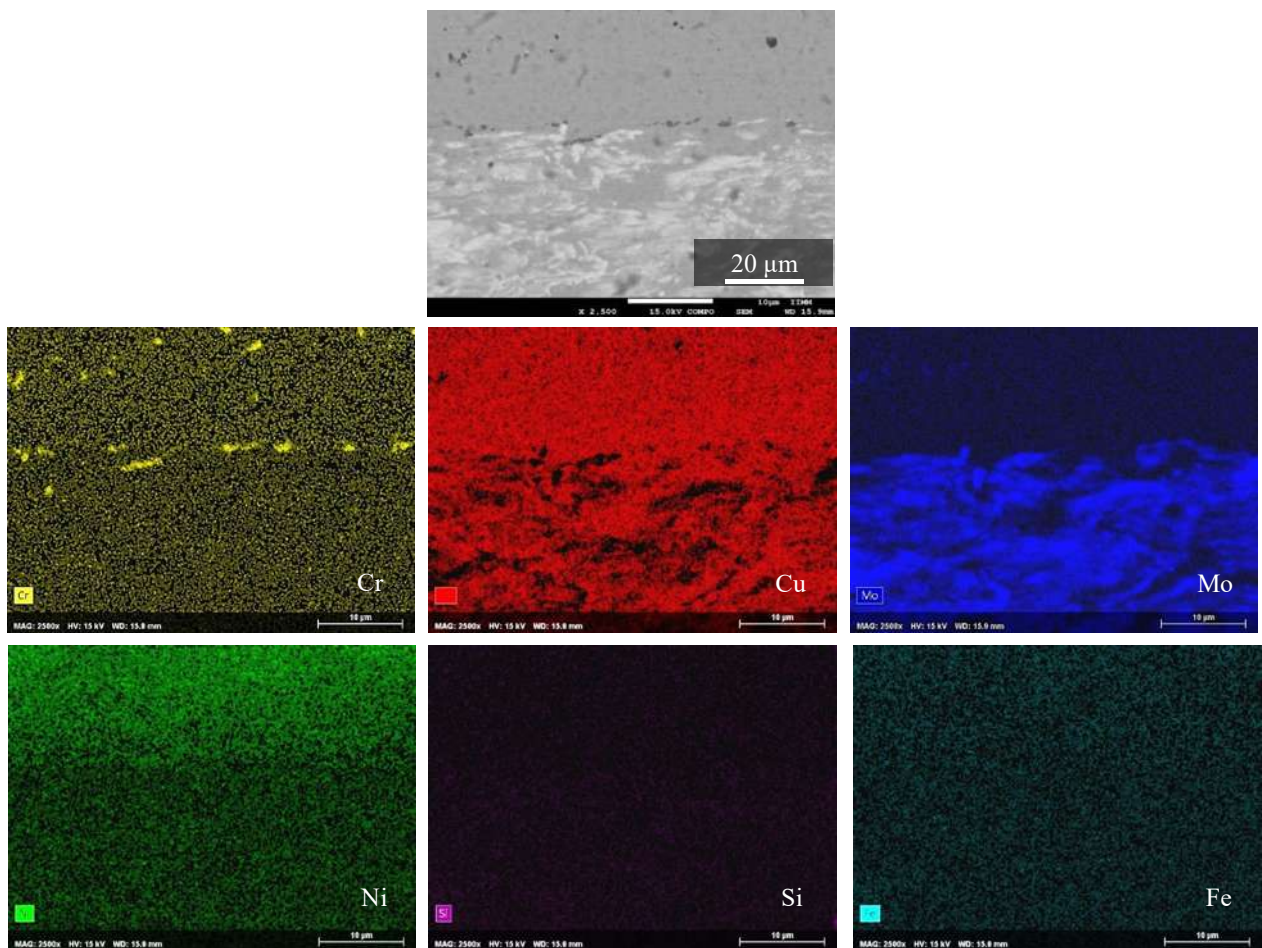


Figura 4. 31 Mapeo composicional de los principales elementos que conforman la interfase Si₃N₄/Cu-Zn+Mo-Mo₂N 20%/inconel 600 unida a 1100°C por 15 min.

Las cuales al realizar un mapeo resultaron ser concentraciones de Cr en la frontera de la interfase de Inconel/Cu-Zn+Mo-Mo₂N, a diferencia de las interfases anteriores que no presenta la formación de estos precipitados en dicha frontera, esto puede ser por el tiempo de permanencia y las nuevas interacciones que se generan porque se permite una mayor difusión de este elemento, como lo reporta además de observar que no existe la presencia de silicio en esta zona,

4.6.7 Análisis de las interfases Si₃N₄/Cu-Zn+ Mo-Mo₂N 0%, 10%, 20%/Inconel 600 unida a 1100°C por 5 y 15 min.

Se analizó las diferencias de la microestructura de las distintas interfases con las distintas cantidades de refuerzo, primeramente, se observa el desplazamiento de los precipitados de Cr en las uniones en donde no hay refuerzo con el incremento en el tiempo de permanencia (ver Figura 4.32).

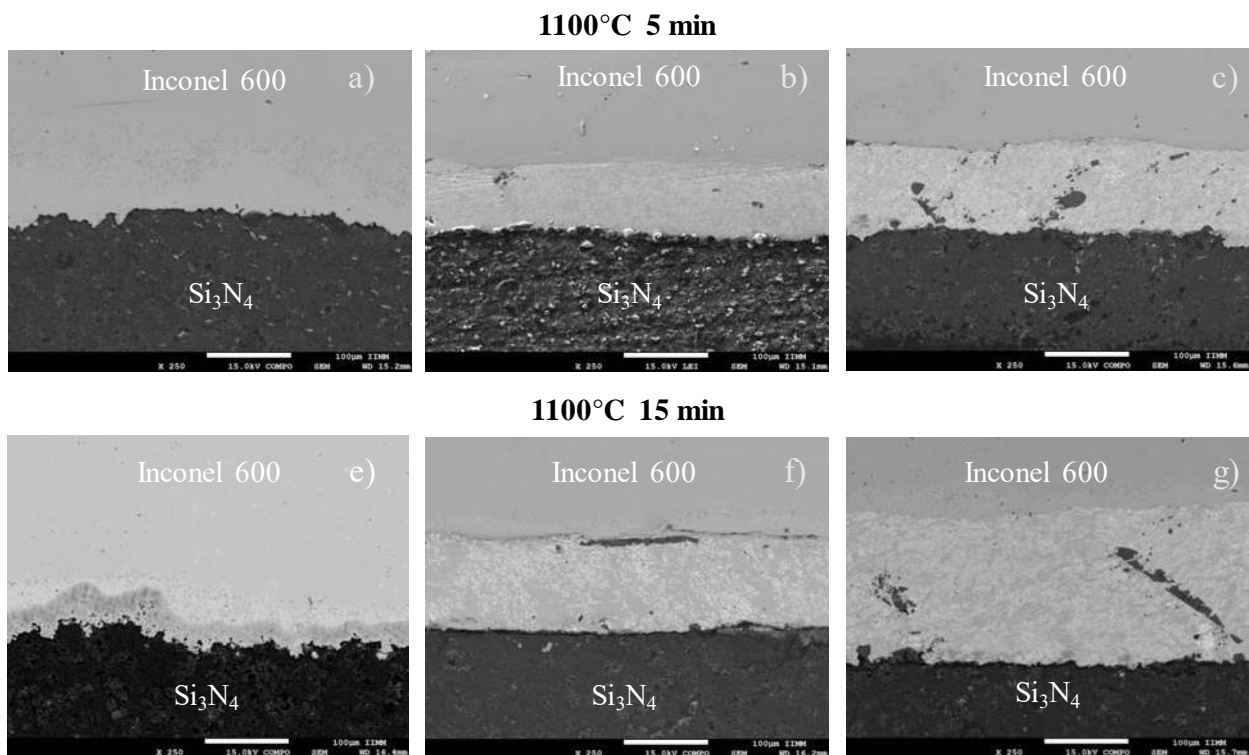


Figura 4. 32 Micrografías de las interfases Si₃N₄/Cu-Zn+ Mo-Mo₂N /Inconel 600 con los distintos contenidos de refuerzo de Mo-Mo₂N a) 0%, b) 10% y c) 20% a 5 min, e) 0%, f) 10% y g) 20% a 15 min.

Cuando existe la presencia de las partículas de Mo-Mo₂N no se genera la formación de una zona con precipitados ricos en Cr, de manera evidente como en el caso en donde no se tiene refuerzo, esto puede deberse a que se generan una serie de interacciones que propicien la dispersión del cromo por toda la interfase.

Además, se observa en ambos casos de las uniones con 10%, 20% a los distintos tiempos, una dispersión de dos fases una rica en Mo, mientras que otra es rica en Ni y Cu. Dichas fases se encuentran distribuidas de manera homogénea, similar a lo que obtienen He y col. [58], realizan uniones de Si₃N₄/Acero-42CrMo, por medio de una lámina Ag-Cu-Ti, en donde agregaron partículas de Mo, las que ayudaron a que se lograra una dispersión de las fases generadas por la interacción de los componentes de la unión, además de evitar la generación de los precipitados de gran tamaño similar a lo observado en la figura 4.33.

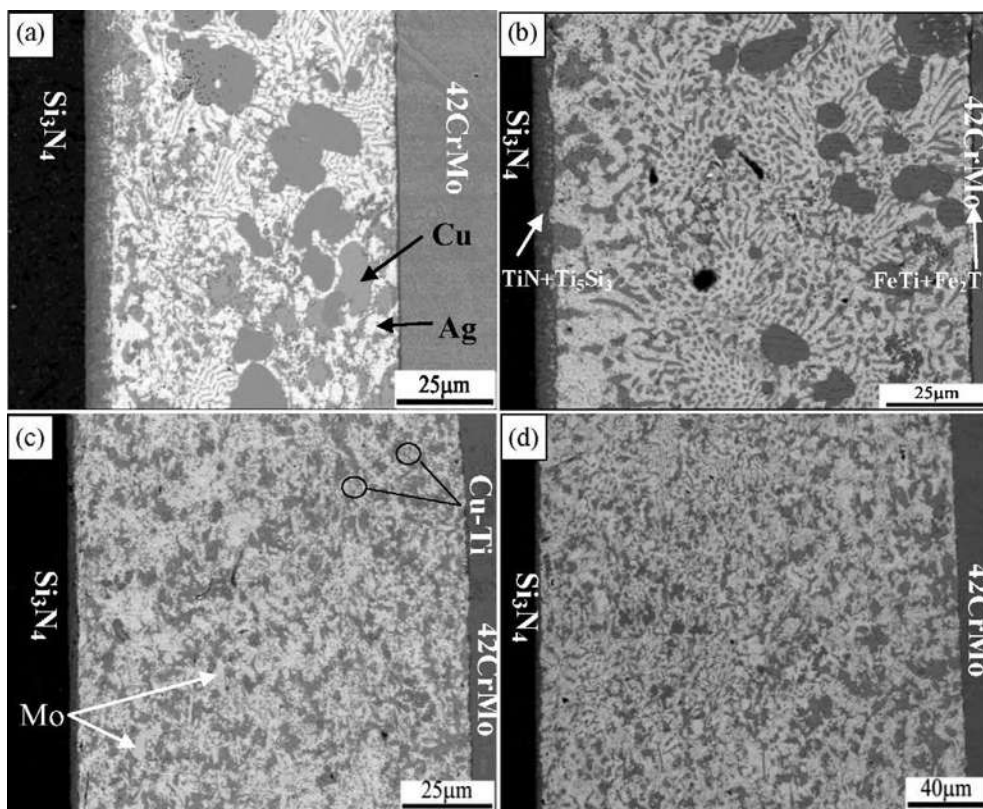


Figura 4. 33 Micrografías de las uniones de Si₃N₄/Acero-42CrMo con las distintas cantidades de refuerzo de Mo a) 0%, b) 5%, c) 10% y d) 15 % [58].

4.6.8 Análisis de dureza de las interfases $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn} + \text{Mo-Mo}_2\text{N}$ 0%, 20%/inconel 600 unida a 1100°C por 5 min.

Por otra parte, se realizaron nano indentaciones para determinar si existió un cambio al añadir las partículas de Mo-Mo₂N en la interfase, comparando entre la unión sin la presencia del refuerzo y la condición donde existió mayor cantidad de estas partículas. En la Tabla 4.9 es posible observar la dureza promedio en 4 distintas zonas de las uniones siendo la primera la dureza propia del inconel 600 analizado y las tres zonas de la interfase, siendo la zona próxima al inconel, la zona intermedia y la más próxima al cerámico, se pueda analizar que existió un leve incremento en la dureza de la interfase con la mayor cantidad de refuerzo, esto se le puede atribuir a la dispersión que se pudo lograr de la fase perteneciente al refuerzo como se analiza en la Figura 4.20, sin embargo no fue posible analizar las partículas oscuras en dicho ensamble y esto debido a que se realizó un excesivo pulido al momento de ser preparadas para las pruebas de nanodureza.

Tabla 4.9 Análisis comparativo de durezas en las distintas zonas los ensambles $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn}/\text{inconel 600}$ y $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn} + \text{Mo-Mo}_2\text{N}$ 20%/inconel 600 unida a 1100°C por 5 min.

Zona	Interfase unión 0% Dureza GPa	Interfase unión 20% Dureza GPa
Inconel	5.1149	6.0277
Zona inconel/interfase	5.9568	5.9852
Zona media de la interfase	6.0787	6.0892
Zona interfase/ Si_3N_4	6.3161	6.3954

Conviene subrayar que al momento de analizar zonas en específico de ambos ensambles existió una diferencia notable en algunas zonas de análisis un ejemplo es lo mostrado en la Tabla 4.10 en donde se comparan una zona en específica en cada uno de los ensambles donde se aprecia los cambios abruptos que ocurren en la unión sin partículas de refuerzo mientras que en el caso de la unión con 20% de Mo-Mo₂N se observa una homogenización en los valores de dureza, con lo cual se podría suponer que presenta una mejora en las propiedades del ensamble con refuerzo. Sin embargo, también se observó que esta técnica no resulta ser la más conveniente para el análisis de los efectos de adicionar partículas en las interfases de los ensambles disímiles.

Tabla 4. 10 Análisis comparativo de la zona intermedia entre los ensambles Si₃N₄/Cu-Zn/inconel 600 y Si₃N₄/Cu-Zn+ Mo-Mo₂N 20%/inconel 600 unida a 1100°C por 5 min.

Zona intermedia del ensamble	Dureza GPa		
Si ₃ N ₄ /Cu-Zn/Inconel 600	5.7932	7.0964	6.1337
Si ₃ N ₄ /Cu-Zn+ MoN-Mo 20%/Inconel 600	6.0022	6.0029	6.4724

Capítulo 5.- Conclusiones.

- El obtener una interfase homogénea y libre de defectos en los ensambles disímiles sin y con refuerzo se logró únicamente a una temperatura de 1100°C en tiempos de 5 y 15 min, observándose que se generó a partir de la buena mojabilidad que posee el Cu sobre el Inconel 600 y el nitruro de silicio, esto debido a que el Ni y el Cu forman una solución sólida, además de observarse una especie de anclaje por parte de la interfase en el nitruro de silicio.
- No se obtuvo la formación de una capa de reacción en la frontera de la intercapa de unión y cada uno de los sustratos, esto es debido a que no se requirió de un elemento reactivo para realizar la unión, sin embargo, es posible observar la formación de precipitados ricos en Cr.
- El caso de las uniones sin refuerzo se observó la interacción del níquel y el cobre por toda la interfase, al no mostrarse diferencia de la interfase entre el Inconel 600 y el cobre.
- Para el caso de las uniones con refuerzo, se observó una distribución homogénea de dos fases por toda la zona de unión, una rica en cobre y otra rica en molibdeno, para este caso la interfase de unión queda, definida y es posible observar la presencia de los componentes tanto del nitruro de silicio como del Inconel en dicha interfase.
- La adición de Mo-Mo₂N creó un compuesto en la interfase de naturaleza metal-metal, la adición de partículas de refuerzo propició la distribución de los componentes presentes en dicha interfase, ayudando a evitar la formación de precipitados que podrían bajar las propiedades mecánicas del ensamble, como los precipitados ricos en cromo.
- Se logró una buena distribución de las partículas de Mo-Mo₂N en toda la interfase y se muestra una microestructura similar a las encontradas en mezclas mecánicas [49], además de observar precipitados de los componentes del nitruro del silicio en la intercapa de unión, y la presencia de un elemento contaminante (el zirconio).

- En las pruebas de nanoindentación se observa que en las muestras con refuerzo existe una dureza similar en la interfase de unión, por otro lado, en el caso de las muestras realizadas sin este refuerzo muestran cambios considerables los cuales pudieran repercutir en la resistencia de unión.

Capítulo 6.- Trabajo a futuro.

- Utilizar polvos de la aleación Cu-Zn o Cu, y realizar la mezcla de las partículas de refuerzo buscando tener una mayor dispersión de estas.
- Realizar otro tipo de prueba mecánica con el fin de determinar los efectos de añadir partículas, como pruebas de corte, en conjunto con nano dureza.

Referencias Bibliográficas.

- [1] HAMPSHIRE S. Silicon Nitride Ceramics. *Materials Science Forum*, 606, 27-41, 2009.
- [2] OKADA A. Automotive and industrial applications of structural ceramics in Japan. *Journal of European Ceramic Society*, 28(5), 1097-1104, 2008.
- [3] BAL B S, RAHAMAN M N. Orthopedic applications of silicon nitride ceramics. *Acta Biomaterialia*. 8, 2889-2898, 2012.
- [4] FREEDMAN M R. Evaluation of Silicon Nitride for Brayton Turbine Wheel Application. *Nasa/TM*, 2008-214803, 2008.
- [5] NAIDICH Y, ZHURAVLEV V, GAB V S, KOSTYUK I I, KRASOVSKYY B D. Liquid metal wettability and advanced ceramic brazing. *Journal European Ceramic Society*. 28(4), 717-728, 2008.
- [6] ELREFAEY A. High-temperature brazing in aerospace engineering. Woodhead Publishing Limited, 2011.
- [7] TILLMANN W, ELREFAEY A, WOJARSKI L. 14 - Brazing of cutting materials. Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [8] CEJA-CARDENAS L, LEMUS-RUIZ J. Silicon Nitride a review of recent research. New York: Nova Science Publishers, 2014.
- [9] RAHAMAN M N. Ceramic Processing. USA: Taylor&Francis Group, 2007
- [10] HERRMANN M AND GOEB O. Color of gas-pressure-sintered silicon nitride ceramics Part I. Experimental data. *Journal European Ceramic Society*. 21, 303-314, 2001.
- [11] BISWAS S K. AND RILEY F L. Gas pressure sintering of silicon nitride - current status. *Material Chemistry and Physics*. 67(1-3), 175-179, 2001.
- [12] XUE-JIAN L, ZHI-YONG H, QI-MING G, XING-WEI S, LI-PING H. Microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics prepared by pressureless sintering with MgO-Al₂O₃-SiO₂ as sintering additive. *Journal European Ceramic Society*. 25, 3353-3359, 2005.
- [13] LEE W E AND RAINFORTH W M. Ceramic microstructures, 1st. Sheffield U.K.: Chapman & Hal, 1994.
- [14] ZERR A, MIEHE G, SERGHIOU G, SCHWARZ M, KROKE E, RIEDEL R, FUE H, KROLL P, BOEHLER R. Synthesis of cubic silicon nitride. *Letters to Nature*. 400, 340-342, 1999.
- [15] JULONG H, LICONG G, DONGLI Y, RIPING L, YOGJUN T. Hardness of cubic spinel Si₃N₄. *Applied Physics Letters*. 85, 5571-5573, 2004.

- [16] TANAKA I, OBA F, SEKINE T, ITO E, KUBO A, TATSUMI K, ADACHI H, YAMAMOTO T. Hardness of cubic silicon nitride. *Journal of Material Research*. 2 (4), 731-733, 2002.
- [17] CEJA-CÁRDENAS L, LEMUS-RUIZ J, DÍAZ DE LA TORRE S, BEDOLLA-BECERRIL E. Grain growth β - Si_3N_4 using Y_2O_3 and Al_2O_3 as sintering AIDS,” *Advances in Sintering Science and Technology* .2, 71-77, 2012.
- [18] BECHER P F, PAINTER G S, SHIBATA N, SAET H, PENNYCOOK M J. Influence of additives on anisotropic grain growth in silicon nitride ceramics. *Material Science and Engineering A*. 422, 85-91, 2006.
- [19] BELMONTE M, DE PABLOS A, OSENDI M I, MIRANZO P. Effects of seeding and amounts of Y_2O_3 : Al_2O_3 additives on grain growth in Si_3N_4 ceramics. *Material Science and Engineering A*. 475, 185-189, 2008.
- [20] BRESSIANI J C, IZHEVSKYI V, BRESSIANI A H. Development of microstructure of silicon nitride based ceramics. *Journals Materials Research*. vol. 2(3), 165-172, 1999.
- [21] WASANAPIARNPONG T, WABA S, IMAI M, YANO T. Effect of post-sintering heat-treatment on thermal and mechanical properties of Si_3N_4 ceramics sintered with different additives. *Journal European Ceramic Society*. 26, 3467-3475, 2006.
- [22] NICOLAS M G, MORTIENER D A. Ceramic/metal joining for structural applications. *Material Science and Technology*. 1, 657-665, 1985.
- [23] FERNIE J A, DREW R A L, KNOWLES K M. Joining of engineering ceramics,” *International Material Reviews*. 54, 283-331, 2009.
- [24] FERNIE J A, STRURGEON A J. Joining ceramics materials. *Bonding and Joining, Metals and Materials*. 212-217, 1992.
- [25] OSENDI M I, MIRANZO P. Joining Methods for hard ceramics. *Comprehensive Hard Materials*. 2, 231-261.
- [26] LEMUS-RUIZ J, LEÓN-PATIÑO C A, DREW R A L. Self-joining of Si_3N_4 using metal Interlayers. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 35A, 1-7, 2004.
- [27] SCHWARTZ M M, AIRCRAFT S. Fundamentals of Brazing. *ASM Metals Handbook* vol. 6, ISBN 0-87170-377-7(V.1) Editorial: Metals Handbooks, Manuals, USA, p.281-290. 1993.
- [28] NASCIMENTO R.R., MARTINELLI A.E., BUSCHINELLI. Review Article: Recent advances in metal-ceramics soldadura fuerte. *Cerâmica* 49, 178-19, 2003.

- [29] HAUSER S, WIELAGE B. Brazing of metal and ceramic joints. Woodhead Publishing Limited, 361-393, 2013.
- [30] JACOBSON D M, HUMPSTON G. Principles of Brazing, 1st. Edition, United States of America: ASM international, 2005.
- [31] EUSTATHOPOULOS N, HODAJ F, KOZLOVA O, The wetting process in Brazing. Woodhead Publishing Limited, 3-30, 2013.
- [32] LANDRY K, EUSTATHOPOULOS N. Dynamics of wetting in reactive metal/ceramic systems; linear spreading. Pergamont. 44, 3923-3932, 1996.
- [33] LOCATELLY M R, TOMSIA A P, NAKASHIMA K, DALGLEISH B J, GLAESER A M. New Strategies for Joining Ceramics for high- temperatures Applications. Key Engineering. 157-190, 1995.
- [34] ROCHA-RANGEL E, BECHER P F, LARA-CURSIO E. Unión entre metales y cerámicos. Rev. Soc. Quim. Mex. 48, 146-150.
- [35] SOBCZAK N, SINGH M, ASTHANA R. High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems- Some methodological issues. Solid state and Materials Science. 9, 241-253, 2005.
- [36] EUSTATHOPOULOS N, CHATAIN D, COUDURIER L. Wetting and interfacial chemistry in liquid metal-ceramic systems. Materials Science and Engineering A. 135, 83-88, 1991.
- [37] UDAY M B, AHMAD-FAUZI M N, NOOR A M, RAJOO S. Current issues and Problems in the joining of ceramic to metal. Joining Tach-Intech Chater 8, 153-193, 2016.
- [38] DAVIS J R, JOSEPH R. ASM International. Handbook Committee. ASM specialty handbook: nickel, cobalt, and their alloys. 1st. Edition, United States of America, ASM international. 2000.
- [39] MIODOWNIK A P. Cu-Zn binary alloy phase diagrams. ASM Metals Handbook. 3, 780, 1992.
- [40] KONEČNÁ R, FINTOVÁ S. Copper and Copper Alloys: Casting, Classification and Characteristic Microstructures. 1st Edition, Croatia, Intechopen, 2012.
- [41] JAUBERTEAU I, BESSAUDOU A, MAYET R, CORNETTE J, JAUBERTEAU J L, CARLES P MERLE-MÉJEAN T. Molybdenum nitride films: Crystal structures, Synthesis, Mechanical, Electrical and Some other properties. Coatings. 5, 656-687, 2015.
- [42] CAIRNS A G, GALLAGHER J G, HARGREAVES J S L, MCKAY D, RICO J L, WILSON K. The effect of low levels of dopants upon the formation and properties of beta-phase molybdenum nitride,” Journal of Solid State Chemistry.183, 613-619, 2010.

- [43] BROCHU M, PUGH M D, DREW R A L. Brazing silicon nitride to an iron-based intermetallic using a cooper interlayer. *Ceramics International*. 30, 901-910, 2004.
- [44] CEJA-CÁRDENAS L, LEMUS-RUIZ J, DÍAZ DE LA TORRE S, ESCALONA-GONZÁLES R. Interfacial behavior in the brazing of silicon nitride joint using a Nb-foil interlayer. *Journal of Materials Processing Technology*. 213, 411-417, 2010.
- [45] HE Y M, ZHANG J, LUI C F. Investigation of Si₃N₄ Ceramic/42CrMo steel joints brazed with Ag-Cu-Ti Brazing alloy plus WC particles. *Advances in Ceramics science and engineering*. 2, 151-160, 2013.
- [46] CEJA-CARDENAS L., LEMUS-RUIZ J., JARAMILLO-VIGUERAS D., DE LA TORRE S.D., Spark plasma sintering of α -Si₃N₄ ceramics with Al₂O₃ and Y₂O₃ as additives and its morphology transformation. *Journal of Alloys and Compounds*. 501, 345- 351, 2010.
- [47] BÁDER E, ZOLTAI L, HÖRDLER M, SINGER R, KAPTAY G. Wettability of silicon nitride based ceramic by liquid metals. *Trans JWRI.*, vol. 30, 137-141, 2001.
- [48] LEMUS-RUIZ J, CEJA-CÁRDENAS L, VERDUZCO J A, FLORES O. Joining of tungsten carbide to nickel by direct diffusion bonding and using a Cu-Zn alloy. *Journal of Materials Science*. 43(18), 6296–6300, 2008.
- [49] LAIK A, MISRA P, BHANUMURTHY K, KALE G B, KASHYYAP B P. Stability of microstructure and its evolution during solid-state annealing of Al₂O₃-Inconel 600 brazed couples. *Acta Materialia*. 59, 5092-5102, 2011.
- [50] BOTCHAROVA E, FREUDENBERGER J, SCHULTZ L. Mechanical alloying of copper with niobium and molybdenum. *Journal of Materials Science*. 39(16–17), 5287–5290, 2004.
- [51] YUPKO V L, GARBUZ V V, KRYUCHKOVA N I. *Poroshkovaya Metallurgiya*. 10 (72) 872, 1991.
- [52] ZNAG J, HE Y M, SHUN Y, LIU C F. Microstructure evolution of Si₃N₄/ Si₃N₄ joints brazed with Ag-Cu-Ti + SiCp composite Filler. *Ceramics International*. 36, 1397-1404, 2010.
- [53] JIANG C, CHEN H, WANG Q, LI Y. Effect of brazing temperature and holding time on joint properties of induction brazed WC-Co/carbon steel using Ag-based alloy. *Journal of Materials Processing Technology*. 229, 562–569, 2016.
- [54] BARRENA M I, MATESANZ L, GÓMEZ DE SALAZAR J M. Al₂O₃/Ti6Al4V diffusion bonding joints using Ag-Cu interlayer. *Material Characterization*. 60, 1263-1267, 2009.

- [55] WANG D, YIN B, SUN A, LI X, QI C, DUAN B. Fabrication of Mo-Cu composite powders by heterogeneous precipitation and the sintering properties of the composite compacts. *Journal of Alloys and Compounds*. 674, 347–352, 2016.
- [56] NAKAGAWA H, LEE C H, NORTH T H. Modeling of base metal dissolution behavior during transient liquid-phase brazing. *Metall. Trans. A*, 22(2), 543–555, 1991.
- [57] SHAMSABADI A Y, BAKHTIARI R, EISAABADI G B. TLP bonding of IN738/MBF20/IN718 system. *Journal of Alloys and Compounds*. 685, 896–904, 2016.
- [58] HE Y M, ZHANG J, SHUN Y, LIU C F. Microstructure and mechanical properties of the $\text{Si}_3\text{N}_4/42\text{CrMo}$ steel joints brazed with Ag-Cu-Ti + Mo composite Filler. *Journal of the European Ceramic Society*. 30, 3145-3251, 2010.