



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**DESARROLLO MICROESTRUCTURAL DURANTE LA
UNIÓN DE ALÚMINA A NIOBIO (Al_2O_3/Nb) POR DIFUSIÓN
EN FASE LÍQUIDA**

TESIS

para obtener el grado de:
LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta:

Julieta Alonso Santos

Asesor:

M. C. Mercedes Gabriela Téllez Arias

Asesor externo:

Dr. José Lemus Ruiz

Asesor interno:

Dr. Jaime Espino Valencia

Julio del 2012

Morelia, Michoacán.

ÍNDICE

	Página
DEDICATORIA.....	i
AGRADECIMIENTOS.....	ii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iv
ÍNDICE DE TABLAS.....	vii
RESUMEN.....	viii
ABSTRACT.....	ix
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
Justificación.....	3
Objetivos.....	4
Objetivo general.....	4
Objetivos específicos.....	4
Hipótesis.....	4
CAPITULO II. MARCO TEÓRICO.....	5
2.1 Materiales cerámicos avanzados.....	5
2.2 Alúmina.....	7
2.2.1 Propiedades de la alúmina.....	7
2.3 Sinterización.....	10
2.3.1 Mecanismos de sinterizado.....	14
2.4 Niobio.....	15
2.5 Aleación cobre-zinc.....	16
2.6 Unión de materiales cerámicos.....	17

2.6.1	Importancia de las uniones.....	18
2.6.2	Técnicas de unión metal-cerámico.....	18
2.6.3	Problemas durante la unión.....	19
2.7	Mojabilidad en sistemas metal-cerámico.....	20
2.8	Interfases metal-cerámico.....	23
2.9	Unión por difusión en fase líquida.....	23
2.9.1	Welding (soldadura por fusión).....	24
2.9.2	Soldering (soldadura blanda).....	24
2.9.3	Brazing (soldadura fuerte)	24
2.9.4	Ventajas de las uniones por difusión en fase líquida.....	25
2.9.5	Efecto de los parámetros experimentales de la unión en fase líquida.....	26
CAPITULO III. METODOLOGÍA.....		28
3.1	Materiales de inicio.....	29
3.2	Sinterización de alúmina.....	30
3.3	Experimentos de unión Alúmina/Niobio.....	31
3.4	Difracción de Rayos X (DRX)	35
3.5	Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)	36
3.6	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	36
CAPITULO IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....		39
4.1	Caracterización de los materiales de unión.....	39
4.2	Sinterizado de las pastillas de alúmina.....	41
4.3	Preparación de las muestras a unir.....	43
4.4	Resultados de unión.....	44
4.5	Caracterización de Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al ₂ O ₃ unidas a 980°C por 5 minutos...	46
4.6	Caracterización de Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al ₂ O ₃ unidas a 980°C por 15 minutos.	49

4.7	Caracterización de Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al ₂ O ₃ unidas a 980°C por 25 minutos.	53
4.8	Análisis de resultados.....	56
CAPITULO V. CONCLUSIONES.....		59
RECOMENDACIONES.....		60
SUGERENCIAS PARA TRABAJO A FUTURO.....		61
REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA.....		62

DEDICATORIA

Este trabajo lo dedico a ustedes papás *Ma. Teresa Santos Hurtado* y *Jorge Alonzo Mejía*, les agradezco toda mi educación y los valores inculcados porque han hecho de mí la persona que hoy soy. Porque sin escatimar esfuerzos me han brindado apoyo y confianza de una y tantas formas. Con su ejemplo y amor he aprendido a seguir adelante a pesar de las adversidades.

ustedes son pilares, ejemplo y orgullo mío.

Hoy les digo Gracias de todo corazón por ayudarme a cumplir este sueño, este logro no es solo mío, es de ustedes y se los dedico a ustedes quienes me motivan con su existencia.

Termino esta etapa de mi vida felizmente agradecida con Dios y con ustedes papás, y así mismo con el comienzo de una etapa anhelada y soñada para mí. Espero regresar si Dios me permite aunque sea tan solo un poco de lo mucho que me han dado. Los amo.

A mis hermanas *Paulina Alonso Santos* y *Andrea Alonso Santos*, por todo su apoyo, amor y consejo. Porque las dos me enseñan mucho de la vida y de las dos me siento muy orgullosa, como dicen mis papás una por grandota y la otra por chiquita. Las amo.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a **Dios** por regalarme y permitirme vivir este gran logro, este sueño que se fue consolidando cada día, y que hoy comparto teniendo presente a mi familia y mis seres queridos.

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

A la **Facultad de Ingeniería Química** de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por los incontables conocimientos brindados por ingenieros, maestros y doctores. Al **Instituto de Investigaciones Metalúrgicas** y a la **Coordinación de la Investigación Científica** de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH) que a través del apoyo al proyecto de investigación hizo posible la realización del presente trabajo.

A mi asesor, el **Dr. José Lemus Ruiz**, quién no solo es una persona muy preparada profesionalmente sino también llena de sencillez. Muchísimas gracias por su apoyo en todo y por aportarme tantos conocimientos. Gracias por sus consejos dentro y fuera de lo que correspondió a la tesis.

A mi asesora, la **M.C. Mercedes Gabriela Téllez Arias** por compartir conmigo buenos consejos y conocimientos, profesionales y de vida. Gracias por su amistad, por mantenerse cercana y al pendiente de mi persona.

A mi co-asesor, el **Dr. Jaime Espino Valencia** por apoyar mi trabajo, e involucrarse oportunamente con profesionalismo en el desarrollo de mi proyecto.

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

Al **Ingeniero en Electrónica José Antonio Rodríguez Torres** del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH) por su colaboración en las pruebas de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

Muchas gracias a mi mejor Amigo el **M. C. Eléctrica Carlos Alejandro Melendez Ceja** por su apoyo completamente incondicional, sus palabras a tiempo y sus buenos deseos siempre para mí.

Gracias a mis queridos amigos por estar a mí lado y brindarme su apoyo en tantos momentos de alegrías y adversidades.

ÍNDICE DE FIGURAS

Página

CAPITULO II

Figura 2.1. Aplicaciones de cerámicos en: a) implantes dentales, b) prótesis para cadera y rodilla y c) marcapasos.....	6
Figura 2.2. Enlace predominante de acuerdo a Pauling.....	9
Figura 2.3. Estructura cristalina de la alúmina.....	9
Figura 2.4. Definición de tamaño de cuello X/D en términos de dos partículas en sinterización geométrica.....	12
Figura 2.5. Las dos esferas son un modelo de sinterización con el desarrollo de la unión entre partículas durante la sinterización, comenzando con un punto de contacto. Crecimiento cuello crea un nuevo límite de grano en el contacto de las partículas, y si el tiempo es suficiente, las dos partículas eventualmente se unen en una sola partícula grande.....	13
Figura 2.6. Diagrama esquemático de los cambios de estructura de los poros durante la sinterización, comenzando con el punto de contacto entre partículas. El volumen del poro disminuye y los poros se vuelven más ligeros. Como poros esféricos, los poros son remplazados por los límites de grano.....	15
Figura 2.7. Ángulo de contacto en una gota de metal líquido y un substrato cerámico..	21
Figura 2.8. Ángulo de contacto para diferentes sistemas metal- óxido en función de la afinidad por el oxígeno del catión en el cerámico.....	22
Figura 2.9. Esquematización de las diferentes etapas de unión por fase líquida transitoria.....	27

CAPÍTULO III

Figura 3.1. Diagrama de pasos seguidos en la metodología experimental.....	28
Figura 3.2. Producción de pastillas de alúmina en verde.....	30
Figura 3.3. Horno de alta temperatura y ciclo térmico empleados en la sinterización de pastillas de alúmina.....	31
Figura 3.4. Diagrama de equilibrio del sistema Cu-Zn.....	32
Figura 3.5. Ensamble $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al_2O_3$ y dado de grafito.....	32
Figura 3.6 Horno de tubo horizontal con tanque de gas Ar.....	33
Figura 3.7. Ciclo térmico experimental de unión.....	33
Figura 3.8. Cortadora de precisión de disco de diamante ISOMET BUEHLER.....	34
Figura 3.9. Pulidora ECOMET y tina de ultrasonido BRANSON.....	34
Figura 3.10. Equipo de Difracción de Rayos X.....	35
Figura 3.11. Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 6400.....	37
Figura 3.12. Metalizadora EDWARDS modelo S150A.....	37

CAPÍTULO IV

Figura 4.1. Morfología de los polvos de alúmina obtenida por MEB.....	39
Figura 4.2. Difractograma de rayos X en los polvos de alúmina.....	40
Figura 4.3. Difractograma de rayos X en la superficie de la lámina de Nb.....	40
Figura 4.4. Difractograma de rayos X de la superficie de la lámina de 70Cu-30Zn (% peso)....	41
Figura 4.5. Imágenes fracturadas de la pastilla de alúmina sinterizada a 1550°C por 120 minutos en aire.....	42

Figura 4.6. Difractograma de rayos X de la superficie de la pastilla de alúmina sinterizada a 1550°C por 120 minutos en aire.....	42
Figura 4.7. Ensamble tipo “sándwich” de las muestras a unir.....	43
Figura 4.8. Perfil de la rugosidad por MFA en las superficies en contacto de la alúmina y el niobio.....	44
Figura 4.9. Sección transversal de los ensamble Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al ₂ O ₃ unidos a 920°C por 25 minutos en Ar. Imágenes obtenidas por Microscopía Óptica a 10x.....	45
Figura 4.10. Imágenes de los ensamble Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al ₂ O ₃ montados en resina unidos a 950°C por 25 minutos en Ar.....	46
Figura 4.11. Sección transversal de los ensamble Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al ₂ O ₃ unidos a 980°C por 5 minutos en Ar. Imagen obtenida por electrones secundarios en el MEB.....	47
Figura 4.12. Distribución atómica obtenida por MEB para el ensamble Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al ₂ O ₃ unidos a 980°C por 5 minutos en Ar.....	48
Figura 4.13. Sección transversal de los ensamble Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al ₂ O ₃ unidos a 980°C por 15 minutos en Ar. Imagen obtenida por electrones secundarios en el MEB.....	49
Figura 4.14. Sección transversal de los ensamble Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al ₂ O ₃ unidos a 980°C por 15 minutos en Ar. Imagen obtenida por electrones retro-dispersados en el MEB.....	50
Figura 4.15. Distribución atómica para el ensamble Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al ₂ O ₃ unidos a 980°C por 15 minutos en Ar.....	51
Figura 4.16. Sección transversal de los ensamble Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al ₂ O ₃ unidos a 980°C por 25 minutos en Ar. Imagen obtenida por electrones retro-dispersados en el MEB.....	52
Figura 4.17. Análisis en línea para el ensamble Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al ₂ O ₃ unido a 980°C por 25 minutos en Ar. Imagen obtenida por electrones retro-dispersados en el MEB.....	53
Figura 4.18. Perfil del análisis en línea para el ensamble Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al ₂ O ₃ unido a 980°C por 25 minutos en Ar.....	54
Figura 4.19. Distribución atómica para el ensamble Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al ₂ O ₃ unidos a 980°C por 25 minutos en Ar.....	55
Figura 4.20. Sección transversal de los ensamble Al ₂ O ₃ /Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al ₂ O ₃ unidos a 980°C en Ar por a) 5 minutos (electrones secundarios), b) 15 minutos (electrones retro-dispersados) y c) 25 minutos (electrones retro-dispersados).....	58

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
<i>CAPÍTULO II</i>	
Tabla 2.1 Características típicas de alúmina calcinada grado comercial.....	8
Tabla 2.2 Propiedades físicas, térmicas, eléctricas, mecánicas y químicas de la Al_2O_3	10
Tabla 2.3 Propiedades del Niobio.....	16
<i>CAPÍTULO III</i>	
Tabla 3.1 Propiedades físicas y químicas de los materiales empleados.....	29
<i>CAPÍTULO IV</i>	
Tabla 4.1. Resultados de unión del ensamble $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al_2O_3$	44

RESUMEN

Las uniones metal/cerámico se han considerado como el punto clave que nos permita ampliar el uso comercial de los cerámicos, ya que en la mayor parte de las aplicaciones es necesario usar estos materiales en combinación con metales. El presente trabajo se enfoca en el estudio de distintos aspectos durante la sinterización y unión de alúmina a niobio empleando una aleación de Cu-Zn como elemento de unión empleando el proceso en fase líquida o “*Brazing*”. Se comenzó con caracterizaciones necesarias de los materiales empleados para obtener datos de composiciones, pureza, rugosidades y morfología. En la primera etapa de la investigación, se realizó la sinterización de polvos de alúmina para producir pastillas de 7 mm de diámetro y 2 mm de espesor. Las pastillas se sinterizaron a 1550°C por 2 horas. Se prepararon uniones tipo doble “sándwich” $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al_2O_3$ en un horno tubular usando una de atmósfera controlada de Ar. Los ensambles de unión fueron tratados variando la temperatura de 920°C, 950°C y 980°C y diferentes tiempos de unión. Los resultados de la sinterización mostraron unas pastillas con alta densificación, mayor al 96%. Por otro lado, los resultados muestran que es posible producir uniones de alúmina a niobio a los distintos parámetros de temperatura y tiempo empleados. Sin embargo, los ensambles producidos a temperatura de 920°C muestran poca interacción entre el metal y el cerámico asociado al desarrollo del proceso en fase sólida, por lo que la unión resulta débil. En los ensambles obtenidos a 950°C se muestra separación en su interfase, sin embargo el ensamble permanece unido. Las uniones realizadas a 980°C presentaron una buena unión entre los materiales que se produce por la formación de una zona de difusión e interacción entre los componentes, caracterizándose por su homogeneidad y ausencia de porosidades o grietas residuales en la zona de unión. Así mismo en las uniones realizadas a 980°C es posible observar, mediante la técnica de caracterización usada, la difusión del Niobio a través de la interfase, precipitando en formas circulares en la línea de unión con la alúmina. Los precipitados aumentan debido al tiempo de unión, sin embargo, a pesar del aumento de precipitados, las formas circulares en las uniones a 980°C se observan de un tamaño proporcional.

ABSTRACT

The metal-ceramic joining has been considered as the key point that allows increasing the commercial use of ceramic, due to the fact that in the majority of the applications it is necessary to use these materials in combination with metals. This assessment focuses in the research of distinct aspects during the synthesis and joining of alumina (or aluminium oxide) and niobium, using an alloy of Cu-Zn (Copper and Zinc) as an element of joint, using the liquid phase process or '*Brazing*'.

It all began with the necessary characterizations of the materials used to obtain composition data, purity, bumpy textures and morphology.

In the first stage of the research, a sintering of alumina powders was used to produce 7mm diameter and 2mm thick tablets. The tablets were synthesized at 1550°C for two hours. Double sandwich joints Al₂O₃/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al₂O₃ were made up in a tubular oven using a controlled atmosphere of Ar (Argon).

Joint fittings were treated does treated in this case mean mechanically shortened varying the temperature to 920°C, 950°C and 980°C as well as different '*Brazing*' joint times.

The sintering results showed a high densification tablets, higher than 96%. On the other hand, the results show that it is possible to make alumina and niobium joints in the different time-temperature conditions previously used. However, Joint fittings produced at 920°C show few interaction between the metal and the ceramic associated to the development of the solid-phase process, that is why the joint turns out to be weak. In the fitting obtained at 950°C, there is a separation in its interface; nevertheless the fitting remains jointed.

The joints made at 980°C presented an adequate joint between the materials. This joint is produced by the formation of a diffusion zone and the interaction between the components, being characterized by its homogeneity and lack of porosity or residual cracks in the joint area.

Likewise, in the joints made at 980°C it is possible to observe, through the characterization technique used, the diffusion of niobium through the interface, precipitating in circular shapes in the joint line with the alumina. The precipitates increase due to the time of joint; however, in spite of the increase of precipitates, circular shapes in joints are observed in a proportional size.

CAPÍTULO I:

INTRODUCCIÓN

Los procesos de unión por difusión han sido una de las herramientas usadas en orden creciente para incrementar el uso práctico de materiales cerámicos, esto a pesar de su pobre comportamiento mecánico en términos de resistencia a la fractura. La unión de cerámicos a metales permite soluciones de diseño estructural, así, los cerámicos se han convertido en materiales de ingeniería cada vez más importantes en las industrias electrónicas, aeroespaciales y automovilísticas.

La unión de cerámicos es complicada debido a la pobre mojabilidad de sus superficies por aleaciones convencionales. Las características interfaciales dependen de la composición de la aleación de aporte, del cerámico a ser unido y de las condiciones de trabajo, como la temperatura y el tiempo de permanencia.

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

La unión bajo condiciones de elevada temperatura hace que en esta se observen diferentes problemas, como es la formación interfacial, porosidad remanente en la unión, concentraciones de esfuerzos internos, entre otros, los cuales han sido asociados con la resistencia de unión afectando la funcionalidad de los materiales unidos. Sin embargo, el mayor problema en la unión metal/cerámico es asociado con el desarrollo de esfuerzos residuales producto de la diferencia en el coeficiente de expansión térmica (CET) entre los materiales. Al momento de la unión cerca de la interface se generan esfuerzos, donde el CET del metal es mayor al del cerámico; cuando los materiales son enfriados de la temperatura de trabajo a la temperatura ambiente se producen fuerzas de tensión en el metal, sin embargo,

dentro del cerámico se desarrollan tanto fuerzas de tensión como de compresión que pueden llegar a fracturar incluso al material cerámico. Una técnica empleada en la disminución de estos esfuerzos internos consiste en insertar una capa de un material dúctil entre el metal y el cerámico. Este método funciona hasta cierto grado, sin embargo, el factor clave de este método se encuentra en la adecuada selección de los materiales que se desean unir, considerando su compatibilidad física y termodinámica, propiedades mecánicas y físicas, así como coeficientes de expansión térmica similares o cercanos [2].

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

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

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

JUSTIFICACIÓN

Los materiales cerámicos avanzados presentan características únicas requeridas para una operación eficiente con un impacto ambiental mínimo. La alúmina es un material cerámico ampliamente utilizado en diversas aplicaciones, tanto estructurales como funcionales. Sin embargo, la manufactura de componentes complejos a partir de cerámicos monolíticos no es tarea fácil, lo cual ha generado un continuo interés en el uso de la tecnología de unión para producir configuraciones complejas mediante el ensamble de formas cerámicas simples.

Las uniones metal/cerámico se han considerado como el punto clave que nos permite ampliar el uso comercial de los cerámicos, ya que en la mayor parte de las aplicaciones es necesario usar estos materiales en combinación con metales. Tanto el niobio, como el cobre y sus aleaciones son metales que además de presentar buena ductilidad y conductividad térmica, presentan cierta facilidad y compatibilidad para unir materiales cerámicos. El niobio juega un papel muy importante en la integración de los materiales cerámicos para usos de ingeniería. Por otro lado, es importante comprender los mecanismos de formación interfacial entre el metal y el cerámico, debido a que la presencia de una interfase de reacción puede afectar las propiedades finales de la unión. En la actualidad, no existe un procedimiento que permita entender con certeza el proceso de unión de la alúmina con el niobio, así como la interacción física y química entre los materiales durante el proceso de unión y su relación con las variables temperatura, tiempo y atmósfera donde se realiza el proceso.

OBJETIVOS

Objetivo general

El objetivo general del presente trabajo, se enfoca en estudiar diversos aspectos como es el desarrollo microestructural y homogeneidad de la interfase durante la unión disímil Al_2O_3/Nb usando el proceso de difusión en fase líquida, empleando una aleación Cu-Zn como elemento de unión.

Objetivos específicos

- a) Producir pastillas de alúmina.
- b) Producir ensambles Al_2O_3/Nb , empleando Cu- Zn como elemento de unión.
- c) Caracterizar la interfase en la unión Al_2O_3/Nb .
- d) Obtener los mejores parámetros de unión en función de la temperatura y tiempo.

HIPÓTESIS

- Será posible producir uniones entre los materiales Al_2O_3/Nb con los diferentes tiempos utilizados (5 hasta 25 minutos) a temperaturas entre $920^{\circ}C$ y $980^{\circ}C$, bajo una atmósfera de argón.
- La unión entre los Al_2O_3/Nb se producirá por la formación de una zona de interacción entre los componentes de los distintos materiales.

CAPÍTULO II:

MARCO TEÓRICO

2.1 Materiales cerámicos avanzados

Mientras que las cerámicas tradicionales tienen más de 3000 años de antigüedad, la existencia de los materiales cerámicos avanzados es mucho más reciente, sin que en muchos casos supere los 30 años. El término avanzado que se añade al de cerámica, se refiere a una nueva generación de materiales cerámicos en los que se ha logrado una mejora sustancial en alguna de sus propiedades: ópticas, magnéticas, electrónicas o mecánicas. Las cerámicas avanzadas se han desarrollado, modificando mediante nuevas técnicas de producción, alguno de los diferentes niveles de la estructura del material, desde el nivel atómico y la microestructura hasta la forma definitiva del componente. Uno de los usos que más auge está experimentando es el empleo de materiales cerámicos como componentes estructurales. Las cerámicas estructurales son aquellas en las que la mejora de las propiedades se han centrado en los aspectos mecánicos. Estos usos requieren materiales con alta resistencia en diversas condiciones ambientales, capaces de soportar elevadas temperaturas y resistentes a la corrosión y oxidación. Los materiales cerámicos ofrecen una sustancial rebaja en el peso frente a otros materiales como los metales y cubren un amplio espectro de usos tan dispares como componentes de vehículos espaciales, industria automotriz, biomédica. La Figura 2.1 presenta ejemplos de aplicaciones en a) implantes dentales, b) prótesis para cadera y rodilla y c) marcapasos.

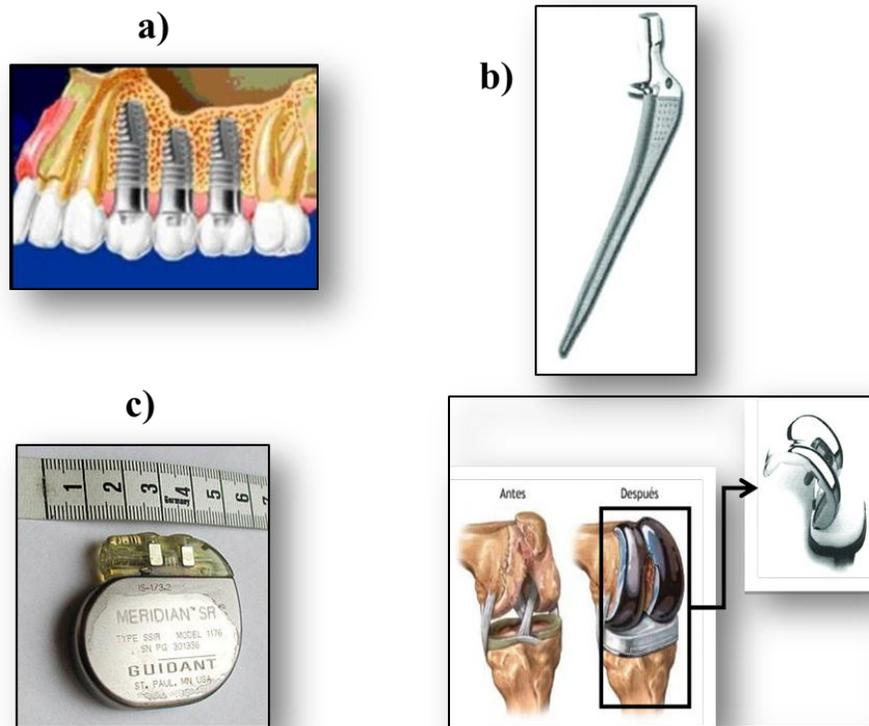


Figura 2.1. Aplicaciones de cerámicos en: a) implantes dentales, b) prótesis para cadera y rodilla y c) marcapasos

Los materiales cerámicos avanzados pueden definirse por tres características:

- i) Para su fabricación se usan materias primas de alta pureza (99%), con composición química y propiedades morfológicas controladas. Granulometría submicrónica (<1 μm).
- ii) El procesamiento está sujeto a un control preciso, tanto en el conformado como en la compactación.
- iii) Los productos tienen una microestructura bien controlada, que asegura su alta fiabilidad o respuesta a la utilización para la cual ha sido diseñada.

Los materiales cerámicos suelen estar compuestos por al menos dos elementos unidos formando óxidos, carburos, nitruros o boruros, mediante enlaces iónicos o covalentes, dependiendo del tipo de cerámico.

La forma más usual en la que se fabrican estos materiales es en forma monolítica, aunque también se encuentran en forma de compuestos de dos o más componentes. El procesado de los cerámicos se puede hacer de múltiples formas, partiendo de polvos, en ocasiones añadiendo alguna pequeña cantidad de un ligante, comprimiéndolos casi siempre a altas temperaturas. Con un buen procesado se llega a tener una porosidad prácticamente nula. La pureza de los materiales puede llegar a ser muy elevada, encontrándose, por ejemplo alúminas desde el 88% al 99%. Los materiales cerámicos tienen usualmente una microestructura fina consistente en pequeños granos cristalinos de unas pocas micras de tamaño. Maximizar las propiedades mecánicas implica reducir la porosidad al mínimo, pues los poros son pequeños defectos que pueden actuar como concentradores de tensión e iniciadores del fallo prematuro del material.

2.2 Alúmina

La palabra “alúmina” fue sugerida por De Morveau en 1786. Dicho término es actualmente utilizado indefinidamente en la literatura cerámica [3, 4], como por ejemplo los óxidos de aluminio anhídridos e hidratados usados de manera indistinta [5], con mayor frecuencia, los óxidos de aluminio calcinados o libres de agua, sin la distinción de fases presentes, como corindón o alfa-alúmina [6, 7, 8]. Más de 25 fases sólidas de alúmina se han descrito en los últimos años, pero es dudoso que algunas realmente existan. Como por ejemplo, las alúminas beta inicialmente se pensaba que eran fases puras de óxidos de aluminio [9], pero más tarde fue desmentido por Ridgway, Klein y O’Leary [10]. Por convención, estas fases son clasificadas más lógicamente como aluminatos. La mayoría de las fases encontradas en la naturaleza o de manera artificial son identificadas por formulas químicas con letras griegas. En 1925, Haber [11] sugirió un sistema de nomenclatura para fases conocidas de la alúmina. La clasificación se basa obviamente en el producto final de la calcinación, pero es un tanto arbitraria ya que γ -alúmina transforma a α -alúmina.

2.2.1 Propiedades de la alúmina

La principal fuente de α -alúmina son el corindón y la producción de derivados de la fabricación de bauxita. Los principales métodos de preparación de α -alúmina son: calcinación de hidróxidos, transición de alúminas (partiendo de otra fase de alúmina) partiendo de sales de

aluminio y solidificación a partir de material fundido. La α -alúmina puede ser preparada con una amplia gama de propiedades, las cuales son afectadas a medida que el tamaño de cristal y pureza van variando. El método más importante para la preparación de α -alúmina para propósitos cerámicos es la calcinación de hidratos de aluminio. La Tabla 2.1 muestra datos típicos de seis grados de alúmina comercial, designados como alúmina calcinada. Todos ellos fueron preparados por debajo de la temperatura de sinterización [6].

Tabla 2.1 Características típicas de alúmina calcinada grado comercial

Grados de Alúmina comercial						
Propiedades Típicas	A-1	A-2	A-3	A-5	A-10	A-14
Al ₂ O ₃ (%)	98.99	99.2	99.0	99.2	99.5	99.6
SiO ₂ (%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.08	0.12
Fe ₂ O ₃ (%)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Na ₂ O (%)	0.45	0.45	0.45	0.50	0.10	0.04
Pérdidas por cal (%)	0.6	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2
Total de H ₂ O (%)	1	0.3	0.7	0.3	0.3	0.003
Análisis de tamaño de partícula						
Malla 100 (%)	4- 15	4- 15	4- 15	2- 10	4- 15	4- 15
Malla 200 (%)	50- 75	50- 75	50- 75	40- 65	50- 75	50- 75
Malla 325 (%)	88- 98	88- 98	88- 98	75- 95	88- 98	88- 98
Por debajo de Malla 325 (%)	2- 12	2- 12	2- 12	5- 25	2- 12	2- 12

La temperatura indicada en la formación de α -Al₂O₃ por medio de la transición de fases varía entre el rango de 1100 a 1150°C [7, 12, 13, 14] y 1200 a 1300°C [15] [16]. La transición está influenciada por las impurezas y el tamaño de partícula. La notable variedad de propiedades de las fases cristalinas de la alúmina han provocado mucha curiosidad científica acerca de su estructura. Ejemplos de estas peculiaridades estructurales son los factores que determinan la reactividad química, fenómenos de superficie en la transición de fases y la excepcional resistencia y dureza del corindón [17]. El interés en las propiedades mecánicas de la alúmina se debe a las diversas aplicaciones recientes que se han tenido sobre ella, como por ejemplo la posible sustitución de partes metálicas por piezas cerámicas en equipos dedicados a contener aire caliente o incluso en la fabricación de formas en las cuales se necesite alta resistencia mecánica, alta dureza o resistencia al calor. Los cristales de óxido de aluminio son normalmente hexagonales y de tamaño pequeño; los tamaños mayores se forman de numerosos cristales, a diferencia de los grandes monocristalinos del carburo de silicio. Su peso

específico es, aproximadamente de 3.95. De acuerdo con Pauling el enlace que predomina en un material cerámico se puede saber por medio de la fórmula 2.1, mostrada en la Figura 2.2.

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



Figura 2.2. Enlace predominante de acuerdo a Pauling

La estructura de la alúmina, Figura 2.3, es un empaquetamiento de iones y cationes en posiciones de red e intersticios, donde los iones tienden a empaquetarse densamente para disminuir la energía total. Por lo cual, a la alúmina le corresponde la estructura tipo Corindón, la cual está compuesta por un empaquetamiento HCC de O²⁻ y Al³⁺ en posiciones octaédricas, teniendo ambas un índice de coordinación de 6, [18,19]. La Tabla 2.2 presenta diferentes propiedades físicas, térmicas, eléctricas, mecánicas y químicas de la alúmina.

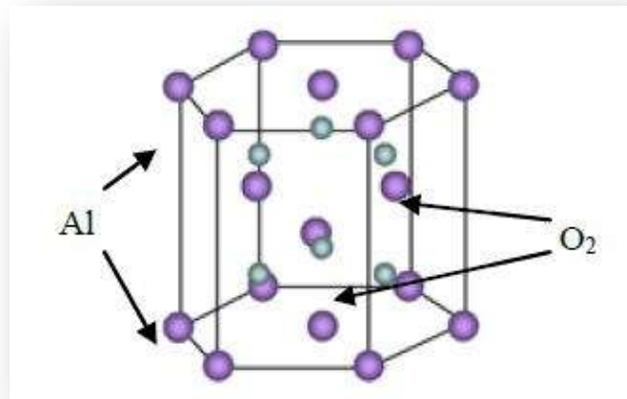


Figura 2.3. Estructura cristalina de la alúmina

Tabla. 2.2 Propiedades físicas, térmicas, eléctricas, mecánicas y químicas de la Al₂O₃

Propiedades Físicas	
Absorción de agua – saturación(%)	0
Densidad (g/cm ³)	3.9
Porosidad aparente (%)	0

Propiedades Térmicas	
Calor específico, 25°C (J/ K kg)	850- 900
Temperatura máxima de utilización continua (°C)	1700
Dilatación térmica, 20- 1000°C (x 10 K ⁻¹)	8.0
Conductividad térmica, 20°C (W /m K)	26- 35
Punto de recocido (°C)	2100

Propiedades Eléctricas	
Constante Dieléctrica	9.0 – 10.1
Resistencia Dieléctrica (kV mm-1)	10- 35
Resistividad de Volumen, 25°C (Ohm cm)	>1014

Propiedades Mecánicas	
Dureza Knoop (kgf mm ²)	2100
Dureza Vickers (kgf mm ²)	1500- 1650
Módulo de tracción (GPa)	300- 400
Resistencia a la cizalla (MPa)	330
Resistencia a la compresión (MPa)	2200- 2600
Resistencia a la tracción (MPa)	260- 300

Resistencia Química	
Ácidos concentrados	Buena
Ácidos diluidos	Buena
Álcalis	Buena
Metales	Buena
Halógenos	Buena

2.3 Sinterización

La sinterización es un tratamiento térmico utilizado normalmente para consolidar o producir piezas a partir de diferentes tipos de polvos. La sinterización es un tratamiento térmico de las partículas de unión en una estructura coherente, sólida predominantemente a través de eventos de transporte masivo que a menudo ocurren en la escala atómica. La unión conduce a la mejora de la fuerza y la reducción de la energía del sistema [20]. Es necesario definir algunos términos importantes para la comprensión de las observaciones hechas durante la sinterización.

La densidad ρ es la masa por unidad de volumen. Los polvos no llenan el espacio de manera eficiente. Por ejemplo, esferas de tamaño similar van a llenar un recipiente con la densidad de aproximadamente 60%, e incluso bajo vibración alcanzará una densidad de empaquetamiento máximo de 64%. Otras formas de partículas y la aplicación de la presión pueden dar una mayor densidad, pero por lo general siempre hay porosidad entre las partículas. Así, todas las estructuras en polvo son inicialmente porosas.

A la estructura inicial se le denomina estado en "verde", lo que refleja la condición de no expuesto al fuego. El polvo en forma, pero sin exponer a fuego a menudo se denomina un compacto, que reflejan el estado presionado. La mayoría de los compactos se preparan mediante la aplicación de presión al polvo para aumentar la densidad. Un compacto en verde es generalmente débil, las píldoras de vitaminas y la aspirina son ejemplos comunes de polvos compactados. Estas formas se sinterizan para mejorar la resistencia y otras propiedades.

En el trabajo con las estructuras de polvo, la densidad compacta a menudo se expresa como una fracción o porcentaje de la densidad teórica sólida, V_s designado para la fracción de volumen de fase sólida, descrita en la ecuación 2.2,

$$V_s = \rho / \rho_T, \quad (2.2)$$

donde ρ_T es la densidad teórica para el material.

Alternativamente, la fracción de volumen de porosidad V_p es el espacio vacío fraccional en el compacto, descrita en la ecuación 2.3,

$$V_p = (1-\rho) / \rho_T. \quad (2.3)$$

Por definición, la fracción de porosidad más la fracción sólida es, como sigue en la ecuación 2.4,

$$V_p + V_s = 1 \quad (2.4)$$

La densidad en verde se refiere a la densidad antes de la sinterización, por lo que la porosidad verde es el espacio vacío antes de la sinterización.

La resistencia en verde es la fuerza de la compactación antes de la sinterización.

Densidad teórica corresponde a la densidad de sólido libre de poros.

La densidad es probablemente el parámetro más importante que participa en el estudio de la sinterización. Se refiere a la cinética de sinterización y se correlaciona con muchas propiedades de los materiales sinterizados.

Durante la sinterización el área de superficie S disminuye desde el valor inicial S_0 . La pérdida de superficie se mide por los parámetros adimensionales, $\Delta S / S_0$ donde:

$$\Delta S / S_0 = (S_0 - S) / S_0 = 1 - S/S_0, \quad (2.5)$$

que también proporciona una indicación del grado de sinterización. La superficie puede ser medida por análisis microscópico, la adsorción de gas o técnicas de permeabilidad de gas. Otra medida de sinterización es la relación entre el tamaño de cuello relativo X/D , definido como el diámetro del cuello dividido por el diámetro de partícula, como se ilustra en la Figura 2.4. Nótese que cada partícula está compuesta de átomos, por lo general en las matrices cristalinas. El cuello contiene entonces una zona de unión donde los cristales se encuentran con una interrupción atómica, denominada un límite de grano. La sinterización depende de cómo los átomos se mueven para hacer crecer el cuello. Así, además de someterse a un crecimiento de cuello, un compacto bajo la sinterización puede reducir, densificar y aumentar la fuerza. Sin embargo, la densificación no es un aspecto necesario de crecimiento del cuello de la sinterización.

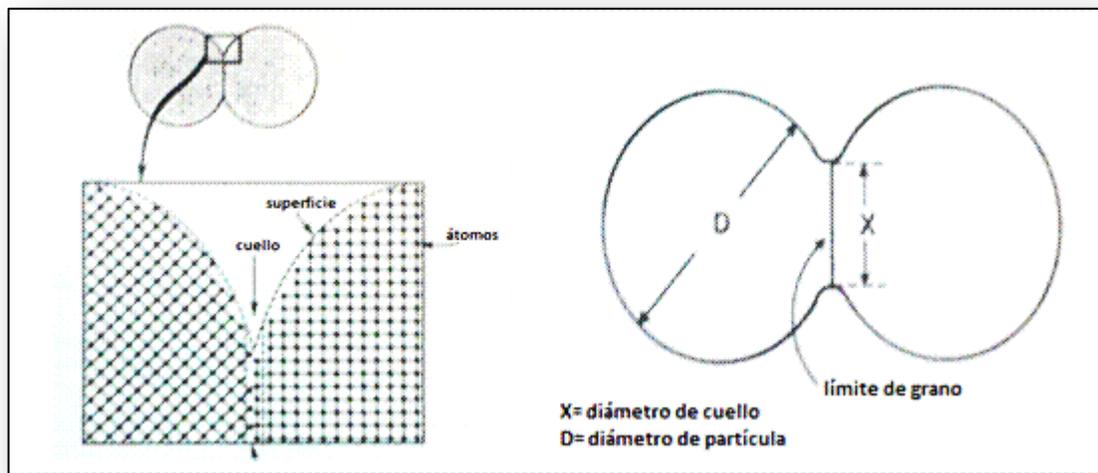


Figura 2.4. Definición de tamaño de cuello X/D en términos de dos partículas en sinterización geométrica [21]

La contracción se refiere a una disminución de las dimensiones lineales, y la inflamación se refiere a un incremento en las dimensiones. Una medida frecuente de sinterización es el

cambio dimensional lineal, designada como una contracción $\Delta L / L_0$. Es el cambio en una dimensión del compacto dividido por la dimensión inicial.

Medidas tales como la densidad y la contracción son fáciles de realizar y dan una idea substancial en las tasas de cambio microscópico durante la sinterización. Las variaciones en la densidad en un polvo compacto son comunes. La compactación en moldes rígidos conduce a una anisotropía de densidades en verde, con gradientes en ambas direcciones, axial y radial. Así, la contracción o expansión puede depender de la orientación de la medición con respecto a la dirección de la compactación. A menudo, la contracción isotrópica se supone en la sinterización, donde los compactos densifican a partir de la densidad inicial en verde fraccionada V_G a la V_S densidad sinterizada como sigue, Figura 2.5:

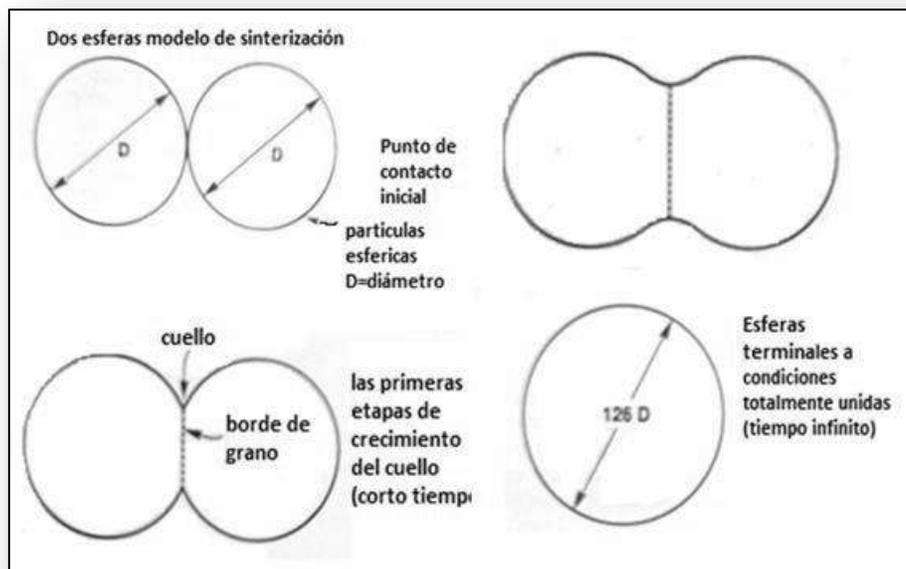


Figura 2.5. Las dos esferas son un modelo de sinterización con el desarrollo de la unión entre partículas durante la sinterización, comenzando con un punto de contacto. Crecimiento cuello crea un nuevo límite de grano en el contacto de las partículas, y si el tiempo es suficiente, las dos partículas eventualmente se unen en una sola partícula grande[22]

Nótese que la densificación es también igual al cambio en la porosidad de sinterización dividida por la porosidad inicial. Debido a que la densificación es adimensional, a menudo se expresa como un porcentaje. Una densificación de 100% corresponde a un compacto que ha sido sinterizado a densidad teórica. La densificación, densidad final, el tamaño del cuello, área superficial y la contracción son medidas relacionadas de eliminación de los poros durante la

sinterización. La sinterización forma uniones sólidas entre las partículas cuando se calientan. Las uniones reducen la energía superficial mediante la eliminación de superficies libres, con la eliminación del área superficial del límite de grano a través de crecimiento del grano. Con temperatura y tiempo es posible reducir el volumen de poros dando lugar a la contracción y compactación, aunque en sistemas de sinterización muchos cambios dimensionales son indeseables. Así, hay dos formas de sinterización industrial: las dirigidas a la densificación y las que se centran en el fortalecimiento sin necesidad de inducir un cambio dimensional. Los materiales estructurales tales como el nitruro de silicio, carburos cementados, alúmina, y carburo de silicio se procesan a elevada densidad mediante sinterización a temperaturas relativamente altas. La temperatura necesaria para inducir la unión por sinterización versus densificación depende del material y tamaño de partícula [23].

2.3.1 Mecanismos de sinterizado.

Los mecanismos de transporte determinan como es la difusión de masa en respuesta a las diversas etapas. Los mecanismos de transporte de masas se han propuesto para contribuir a la sinterización. Los mecanismos de transporte detallan los caminos por los que se mueve la masa, en el proceso de sinterización en estado sólido los candidatos incluyen la difusión superficial, difusión en volumen, difusión en límite de grano, flujo viscoso, flujo plástico e incluso evaporación-condensación, [24].

La difusión de la superficie y la evaporación-condensación son los dos contribuyentes más importantes durante el transporte de superficie. Difusión superficial domina la sinterización a baja temperatura de muchos metales, incluyendo hierro.

Las etapas de sinterización representan el progreso geométrico en la transformación de los polvos compactos en un objeto fuerte y denso. Dependiendo de las condiciones en que se inicia la sinterización, las etapas de sinterización pueden comenzar con polvo suelto o densidad casi llena de partículas deformadas, ver Figura 2.6 [25]

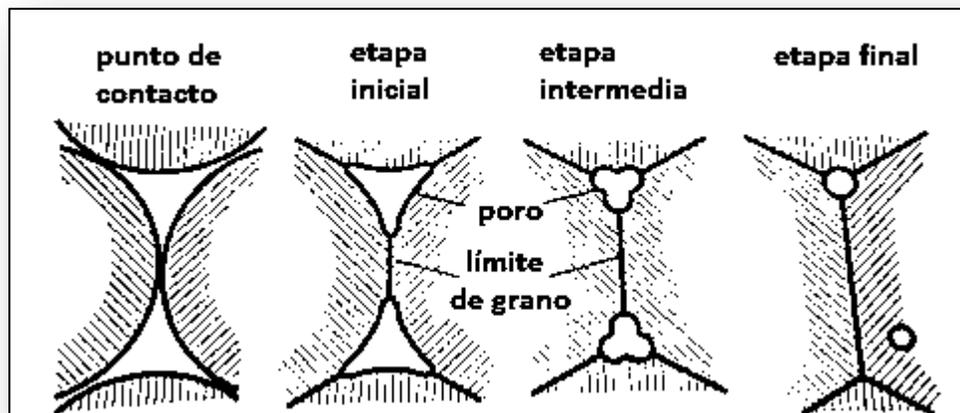


Figura 2.6. Diagrama esquemático de los cambios de estructura de los poros durante la sinterización, comenzando con el punto de contacto entre partículas. El volumen del poro disminuye y los poros se vuelven más ligeros. Como poros esféricos, los poros son remplazados por los límites de grano

Las partículas sueltas establecen contactos entre sí con orientaciones muy variadas. La adhesión se produce debido a las fuerzas débiles, incluyendo fuerzas de van der Waals y las fuerzas de aglomeración de los líquidos. Cuanto más cerca las partículas se aproximan entre sí, mayor será la fuerza de unión. La etapa de adhesión se produce espontáneamente con la formación de un enlace de sinterización incipiente. Una gran sensibilidad al tamaño de partícula significa que las partículas más pequeñas dan sinterización más rápida. En todos los casos, la temperatura aparece en un término exponencial, lo que significa que pequeños cambios de temperatura pueden tener un gran efecto. Por último, el tiempo tiene un efecto relativamente pequeño en comparación a temperatura y tamaño de partícula.

2.4 Niobio

El niobio es un metal de transición dúctil, gris brillante, que adquiere una coloración azul cuando permanece en contacto con el aire a temperatura ambiente durante un periodo largo. El elemento no se encuentra en estado nativo pero sí en minerales como la niobita, niobita-tantalita, pirocloro y euxenita. Con frecuencia en dichos minerales también se encuentra tantalio, [26]. Se han encontrado grandes cantidades de niobio asociadas a carbonatitas y como constituyente del pirocloro. Los mayores productores mundiales de concentrados de niobio mineral son Brasil y Canadá e importantes reservas se encuentran en

Nigeria, República Democrática del Congo y Rusia, [27]. El niobio se usa como elemento de aleación en algunos aceros inoxidable y otras aleaciones no férricas. Estas aleaciones son muy resistentes y a menudo se emplean en la construcción de tuberías. Otros usos del niobio son en:

- Soldadura por arco de algunos aceros inoxidables.
- En aretes usados en partes del cuerpo, generalmente aleado, por su color azulado.
- Cantidades apreciables de niobio se emplean en superaleaciones (para soportar temperaturas mayores a 650°C) para componentes de motores de aviación, cohetes, en tubos de escape de los automóviles y equipamiento refractario. Así como, para la construcción de máquinas y gaseoductos de alta presión.
- Las aleaciones Nb-Sn y Nb-Ti se emplean en el bobinado de imanes superconductores capaces de producir campos magnéticos extraordinariamente intensos.

Algunas propiedades del niobio se presentan en la Tabla 2.3.[28]

Tabla 2.3 Propiedades del Niobio

Símbolo	Número atómico	Masa atómica	Color
Nb	41	92,90638 uma	Gris metálico
Densidad	Pto. de ebullición	Pto. de fusión	Dureza
8.57 g/cm ³	4744°C	2477 °C	6 Mohs
Conductividad eléctrica	Conductividad térmica	Calor específico	Estructura cristalina
6,93×10 ⁶ S/m	53,7 W/(m·K)	265 J/kg·K	Cúbica centrada en el cuerpo

2.5 Aleación cobre-zinc

El cobre es un metal importante en ingeniería y se usa ampliamente en forma pura y también combinado con otros metales en diversas aleaciones. Algunas propiedades de este metal son: alta conductividad eléctrica y térmica, buena resistencia a la corrosión, facilidad de fabricación, resistencia media a la tracción, propiedades controlables en el recocido y

características generales para la soldadura y las uniones. Se pueden obtener resistencias superiores con una serie de aleaciones de latón y bronce (las más conocidas) que son indispensables para muchas aplicaciones de ingeniería. La adición de otros metales ferrosos al cobre mejora sustancialmente sus propiedades mecánicas y de resistencia a la oxidación, aunque empeora ligeramente su conductividad eléctrica y calorífica, [29, 30].

La aleación 70Cu – 30Zn (% peso) posee características de una aleación monofásica alfa con una combinación de resistencia y ductilidad particularmente adecuada para estampado y otros procesos de conformación. La resistencia a la corrosión de estas aleaciones depende del medio al que están sometidas, sus aplicaciones más comunes son tubos de intercambiadores de calor para agua no contaminada, evaporadores y calefactores de productos alimenticios, cartucho e instrumentos musicales, accesorios de radiadores, carcasas de extintores y diversos componentes estampados, [31].

2.6 Unión de materiales cerámicos

Con el fin de lograr una unión exitosa de los materiales cerámicos, es necesario profundizar y analizar en la información existente en relación a ellos, incluyendo ciertas características las cuales ayudaran a un mejor entendimiento del mismo, entre ellas estaría los coeficientes de expansión térmica, morfología superficial de los materiales a unir, compatibilidad química de las especies, entre otras. Los cerámicos de ingeniería, como la alúmina, se pueden fabricar de manera confiable ya que hay una buena reproducibilidad de sus propiedades. Por ello el gran interés de la industria en dichos materiales, ya que bien pueden ser utilizados tanto para herramientas de corte como para celdas de combustión. Otra importante aplicación para estos materiales son aquellas en donde tienen que ser unidos a otro material, usualmente un metal, pero debido a la estabilidad térmica y química que poseen la mayoría de cerámicos, hacen que sean muy difíciles de unir por procesos convencionales de soldadura. La evolución de las diferentes técnicas de unión ha permitido que la alúmina pueda ser utilizada como material de ingeniería en conjunto con metales, produciendo así un gran número de dispositivos. La apropiada selección de la técnica de unión dependerá de varios factores, entre ellos está el tipo de materiales a unir, el diseño de la unión y las condiciones de unión.

2.6.1 Importancia de las uniones

Los procesos de unión facilitan el uso de los materiales mediante la fabricación de estructuras producidas por el acoplamiento de pequeñas piezas que pueden ser producidas por procesos no muy costosos, produciendo una pieza compleja. La unión de los materiales es importante ya que permite incrementar el potencial práctico y funcional de los diferentes materiales. La producción de una unión exitosa depende principalmente, [32]:

- Del establecimiento de un contacto íntimo entre las piezas a unir.
- La conversión de ese contacto superficial en una superficie unida a nivel atómico.
- De la habilidad de las interfases de unión de acomodar los esfuerzos residuales producidos por la diferencia del coeficiente de expansión térmica generados durante el enfriamiento después de la fabricación o por los cambios de temperatura en las condiciones de operación.

En gran parte de las aplicaciones de los materiales cerámicos, estos no son empleados solos, sino como componentes cerámicos que forman parte de un ensamble total, por tanto, el material debe ser unido a los materiales convencionales para funcionar en forma apropiada.

La dificultad para fabricar estructuras cerámicas con formas complejas, es un proceso complicado y económicamente no factible, sin embargo estas pueden producirse a través de la unión de pequeñas piezas. La ruta para desarrollar estructuras complejas ocasiona frecuentemente ensambles de uniones de pequeños componentes de fabricación sencilla.

2.6.2 Técnicas de unión metal-cerámico

A través del tiempo se han desarrollado técnicas capaces de producir uniones fuertes entre materiales disímiles. Sin embargo no existe una teoría aceptada en forma general, que describa como se desarrolla el proceso de unión metal-cerámico. Las diferentes uniones entre cerámicos se pueden llevar a cabo de diferentes formas y técnicas, las cuales pueden clasificarse como, [33, 34]:

- Uniones mecánicas, por medio del uso de remaches o pernos.
- Uniones directas, como en el caso de las uniones por fricción o difusión en fase sólida por prensado en caliente.

- Uniones indirectas, como en el caso del uso de adhesivos o “*Brazing*”.

Las uniones entre componentes pueden ser:

- PERMANENTES. Cuando no es necesario separar los componentes que han sido unidos, ejemplos:
 - Soldadura, en la estructura de algún edificio.
 - Adhesivo, paneles sandwich.
 - Remaches, paneles laterales de carrocería camión.
- NO PERMANENTES. Este tipo de unión se utiliza cuando es necesario separar la unión de los componentes, por diferentes causas como alguna reparación o parar continuar con el proceso de fabricación, además es un método que se utiliza con más frecuencia por ser económico, por ejemplo:
 - Uniones roscadas
 - Ajuste por rodamiento.

2.6.3 Problemas durante la unión

Uno de los principales problemas a resolver, cuando se habla de materiales cerámicos, es su gran fragilidad debido a su alta dureza (1550 Vickers), así como también sus elevadas condiciones de procesamiento, tiempo, temperatura y presión, esto no hace fácil su producción por su dificultad de procesar cerámicos monolíticos a gran escala los cuales requieren de equipos e instrumentos de elevado costo, limitando así sus aplicaciones. Por otro lado, en una unión metal/cerámico, debido a las diferentes propiedades de los materiales a unir, se pueden presentar una gran variedad de problemas en la interfase de unión, a continuación se menciona solo las más relevantes, [35]:

- ***Islas sin unir o poros.***- se forman por la presencia de gases atrapados durante el proceso, por falta de tiempo o temperatura para lograr la difusión por completo en toda la superficie.
- ***Fracturas en la capa de reacción.***- los agrietamientos o fracturas son producidos por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el cerámico y el metal, lo que conduce a un desarrollo de esfuerzos internos localizados en la interfase de unión llevando a la falla del material.

- ***Daños en la superficie.***- la superficie de los materiales a unir se debe preparar para reducir su rugosidad, muchas veces la fuerza empleada es mayor a la necesaria, esto provoca un daño superficial.
- ***Inclusiones.***- átomos del mismo material o de los gases presentes atrapados en la estructura.
- ***Interfase plana.***- durante la preparación de las superficies se obtienen zonas planas en relieve que no entran en contacto con la superficie del otro material, por lo cual no existe difusión en esta zona.
- ***Fractura del cerámico.***- los cerámicos son materiales muy duros y resistentes pero con una gran fragilidad lo que los hace muy quebradizos durante la preparación de la superficie.
- ***Bordes sin unir.***- no todas las zonas de la pieza entran en contacto con los materiales de devaste y pulido por lo que algunos bordes no entran en contacto al unir los materiales.

Estos problemas alteran las propiedades de la interfase, esto nos conduce a la falla del material, por tal motivo durante el proceso de unión se deben considerar los siguientes aspectos:

- Estado de las superficies de contacto
- Formación de la unión controlada (presión, tiempo y temperatura)
- Esfuerzos residuales desarrollados en ambos materiales
- Cambios en las propiedades mecánicas cerca a la interfase.

Todas las técnicas de unión deben considerar la diferencia en el coeficiente de expansión térmica (CET) entre el metal y el cerámico. La diferencia de CET de los materiales a unir puede producir grandes áreas de esfuerzos residuales en la interfase durante el proceso de enfriamiento.

2.7 Mojabilidad en sistemas metal-cerámico

Es bien conocido que la mojabilidad en muchos sistemas metal líquido/cerámico es muy pobre, principalmente si se trata de sistemas en donde el cerámico es un óxido. Esto se debe al alto grado de enlace iónico que presentan los óxidos cerámicos, que impide su buena

mojabilidad por un metal líquido, a diferencia de sistemas cerámicos tales como los nitruros o carburos donde la mojabilidad del cerámico por el metal es mayor, como consecuencia de que estos últimos presentan un enlace con mayor carácter covalente. El mecanismo para la formación de una interfase (mojabilidad) metal-cerámico es la disminución de la energía libre presente cuando se tiene un contacto íntimo entre las superficies metálica y cerámica. Esta energía ΔG cambia por unidad de área de interfase formada y está dada por la ecuación de Dupre, [36]:

$$\Delta G = \gamma_m + \gamma_c - \gamma_{mc} \quad (2.6)$$

Donde:

γ_m y γ_c son las energías superficiales del metal y del cerámico respectivamente, y γ_{mc} es la energía superficial en la interfase metal-cerámico. Si no existe interacción o formación en la interfase ΔG es igual al trabajo de adhesión (W_{ad}) que se define como el trabajo requerido para separar una unidad de área de la interfase en dos superficies diferentes. Si W_{ad} es sustituido por ΔG en la ecuación y es rearrreglada como:

$$\gamma_{mc} = \gamma_m + \gamma_c - W_{ad} \quad (2.7)$$

es evidente que la energía interfacial metal-cerámico (γ_{mc}) decrece en la medida que el trabajo de adhesión aumenta. Por lo tanto, para mejorar el contacto entre el metal y el cerámico se debe incrementar el trabajo de adhesión. Una práctica común es derivar ya sea γ_{mc} o W_{ad} a partir del ángulo de contacto medido entre un líquido en equilibrio (metal) con un substrato sólido (cerámico), tal y como se ilustra en la Figura 2.7 (θ es el ángulo de contacto).

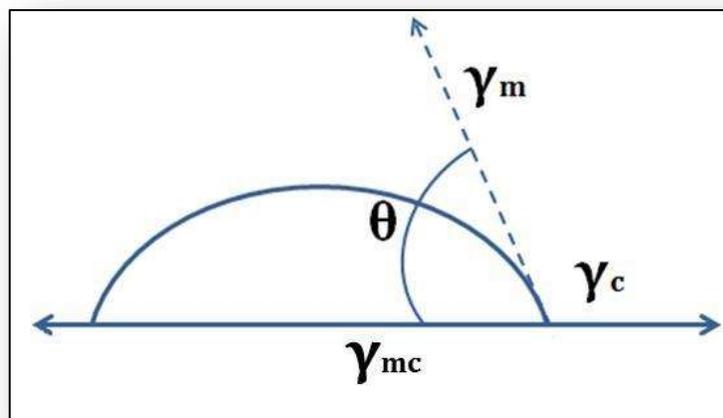


Figura 2.7. Ángulo de contacto en una gota de metal líquido y un substrato cerámico [37]

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

$$\gamma_m - \gamma_c - \gamma_{mc} \cos \theta = 0 \quad (2.8)$$

que combinada con la ec. 2.7 queda de la siguiente manera:

$$W_{ad} = \gamma_m (1 - \cos \theta) \quad (2.9)$$

Estas ecuaciones muestran que la mojabilidad del substrato mejora cuando $\theta < 90$ y que un mayor contacto entre el líquido y el sólido se tendrá en la medida que θ tienda a 0. Asimismo, se tienen que el trabajo de adhesión entre las fases sólida y líquida puede expresarse entonces en términos del ángulo de contacto y la tensión superficial del líquido (energía superficial). Estas cantidades pueden medirse experimentalmente usando el método de la gota, el cual es ampliamente explicado por Rhee en su trabajo,[38].

Se han desarrollado muchos trabajos en donde se ha medido el ángulo de mojabilidad entre diferentes sistemas metal líquido-cerámico como se ilustra en la Figura 2.8, [39].

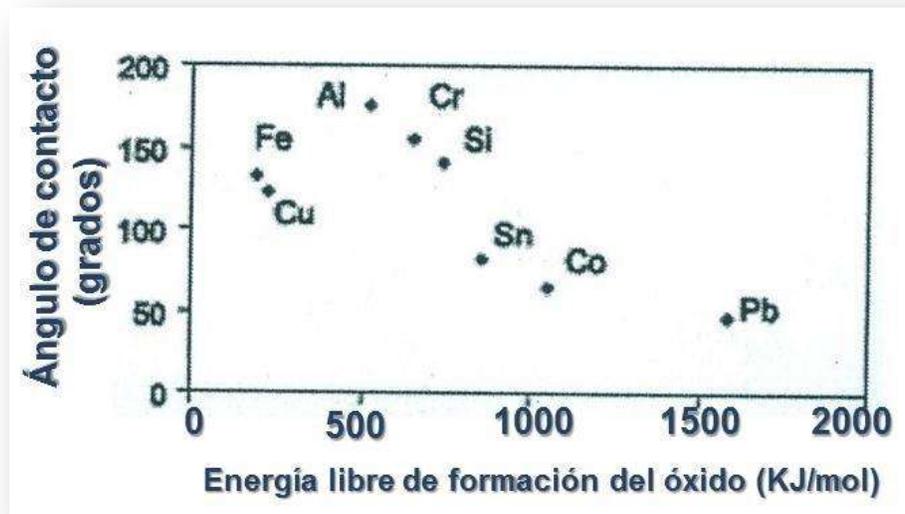


Figura 2.8. Ángulo de contacto para diferentes sistemas metal-óxido en función de la afinidad por el oxígeno del catión en el cerámico

2.8 Interfases metal-cerámico

Las interfases metal-cerámico involucran un gran número de tecnologías, donde se requieren propiedades mecánicas o magnéticas, ópticas y eléctricas. Estas propiedades dependen de las características de las interfases, tales como su estructura atómica y composición. En general cuando se unen cerámicos y metales, las interfases se clasifican en tres grupos:

- i) ***Interfases sin reacción y sin capa de difusión.*** Las interfases son microscópicamente planas y coherentes (epitaxiales). Para los sistemas sin reacción la física de adhesión muestra los tres tipos de fuerzas que pueden aparecer durante el contacto entre los dos materiales o sea, rangos largos de fuerzas relacionados con los mecanismos de polarización (materiales dieléctricos), rangos medios de fuerzas (algunos nanómetros) correspondiendo a las interacciones de Van de Waals y rangos cortos de fuerzas (0.1- 0.2 nm) involucra grandes esfuerzos químicos intermoleculares.
- ii) ***Interfases con una capa de difusión.*** Las interfases son originadas de la interdifusión entre el metal y el cerámico.
- iii) ***Interfases con una capa de reacción.*** La mayor parte de las uniones metal-cerámico reaccionan químicamente en la interfase. En algunos acoplamientos muchas clases de compuestos son formados en la interfase resultando de una reacción química entre el cerámico y el metal. Para sistemas reactivos, cuando la reacción ocurre en la interfase, la resistencia de enlaces es más compleja para analizar y depende de las propiedades de adhesión de las nuevas fase.

2.9 Unión por difusión en fase líquida

Se define como el proceso de unir dos materiales, ya sea similares o disimiles, mediante un proceso de calentamiento a la temperatura adecuada (ésta se encontrará en un rango que caerá entre las temperaturas de fusión de los materiales a unir), utilizando en la unión un metal de relleno con la temperatura de fusión inferior a la de los materiales que se deben unir. En el proceso “*Brazing*”, la temperatura de fusión del metal de relleno es superior a los 450°C. Existen diferentes métodos de unión por difusión en fase líquida, como son:

2.9.1 Welding (soldadura por fusión):

Procedimiento para unir dos materiales donde el material base es calentado a una alta temperatura superando su punto de fusión, y en donde aprovechando su estado líquido se mezclan para formar una unión de la fusión de todas las partes envueltas incluyendo el material de aporte en caso de que existiera.

2.9.2 Soldering (soldadura blanda):

Procedimiento para unir dos materiales usando un material de aporte a una temperatura de trabajo por debajo de los 450°C, pero siempre por debajo del punto de fusión del metal de base.

La importancia del acoplamiento en el coeficiente de expansión térmica es conocida, sin embargo la dependencia del gradiente de esfuerzos en la zona interfacial dentro del gradiente de composición y microestructura formados durante la unión no se conocen con certeza.

2.9.3 Brazing (soldadura fuerte):

La sociedad americana de soldadura define “*Brazing*” o soldadura fuerte como un conjunto de procesos de soldadura en los cuales se produce coalescencia de materiales por calentamiento de uno de ellos (metal base) a una temperatura conveniente (temperatura de trabajo) y el empleo de una aleación de aporte (metal de aporte) que tenga una temperatura líquida superior a 450°C e inferior a la temperatura sólida de los materiales base a unir. El metal de aporte en estado líquido se distribuye entre las superficies de unión (intersticio capilar); debidamente limpias, por un fenómeno capilar. El “*Brazing*” o soldadura fuerte, es un proceso de unión de materiales mediante calor, fácil de aplicar y automatizar. Capaz de producir uniones sanas libres de defectos superficiales y microestructurales como poros y microgrietas, por lo tanto, son uniones herméticas a líquidos y gases industriales. Presentan buenas propiedades mecánicas de resistencia, ductilidad, tenacidad y resistencia a la fatiga. El costo de cada unión es bajo. “*Brazing*” es probablemente el método más versátil para unir metales hoy en día. Las uniones con “*Brazing*” son fuertes, en metales no ferríticos y aceros, la fuerza de tensión de una soldadura, apropiadamente hecha, muchas veces supera la de los metales bases, de hecho, en acero inoxidable, es posible desarrollar una soldadura con una

fuerza de tensión de 130 000MPa. Las soldaduras con “*Brazing*” son dúctiles, considerablemente factibles y rápidas de hacer y cuando son hechas apropiadamente, prácticamente no hay necesidad de acabado mecánico después de que la soldadura es finalizada. “*Brazing*” es ejecutado relativamente a bajas temperaturas, reduciendo la posibilidad de deformaciones, sobrecalentamientos o dilución de los metales a ser soldados, además es económico y altamente adaptable a métodos de automatización.

“*Brazing*” solda los metales creando una unión metalúrgica entre el metal de aporte y la superficie de los metales a ser soldados, el principio por el cual el material de aporte es conducido por las hendiduras y cavidades de las juntas para crear esta unión es conocido como *acción capilar*. Tomando en cuenta que los materiales base nunca se funden, ellos retienen básicamente intactas todas sus propiedades mecánicas y físicas. Una ventaja importante del brazing es la facilidad con la que se pueden unir metales no similares.

En “*Brazing*” existe una secuencia de eventos durante la difusión de la unión metal/cerámico por difusión líquida que nos ayuda a comprender mejor el fenómeno que ocurre durante este proceso:

- a. Las superficies de los materiales a unir entran en contacto, donde la rugosidad que hay en el elemento de unión es notable.
- b. Conforme la temperatura va incrementando el elemento de unión comienza a hacerse líquido, dejando aun ciertos espacios entre los materiales a unir.
- c. Una vez que se llega a la temperatura de trabajo, el elemento de unión está completamente líquido y comienza a reaccionar con ciertos elementos que constituyen a los materiales a unir.
- d. Ya pasado el tiempo de unión el nuevo material compuesto es enfriado y se comienza a detonar las interfases que se produjeron durante todo el proceso.

2.9.4 Ventajas de las uniones por difusión en fase líquida

Las propiedades iniciales de los materiales utilizados no cambian, ni se deforman de tal manera que pueda alterar la estructura ni la composición química ya que no se llega a la temperatura de fusión.

Por difusión se pueden unir materiales similares o disímiles, es decir, metales a metales, cerámicos a metales, metales iguales o diferentes.

Las uniones por difusión son generalmente de alta calidad, es decir, son más resistentes a altas temperaturas que las obtenidas por otros métodos, ya que no dependen de la temperatura de fusión de la intercapa utilizada en brazing. No produce gases dañinos, salpicaduras de metal ni finos.

Las uniones por difusión en fase sólida son particularmente flexibles y son capaces de soportar temperaturas externas. Incluso cuando los materiales unidos poseen diferentes coeficientes de expansión térmica, las uniones son totalmente fiables. De ahí que las uniones por difusión sean perfectas para aplicaciones donde serán sometidas a choques térmicos y elevadas temperaturas.

2.9.5 Efecto de los parámetros experimentales de la unión en fase líquida

A través del tiempo se han desarrollado técnicas capaces de producir uniones fuertes entre materiales disímiles. Sin embargo no existe una teoría aceptada en forma general, que describa como se desarrolla el proceso de unión metal-cerámico. La información que se tiene es de naturaleza empírica que describe las observaciones de los investigadores relacionando la naturaleza de unión de materiales e interfases bajo determinadas condiciones experimentales. Existe un gran número de variables o la complejidad de las estructuras cerámicas, que dificultab el desarrollo de una teoría aceptable que nos pueda predecir la unión cerámico-metal y cerámico- cerámico.

Los requerimientos necesarios para la unión son:

- Unión química
- Una mínima diferencia de esfuerzos en la interfase con un gradiente de esfuerzos favorables en la zona interfacial.

La unión por difusión en fase líquida involucra mantener a los materiales en sujeción, por medio de un dado, a una determinada temperatura por un determinado tiempo. La unión tiene ciertos parámetros que hay que considerar. Como son: la presión, la temperatura, el tiempo, la rugosidad superficial y la atmosfera.

Temperatura de unión. Generalmente es entre el 50- 70% de la temperatura de fusión del material con más bajo punto de fusión. Al elevarse la temperatura se facilita la interdifusión de los átomos entre las superficies a unir.

Presión de unión. Forza el contacto cercano entre los bordes de los dos materiales a unir. Deforma las asperezas superficiales para llenar los huecos entre las zonas a unir. Disipa las películas de óxidos sobre los materiales, dejando las superficies limpias, lo que facilita la difusión y coalescencia de la unión.

Tiempo de unión. El proceso es lento porque la difusión necesita tiempo para llevarse a cabo. Al reducir el tiempo se reduce el esfuerzo físico en el equipo. Se reduce el costo del proceso por difusión. Prolongar el tiempo de unión puede provocar huecos en la zona de unión o posiblemente cambiar la composición química del metal o conducir a la formación de fases intermetálicas cuando se unen metales o aleaciones disímiles.

Atmósfera inerte o vacío. Controlar la atmósfera de trabajo para prevenir la oxidación durante la unión, ya que afecta la resistencia de la unión y también puede evitar ciertas reacciones.

Rugosidad. Rugosidad menor que $2\mu m$ y crestas menores de $400\mu m$ preferentemente. Se necesita remover toda impureza de la superficie utilizando limpieza ultrasónica, así como óxidos.

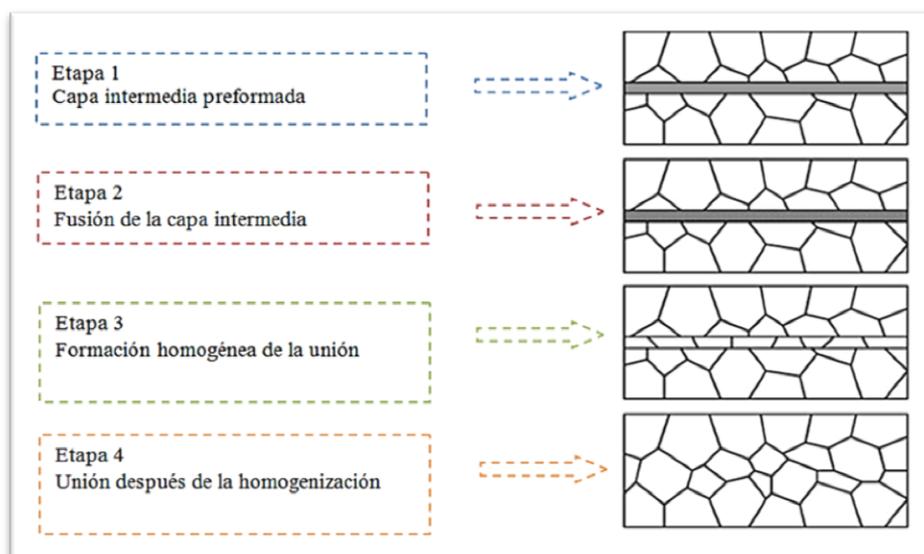


Figura 2.9. Esquematización de las diferentes etapas de unión por fase líquida transitoria

CAPÍTULO III:

METODOLOGÍA

En el presente capítulo se describe el procedimiento seguido en el desarrollo experimental que nos condujo a lograr alcanzar los objetivos de este proyecto. La Figura 3.1 presenta un diagrama de los pasos seguidos.

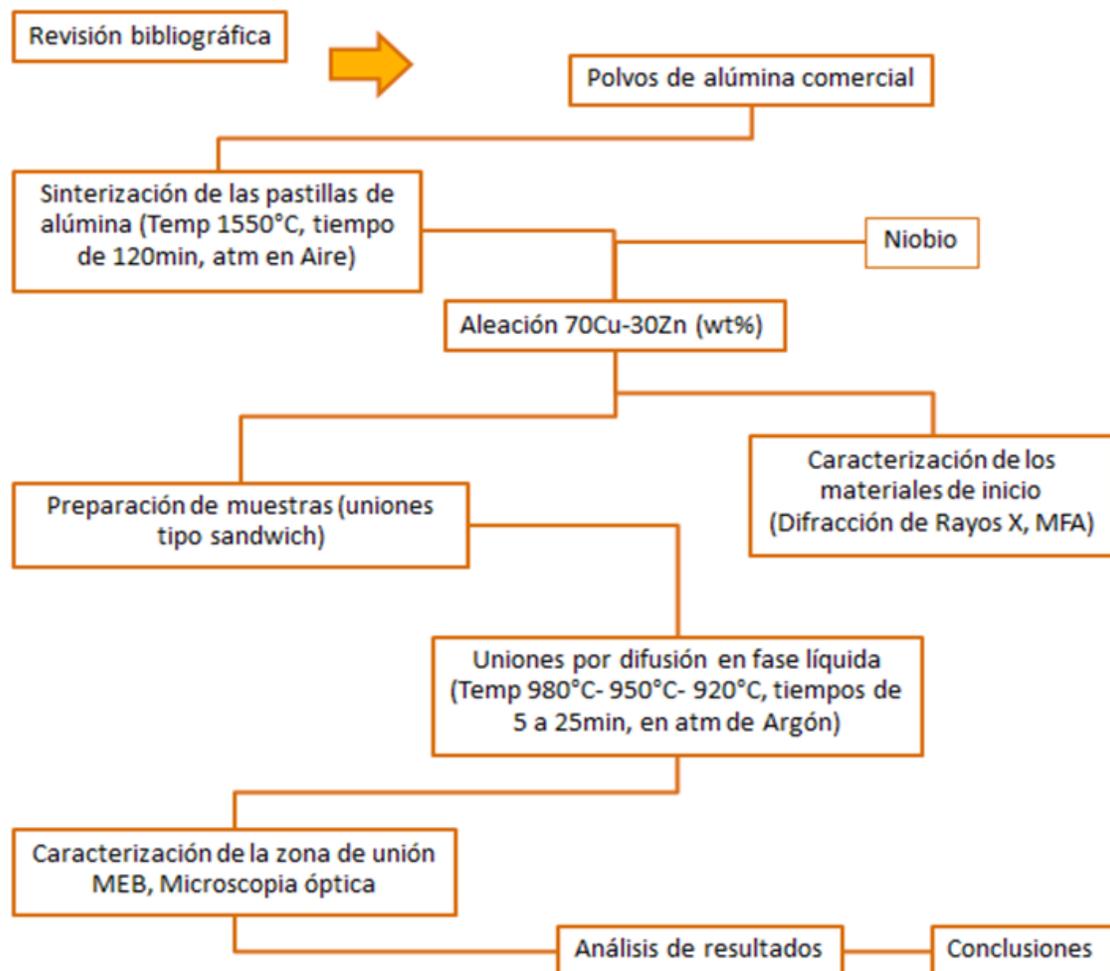


Figura 3.1. Diagrama de pasos seguidos en la metodología experimental

Se inició con la revisión bibliográfica necesaria para obtener los conocimientos relacionados con los temas de sinterización de polvos de alúmina, así como los procedimientos de unión metal/cerámico y técnicas de caracterización interfacial.

3.1 Materiales de inicio

Para la realización del presente proyecto de investigación, se adquirieron los materiales a usar en el trabajo, que son: polvo de alúmina (Al_2O_3) grado comercial A4-10, metal niobio (Nb) de pureza comercial en láminas de 0.6 mm de espesor, así como laminas de la aleación 70Cu-30Zn (%peso) con un espesor de 0.025 mm (25 μm). Algunas características físicas y químicas se presentan en la Tabla 3.1. La caracterización de estos materiales se realizó empleando técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Tabla 3.1 Propiedades físicas y químicas de los materiales empleados

	Forma	Diámetro	Altura
Alúmina	Cilíndrica	7mm	2mm
Niobio	Lámina	----	0.6mm
70Cu- 30Zn (wt%)	Lámina	----	25 μm

	Cobre (Cu)	Zinc (Zn)	Niobio (Nb)
Punto de ebullición	2595	906	3300
Punto de fusión	1083	419.5	2468

Los polvos de alúmina fueron sinterizados a 1550°C por un tiempo de 120 minutos en una atmósfera de aire, con el propósito de producir pastillas de alúmina de 7 mm de diámetro por 3 mm de espesor. Tanto las pastillas de alúmina, como los metales de Nb y Cu-Zn se cortaron y prepararon en sus superficies de contacto, de tal forma que se formara un ensamble tipo “sándwich” $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Al_2O_3$ y se procedió a producir la unión en un horno de cámara de tubo horizontal variando las temperaturas de trabajo en 920°C, 950°C y 1000°C, así como los tiempos de unión en 5, 15 y 25 minutos, empleando una atmosfera de argón (Ar). Una vez obtenida la unión, éstas fueron montadas en resina para cortarse transversalmente usando una cortadora de disco de diamante, con el fin de no dañarlas en su sección interfacial y poder prepararlas mediante un devastado con lijas de carburo de silicio (SiC) y pulido con

pasta de diamante, de tal forma que nos permitiera analizar la zona de unión empleando Microscopía Óptica y Electrónica. Finalmente, se obtuvieron los resultados y se finalizó con el análisis de estos y conclusiones del trabajo.

3.2 Sinterización de alúmina

Los polvos de alúmina fueron sinterizados con el propósito de producir pastillas sólidas de alúmina que constituyen la materia prima en la producción de ensamble metal/cerámico. Se partió de los polvos de alúmina grado comercial, los cuales se mezclaron con un ligante, en nuestro caso empleamos goma arábiga, después se colocaron dentro de un dado de acero inoxidable con las dimensiones de las pastillas y se prensaron a 2.5 Ton/cm^2 en una prensa NT-5H para obtener pastillas en verde. La Figura 3.2 muestra este procedimiento.

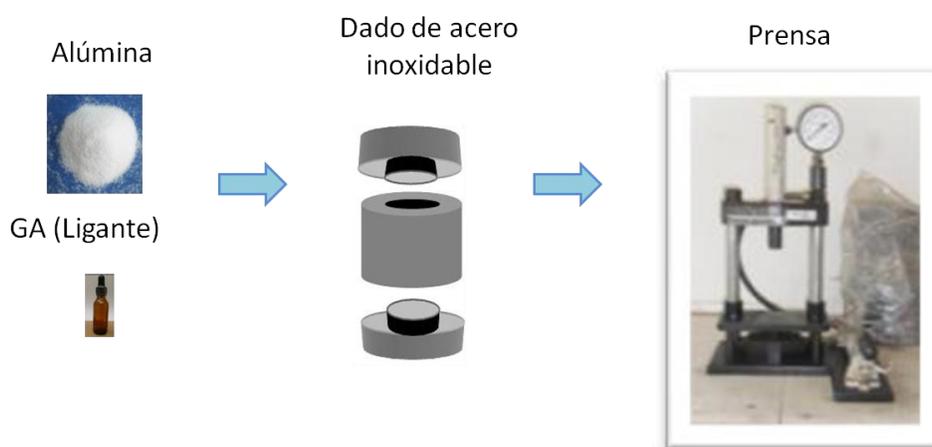


Figura 3.2. Producción de pastillas de alúmina en verde

Las pastillas en verde se sinterizaron en un horno con cámara cuadrada de alta temperatura en una atmósfera de aire. El ciclo de sinterización utilizado para la consolidación de las pastillas se inició de temperatura ambiente hasta 1000°C con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, con una permanencia de 1 hora para extraer la humedad y calcinar las muestras, es decir, para eliminar el exceso de humedad y remover el ligante de las mismas; posteriormente se incrementa, a una velocidad de calentamiento de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, la temperatura de sinterización hasta 1550°C y se deja 120 minutos (2 h) para después enfriarlas lentamente dentro del horno. Es importante mencionar que el ciclo de calentamiento y enfriamiento de las

pastillas es lento para evitar fisuras en las pastillas debido al cambio de volumen durante la sinterización. La Figura 3.3 muestra una imagen del horno y el ciclo seguido en la producción de las pastillas.

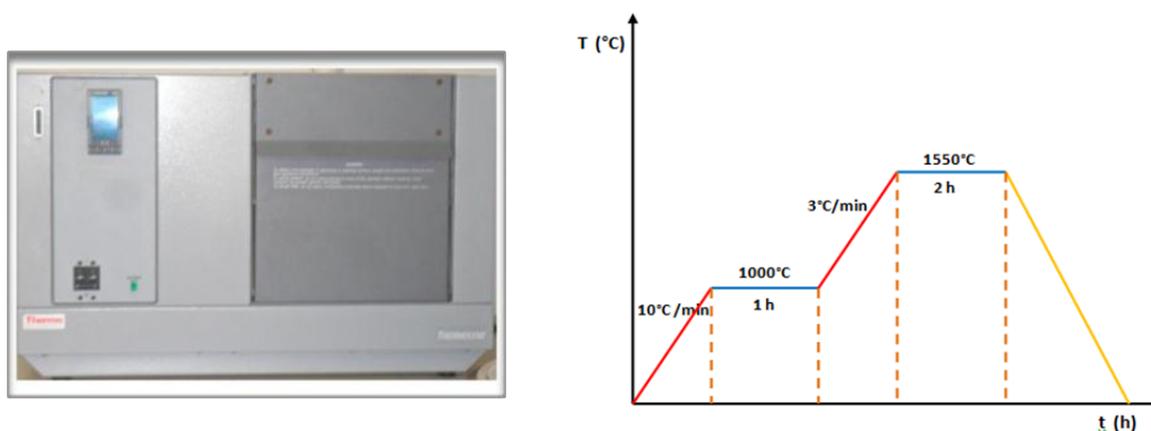


Figura 3.3. Horno de alta temperatura y ciclo térmico empleados en la sinterización de pastillas de alúmina

3.3 Experimentos de unión Alúmina/Niobio

Como una etapa previa a los experimentos de unión, fue necesario realizar una calibración del horno de tubo horizontal empleado para tal propósito. La calibración se realiza con el fin de corroborar que la temperatura programada en el horno es la temperatura real a la cual se someten las muestras durante la unión. Con el fin de reducir la posibilidad de oxidación de los metales durante la unión, recordemos que en alguna etapa del proceso se realiza en fase líquida, los experimentos se realizan en una atmósfera de argón (Ar). Por otro lado, fue necesario también, definir las temperaturas de trabajo. Para esto se analizó el diagrama de fase Cu-Zn mostrado en la Figura 3.4. Recordemos que la aleación de Cu-Zn usada como elemento de unión tiene una combinación en % en peso de 70Cu-30Zn, así, se decidió emplear 920°C, 950°C y 980°C y analizar el comportamiento de la unión tanto en fase sólida como en fase líquida, ya que el punto de fusión de la aleación es $\cong 950^\circ\text{C}$.

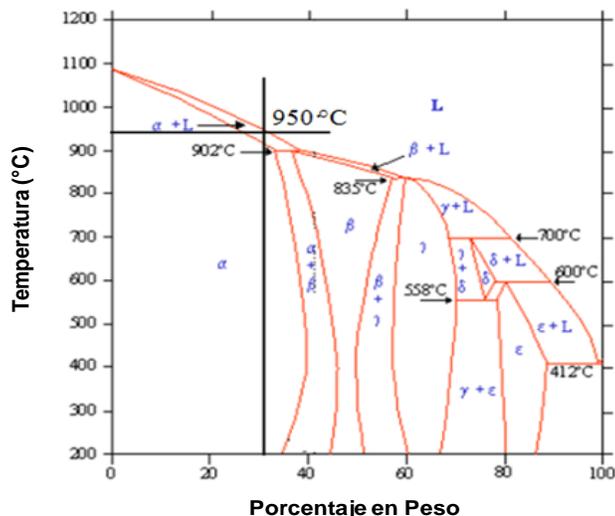


Figura 3.4. Diagrama de equilibrio del sistema Cu-Zn

La combinación a unir fue del tipo “sandwich” es decir dos muestras de alúmina con una de Nb entre ellas y una de Cu-Zn entre el Nb y la Al_2O_3 . Para tal efecto, las muestras metálica de Nb y Cu-Zn se cortaron en forma circular y las superficies de la Alúmina y el Nb a estar en contacto se devastaron con lijas de carburo de silicio dando un acabado con la lija del número 240 con el fin de promover rugosidad en las superficies y de esta forma ayudar a mantener la aleación Cu-Zn en las cavidades de la superficies y evitar escurrimiento una vez que se vuelve líquida durante la unión. Se siguió el mismo procedimiento en todas las muestras con el propósito de lograr una reproducibilidad en la preparación de las uniones. Los ensambles a unir se colocan en un dado de grafito bañado con nitruro de boro (BN) para reducir la contaminación entre el grafito y los materiales. La Figura 3.5 muestra el ensamble y su colocación en el dado.

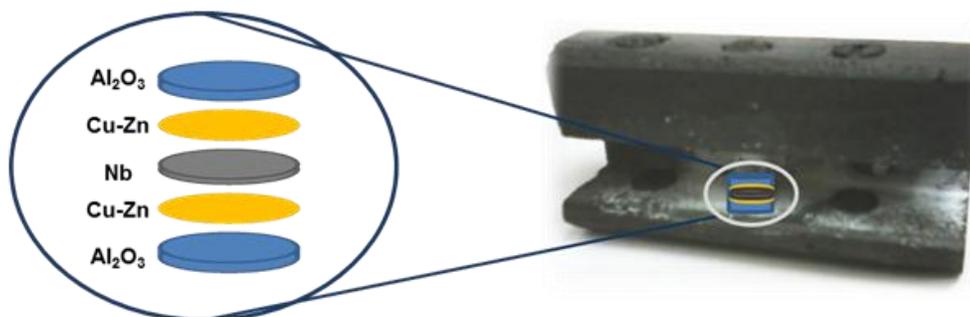


Figura 3.5. Ensamble $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al_2O_3$ y dado de grafito

Una vez programado el ciclo de unión, con variación de temperatura final y tiempos de unión, se procede a insertar en la parte media de la cámara de tubo horizontal del horno, Figura 3.6, el dado con la muestra. Se llena el horno con el gas argón Ar el cual se mantiene fluyendo durante el experimento y se inicia el proceso de unión siguiendo el ciclo programado mostrado en la Figura 3.7, variando la temperatura en $920^{\circ}C$, $950^{\circ}C$ y $980^{\circ}C$ y tiempos de 5, 15 y 25 minutos para cada temperatura de unión.



Figura 3.6. Horno de tubo horizontal con tanque de gas Ar

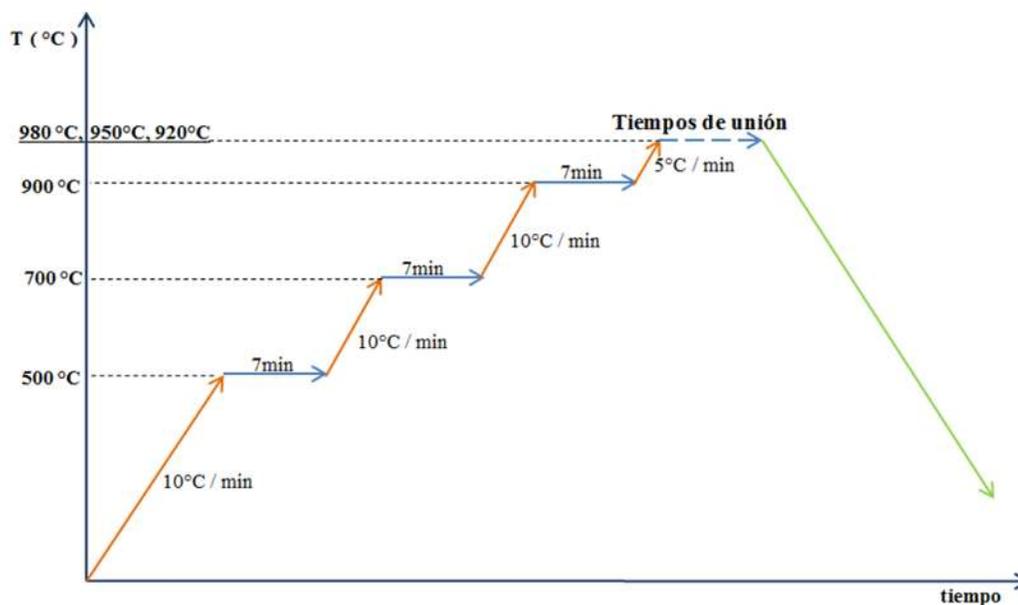


Figura 3.7. Ciclo térmico experimental de unión

Obtenidas las uniones se procedió a montarlas en resina, de manera que se facilitara el trabajo de cortarlas y reducir daño en la interfase durante su corte transversal y preparación para su posterior análisis y caracterización interfacial. Para realizar el corte se emplea una cortadora de precisión de disco de diamante de baja velocidad. Posteriormente, se devastan con lija de carburo de silicio y se da un acabado final con paño empleando pastas de diamante. Antes de su observación en el Microscopio Electrónico de Barrido, las muestras se limpian empleando ultrasonido para remover impurezas y partículas externas de la interfase. Las Figuras 3.8 y 3.9 muestran imágenes de la cortadora y pulidora y tina de ultrasonido, respectivamente.



Figura 3.8. Cortadora de precisión de disco de diamante ISOMET BUEHLER



Figura 3.9. Pulidora ECOMET y tina de ultrasonido BRANSON

3.4 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms del mismo orden que las distancias inter-atómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias inter-atómicas. La difracción de rayos-x es un método de alta tecnología no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales como son: metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas y semiconductores, entre otros. La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina. La Figura 3.10 muestra una imagen del equipo de difracción de rayos X SIEMENS empleado en el presente trabajo, con una lámpara de cobre y en un rango de análisis de 10 a 90 grados.



Figura 3.10. Equipo de Difracción de Rayos X

Otras aplicaciones son el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales, la determinación del coeficiente de dilatación térmica, así como cálculos sobre la simetría del cristal y en especial la asignación de distancias a determinadas familias de planos y la obtención de los parámetros de la red.

3.5 Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)

El Microscopio de Fuerza Atómica es un instrumento mecano-óptico, el cual al analizar una muestra, es capaz de registrar continuamente las diferentes alturas o profundidades sobre la superficie de una sonda o punta cristalina de forma piramidal. La sonda va acoplada a un listón microscópico muy sensible al efecto de las fuerzas atómicas superficiales de sólo unos 200 μm de longitud. La fuerza atómica se puede detectar cuando la punta está muy próxima a la superficie de la muestra. Es posible entonces registrar la pequeña flexión del listón mediante un haz láser reflejado en su parte posterior. Un sistema auxiliar piezoeléctrico desplaza la muestra tridimensionalmente, mientras que la punta recorre ordenadamente la superficie. Todos los movimientos son controlados por una computadora, lo cual nos da como resultado una imagen dimensional o tri-dimensional con el perfil de rugosidad presente en un área superficial. Así, con este equipo se analizaron las superficies de las muestras a unir en el presente trabajo.

3.6 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL 6400, mostrado en la Figura 3.11, se utilizó para la caracterización de la interfase de unión. Este es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. En el equipo se producen distintos tipos de señal que se generan entre el haz de electrones y la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores de la comunidad científica y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.



Figura 3.11. Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 6400

El Microscopio Electrónico de Barrido (*Scanning Electron Microscope*), es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de MEBs sólo requieren que estas sean conductoras. En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro o cobre para darle propiedades conductoras a la muestra. Para este efecto se usa una metalizadora EDWARDS modelo S150A mostrado en la Figura 3.12.



Figura 3.12. Metalizadora EDWARDS modelo S150A

La muestra es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra que arroja una imagen digital, su resolución está entre 4 y 20nm, dependiendo del microscopio. El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución (*SecondaryElectronImage, SEI*), un detector de electrones retro-dispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie (*BackscatteredElectronImage, BEI*) y un detector de energía dispersiva (*EnergyDispersiveSpectrometer, EDS*) que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas, como puede ser la distribución atómica de elementos a análisis en línea.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y ANALISIS

En este capítulo se inicia con la presentación de la caracterización de los materiales usados en el trabajo. Se presentan los resultados obtenidos en la unión mediante el proceso por difusión en fase líquida “*brazing*”, utilizando como elemento de unión una aleación 70Cu-30Zn (% peso), mostrando los resultados de la caracterización interfacial empleando microscopia electrónica de barrido y sus distintas técnicas como son: imágenes de electrones secundarios y retro-dispersados, análisis químico de elementos, distribución atómica y análisis en línea.

4.1 Caracterización de los materiales de unión

En el presente trabajo se usaron polvos de alúmina grado comercial, así como láminas de niobio y de aleación cobre-zinc, por lo que se realizó la caracterización de estos materiales con el propósito de corroborar sus características. La Figura 4.1 presenta imágenes de los polvos de alúmina observados por microscopia electrónica de barrido. Como se puede observar los polvos son de forma esférica con distribución de tamaño homogéneo menor a 100 nm.

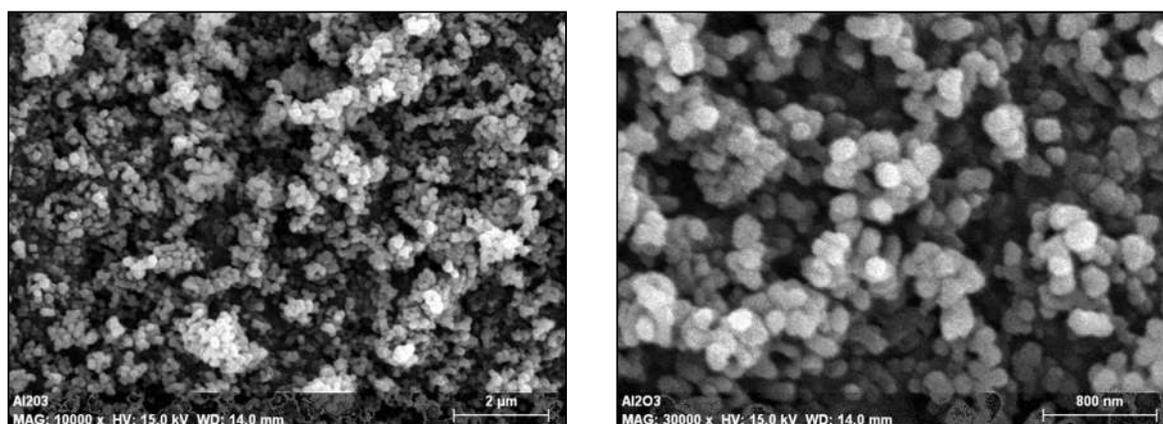


Figura 4.1. Morfología de los polvos de alúmina obtenida por MEB

Se puede observar en la Figura 4.2 los resultados de difracción de rayos-X de los polvos de alúmina, lo que nos permite observar la pureza de los polvos ya que no se observan picos adicionales a los correspondientes a la alúmina tipo alfa.

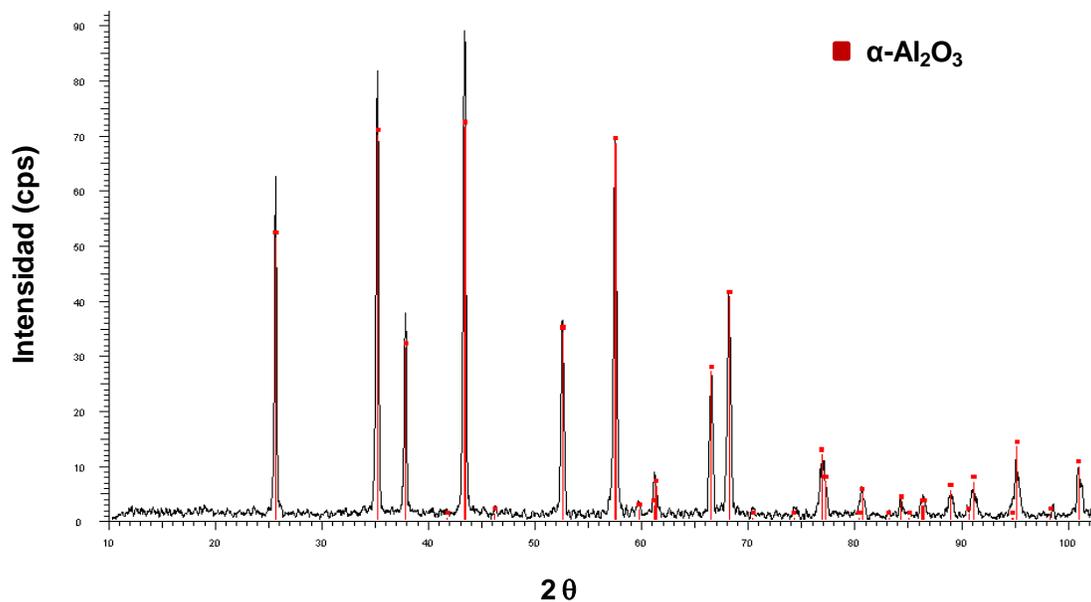


Figura 4.2. Difractograma de rayos X en los polvos de alúmina

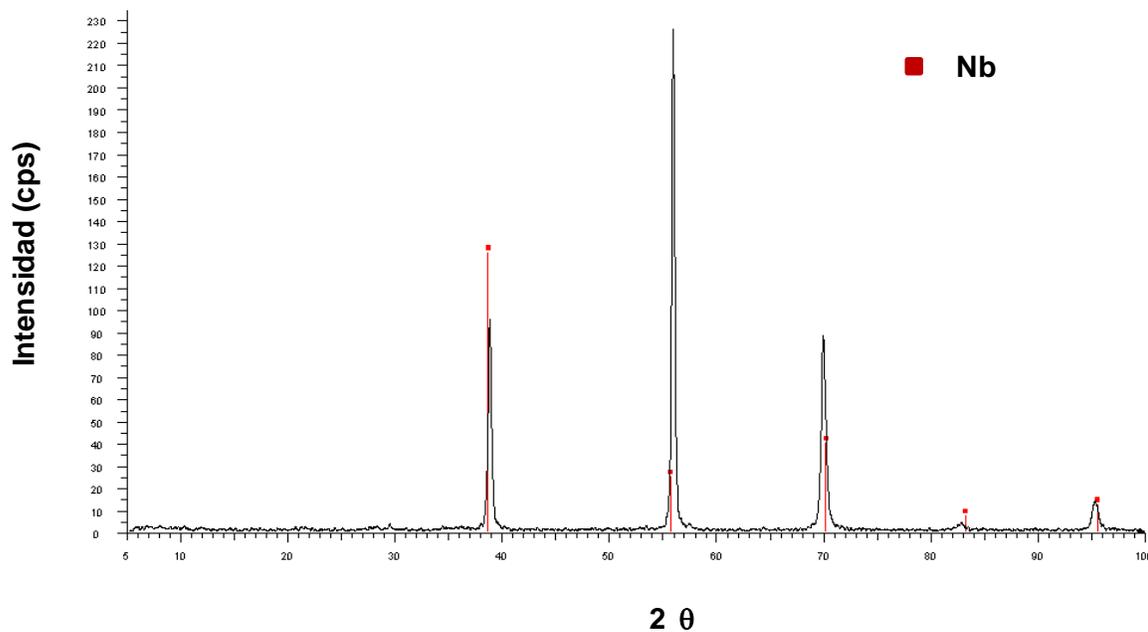


Figura 4.3. Difractograma de rayos X en la superficie de la lámina de Nb

Para el caso de las láminas de Nb y Cu-Zn, estas se cortaron en forma cuadrada de 1 cm^2 , y se pulieron y se limpiaron en la superficie. Posteriormente se les realizaron también análisis de rayos-X y los resultados se encuentran en la Figura 4.3 y 4.4, respectivamente. Como podemos observar en ambos casos se observan solo los picos que corresponden a los del metal niobio (Figura 4.3) y a los de la aleación Cu-Zn (Figura 4.4) y no se ven picos adicionales de alguna impureza o fase que se pudiese formar durante la producción de los metales. Lo que quiere decir, que si existen impurezas, estas se encuentran en cantidades muy pequeñas que no aparecen o no se alcanzan a detectar por la técnica de rayos-X.

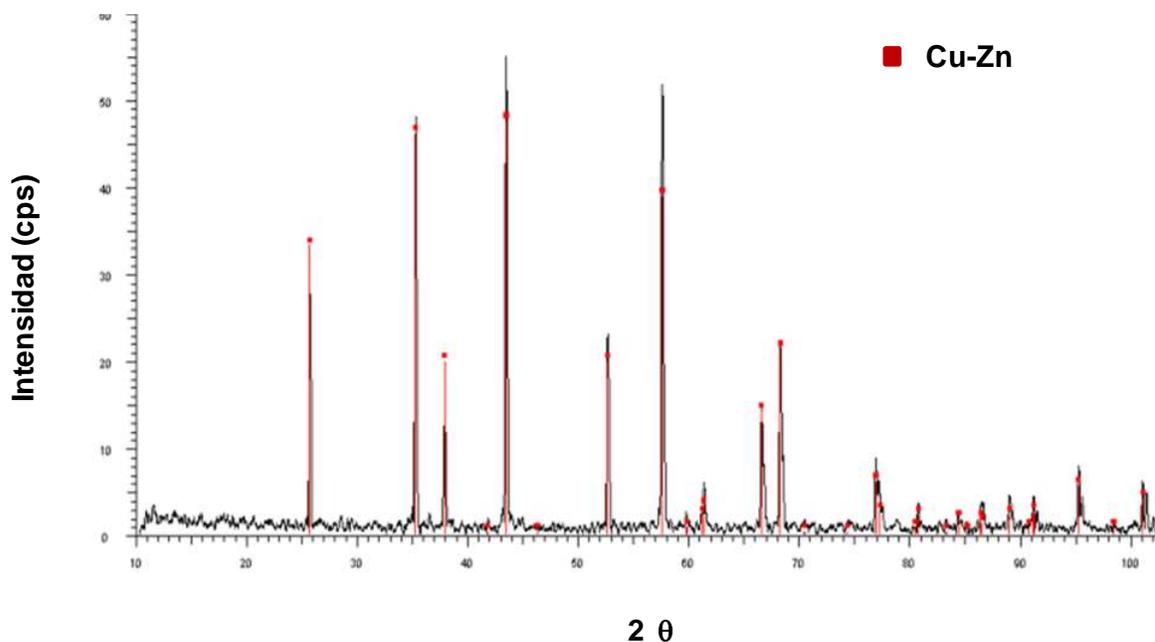


Figura 4.4. Diffractograma de rayos X de la superficie de la lámina de 70Cu-30Zn (% peso)

4.2 Sinterizado de las pastillas de alúmina

Como se mencionó anteriormente, los polvos de alúmina se prensaron en frío y se sinterizaron para producir pastillas de alúmina de dimensiones de 7 mm de diámetro y de entre 2 y 3 mm de espesor. Se midió la densidad de las pastillas sinterizadas por el método de Arquímedes y por el método de la probeta, y se encontró que la densificación fue mayor 96%, y esto es esperado debido a la elevada temperatura de sinterización 1550°C y al tamaño de partícula tan pequeño de los polvos, lo que ayuda a obtener una gran densificación. Una de las pastillas se fracturó de un golpe para ver la morfología de los granos y la Figura 4.5 presenta

las imágenes de la muestra fracturada.

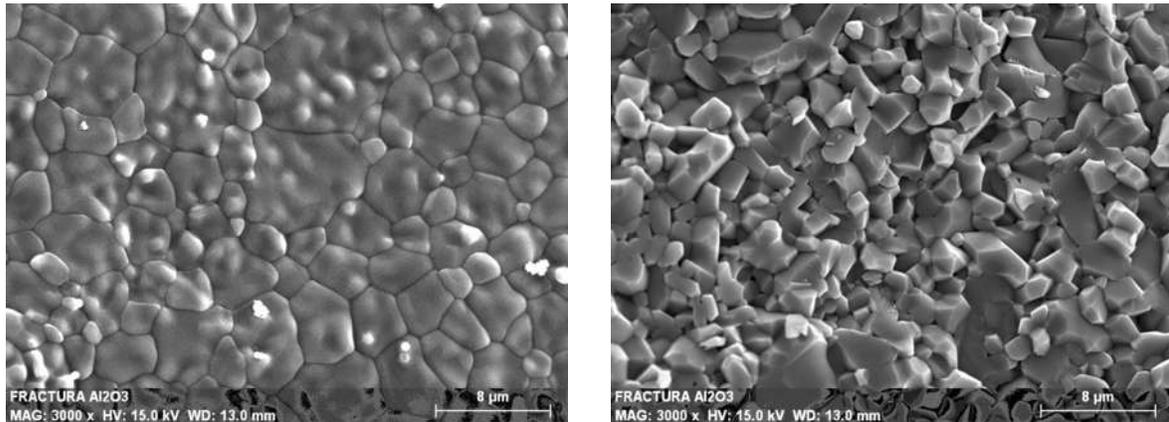


Figura 4.5. Imágenes fracturadas de la pastilla de alúmina sinterizada a 1550°C por 120 minutos en aire

La observamos dos trozos de la muestra, en uno fue una parte plana y el otro de fracturo completamente. Como podemos ver en la Figura 4.5 la muestra esta muy condensada y no existe porosidad remanente y vemos el crecimiento de los granos producidos por la unión de las partículas durante la sinterización. A otra de las pastillas se les realizaron análisis de rayos X en la superficie y el resultado de la difracción se presenta en la Figura 4.6.

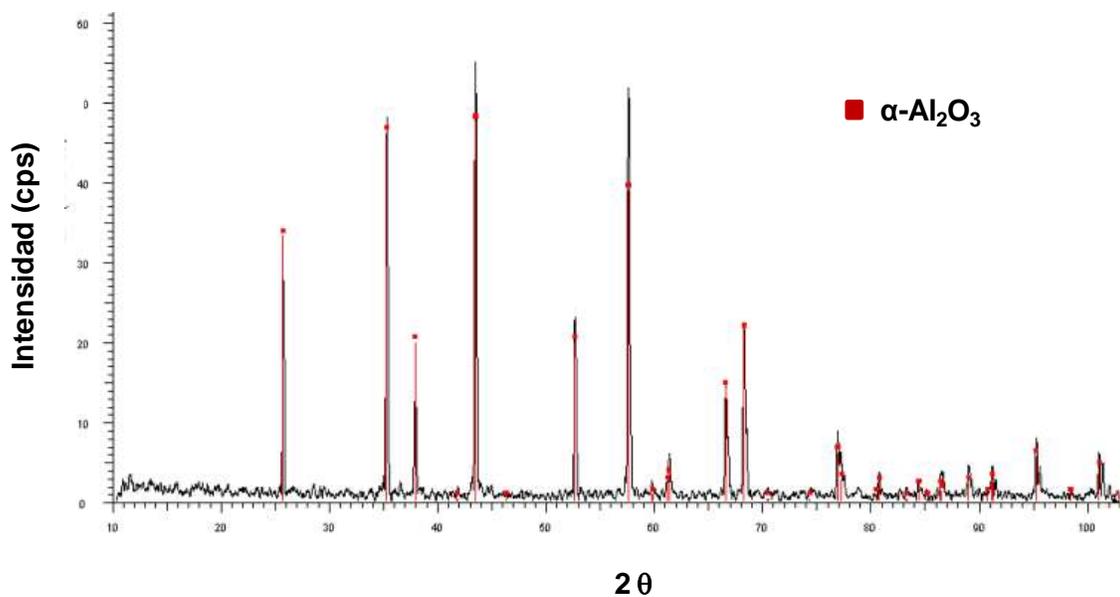


Figura 4.6. Difractograma de rayos X de la superficie de la pastilla de alúmina sinterizada a 1550°C por 120 minutos en aire

Se puede observar en la Figura 4.6 la pureza del cerámico de alúmina ya que solo se observan los picos de la alúmina más estable que es la fase alfa, ya que no se observa transformación de fase durante la sinterización ya que los rayos X de los polvos iniciales son similares a los de la pastilla.

4.3 Preparación de las muestras a unir

Uno de los puntos importantes y clave durante la unión de materiales es la preparación de las superficies de los materiales que están en contacto. Si esta preparación no es buena, por ejemplo en unión por difusión en fase sólida metal/cerámico, la unión no se dará ya que es necesario el contacto a nivel atómico para que pueda existir la difusión entre átomos de los materiales. En el caso de unión por “*Brazing*” es un requerimiento usar un elemento de unión, que en nuestro caso es la aleación Cu-Zn, y una de las funciones este elemento es el de fundir durante la unión y convertirse en un líquido que ayude a incrementar el contacto entre el cerámico, Al_2O_3 , y el metal, Nb; y a la difusión atómica en fase líquida. Por lo tanto, en este caso es necesario promover rugosidad en las superficies de los materiales para que la aleación líquida no se chorreara durante la unión. La Figura 4.7 muestra el ensamble cerámico/metal/cerámico, $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al_2O_3$, y las superficies en contacto a las cuales se les realizó un análisis del perfil de la rugosidad en usando la microscopia de fuerza atómica. La Figura 4.8 presenta las imágenes del perfil de rugosidad en la superficie de una muestra de Nb y otra de Al_2O_3 . Podemos ver los altos y bajos en la superficie que nos ayudan a que no se chorreé la aleación líquida.

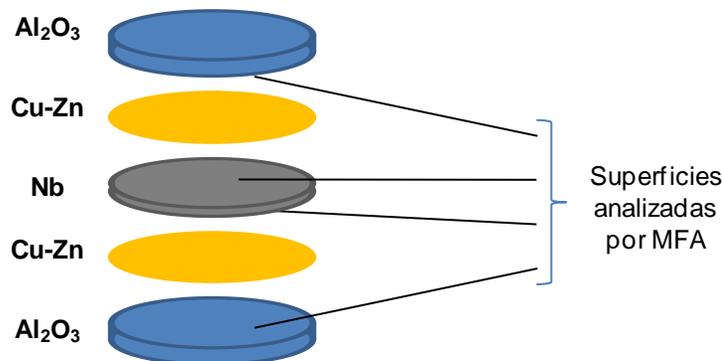


Figura 4.7. Ensamble tipo “sándwich” de las muestras a unir

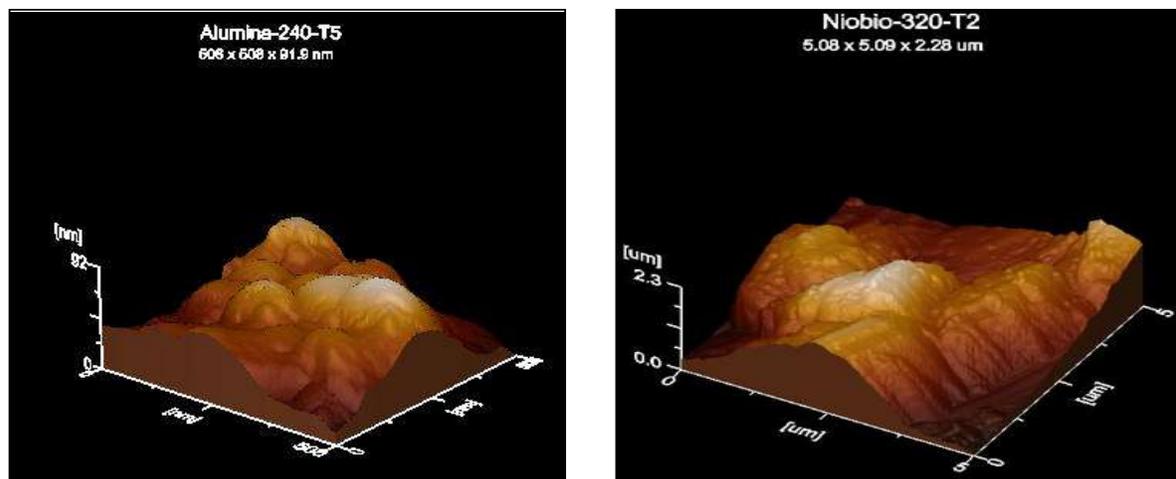


Figura 4.8. Perfil de la rugosidad por MFA en las superficies en contacto de la alúmina y el niobio

4.4 Resultados de unión $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al_2O_3$

Los resultados de unión se analizaron en combinaciones de muestras tipo “sandwich”, $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al_2O_3$, unidas por difusión empleando Cu-Zn como elemento de unión a temperaturas variando entre 920°C, 950°C y 980°C, empleando diferentes tiempos de unión. La temperatura y el tiempo fueron los principales parámetros estudiados para lograr condiciones de unión en una atmósfera inerte de argón (Ar). La Tabla 4.1 muestra los resultados obtenidos a las diferentes condiciones de unión.

Tabla 4.1. Resultados de unión del ensamble $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al_2O_3$

Temperatura (°C)	Tiempo de unión (minutos)	Unido (✓) : No unido (✗)
920	5	✗
	15 a 25	✓
950	5 a 25	✓
	5 a 25	✓

Como poder observar en la Tabla 4.1, los resultados fueron satisfactorios a las diferentes temperaturas de unión, 920°C, 950°C y 980°C a diferentes tiempos estudiados. Sin embargo, no fue posible observarse la unión del cerámico al metálico o viceversa a 920°C por 5 minutos,

asociado a la falta de interacción suficiente entre los materiales para mantenerlos unidos, ya que el proceso en este caso se desarrolla en fase sólida ya que la temperatura de fusión del elemento Cu-Zn es de $950^{\circ}C$. En el caso de las muestras unidas a $920^{\circ}C$ por 15 y 25 minutos, al ser montadas en resina y devastadas y pulidas para ver la interfase, observamos que estas no estaban completamente unidas y que en la zona de unión estaban separadas como se observa en la Figura 4.9 de las muestras tratadas por 25 minutos en el microscopio óptico a bajos aumentos. Podemos observar que la aleación Cu-Zn no se fundió y el contacto es solamente físico, debido a la deformación plástica de la aleación, esto es congruente ya que estamos 30 grados por debajo del punto de fusión de la aleación y el proceso se lleva en fase sólida. Podemos observar en la Figura 4.9 en los círculos, la gran cantidad de áreas en la interfase que se encuentran despegadas del metal niobio.

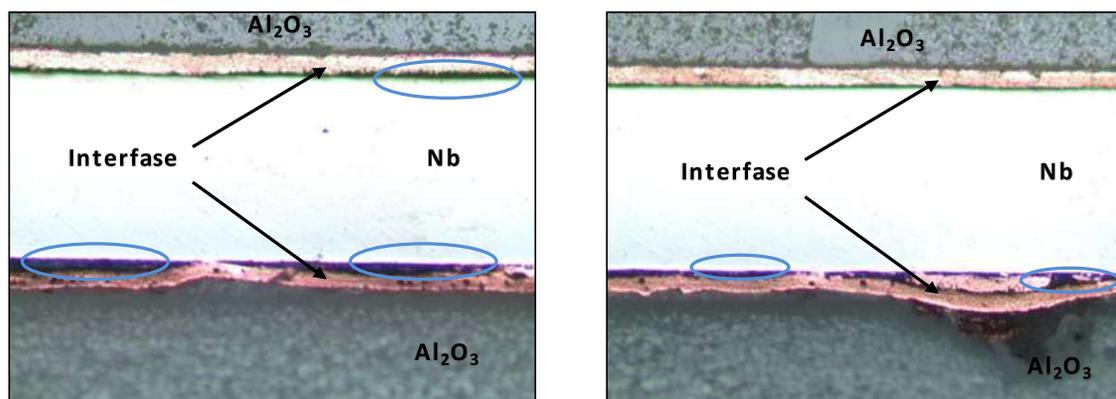


Figura 4.9. Sección transversal de los ensamble $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al_2O_3$ unidos a $920^{\circ}C$ por 25 minutos en Ar. Imágenes obtenidas por Microscopía Óptica a 10x

Para las muestras unidas a $950^{\circ}C$ a los diferentes tiempos, los resultados son similares y aunque estamos en el punto la temperatura de fusión de la aleación, el tiempo de 5, 10 y 25 minutos no fue suficiente y las muestras se encuentran separadas en la zona de unión, lo que nos sugiere que la resistencia de unión fue baja y no es suficiente para soportar la preparación de la muestra al cortarla, devastarla y pulirla para ser observada en el microscopio. La Figura 4.10 presenta una imagen de las muestras unidas a $950^{\circ}C$ por 25 minutos montadas en resina donde podemos observar el acomodo de las muestras tipos “sándwich” con las muestras de alúmina en las orillas y el niobio entre ellas.

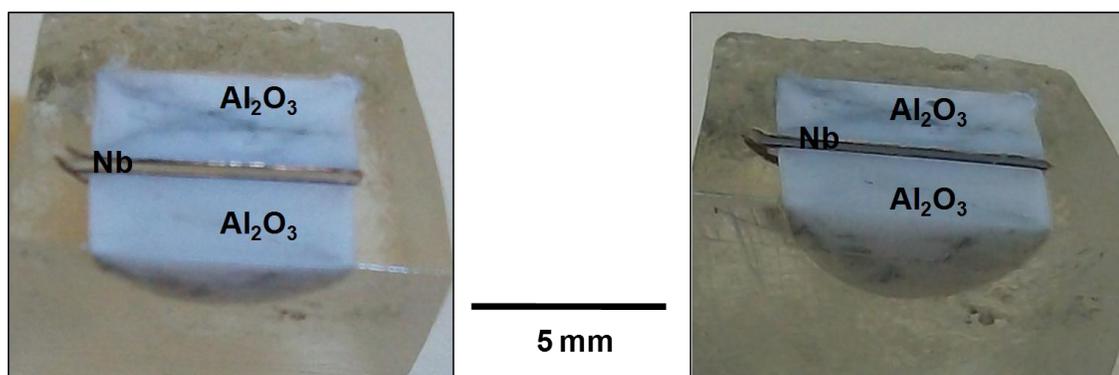


Figura 4.10. Imágenes de los ensamble $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al_2O_3$ montados en resina unidos a 950°C por 25 minutos en Ar.

Por otro lado, las muestras unidas a 980°C se unieron sin problemas a los distintos tiempos de permanencia. La resistencia de unión fue suficiente para preparar las muestras y observar la zona de interacción, de tal forma que estas muestras las analizaremos de manera individual para resultar los resultados interesantes en la interfase de unión.

4.5 Caracterización de $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al_2O_3$ unidas a 980°C por 5 minutos

Un análisis interfacial en la parte transversal de la unión en las muestras unidas nos permite observar que la unión se desarrolla mediante la formación de una zona de reacción entre el metal (Nb) y el cerámico (Al_2O_3), como resultado de la difusión e interacción del Nb, Al y O con la aleación Cu-Zn. Las muestras unidas a las distintas condiciones presentan algo en común. Una zona de reacción homogénea libre de porosidades o grietas remanentes. La Figura 4.11 se observa la sección transversal en la interfase de unión de la muestra unida a 980°C por 5 minutos en una atmósfera de Ar obtenida por electrones secundarios en el microscopio electrónico de barrido. En la misma Figura 4.11 se presenta un acercamiento en ambos lados del “*sándwich*”. Como podemos observar en el lado izquierdo se observan ciertas partes donde la unión no se llevo a cabo completamente, sin embargo en el lado derecho esto es más evidente ya que incluso podemos ver una separación o grieta entre los materiales. Se observa claramente la interfase homogénea de la unión en la parte donde se colocó la aleación Cu-Zn y observamos una mancha en la parte final de la interfase en el centro de la muestra, en el borde con el niobio. Esta mancha corresponde a la dejada por la humedad cuando se preparó la unión.

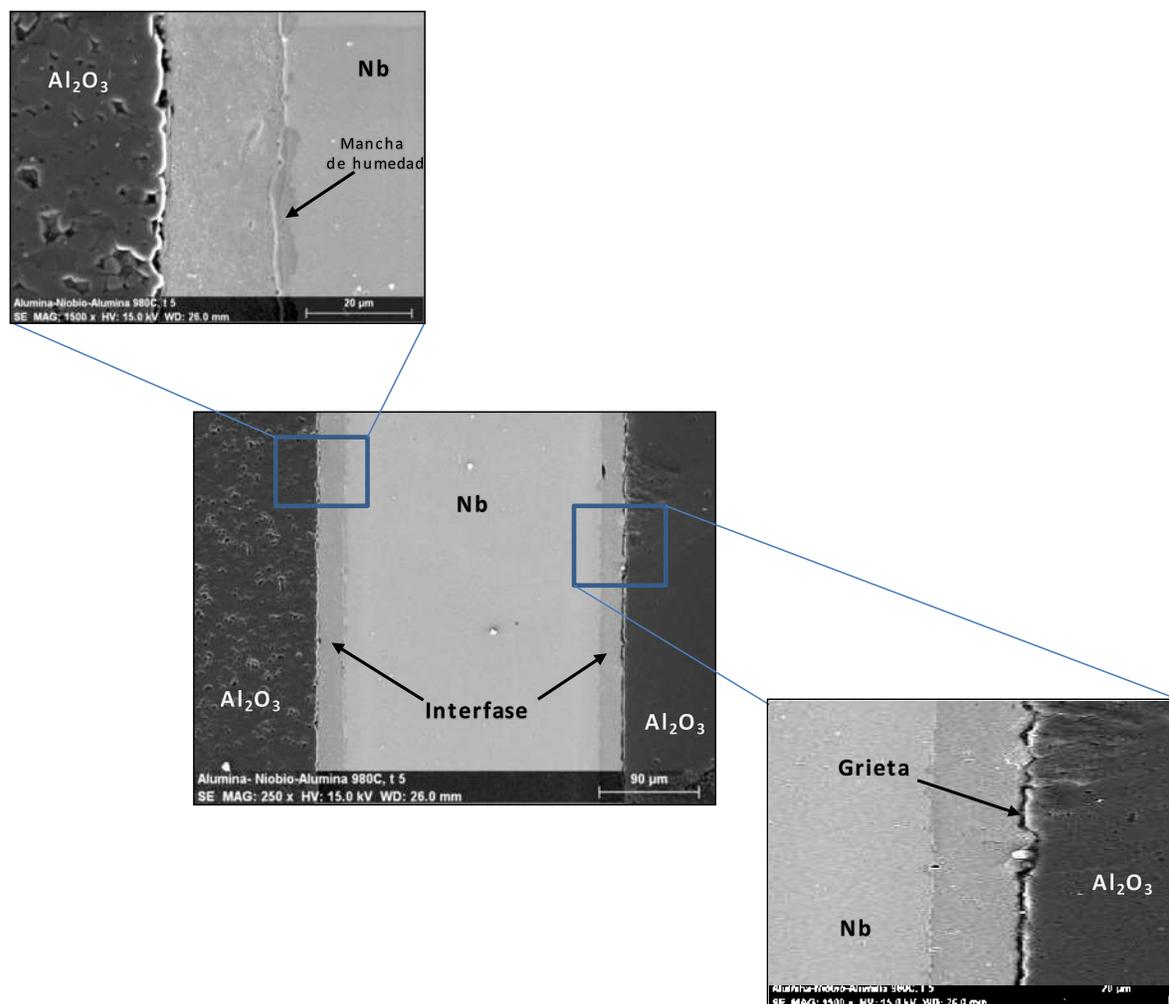


Figura 4.11. Sección transversal de los ensamble $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al_2O_3$ unidos a $980^\circ C$ por 5 minutos en Ar. Imagen obtenida por electrones secundarios en el MEB

Para checar los componentes químicos que se encuentran presentes en la interfase y que la mancha dejada por la humedad en realidad fuera así, se realizó un mapeo o distribución atómica a la muestra de la izquierda. Esta técnica realiza un barrido de los componentes químicos en toda la imagen y separa los resultados para cada elemento dando la distribución cualitativa del elemento en la imagen. Los resultados se presentan en la Figura 4.12. Las partes más brillantes significan que existe una mayor concentración y esta disminuye hasta cero cuando es de color oscuro. En la Figura 4.12 la Al_2O_3 se encuentra en el lado derecho y el Nb en el lado izquierdo. Se analizaron los elementos del sistema que son: Al, O, Nb, Cu y Zn, así también se presenta una imagen conteniendo todos los elementos juntos que son los que forman la imagen.

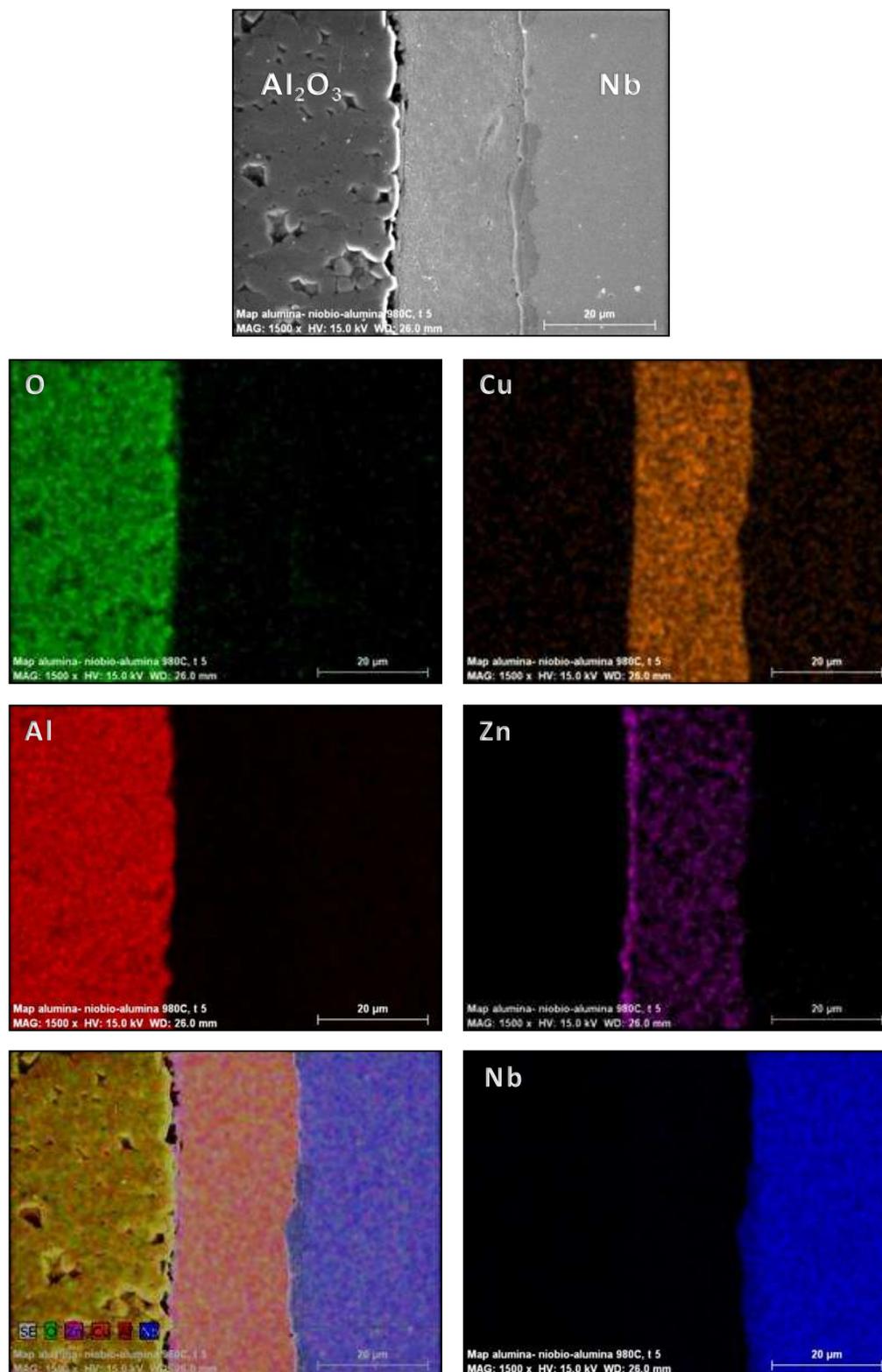


Figura 4.12. Distribución atómica obtenida por MEB para el ensamble $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al_2O_3$ unidos a $980^\circ C$ por 5 minutos en Ar.

Como se puede observar en la Figura 4.12 el Al y el O se encuentran distribuidos en forma homogénea en el lado izquierdo como se esperaba ya que es la posición del Al_2O_3 . Por otro lado, el Nb se encuentra de manera estable distribuido en forma homogénea en el lado derecho de la muestra y cabe señalar que no se observa difusión en la zona correspondiente en la interfase. En el caso del Cu y el Zn, estos se encuentran en la zona de la interfase distribuidos en forma homogénea. Como se observa en el caso del Zn, existe una concentración de este elemento en la zona de la unión junto al cerámico, Al_2O_3 , en la parte cercana a las porosidades de la unión.

4.6. Caracterización de $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al_2O_3$ unidas a $980^\circ C$ por 15 minutos

Al observar las muestras unidas a $980^\circ C$ por 15 minutos, destaca la formación de una segunda fase en la zona cercana a la parte cerámica de la unión. La Figura 4.13 presenta la sección transversal de las muestras unidas por 15 minutos observadas en el microscopio electrónico de barrido usando electrones secundarios. Al realizar un acercamiento en la interfase de unión en la Figura 4.13 se puede observar la presencia de pequeños precipitados de forma circular denominados “a” en la zona cercana a la línea de unión con el material cerámico de alúmina. Un análisis químico confirma que esta fase contiene principalmente Nb y no contiene Cu y Zn, lo que pueden ser precipitados de Nb que difunden durante la unión de los materiales.

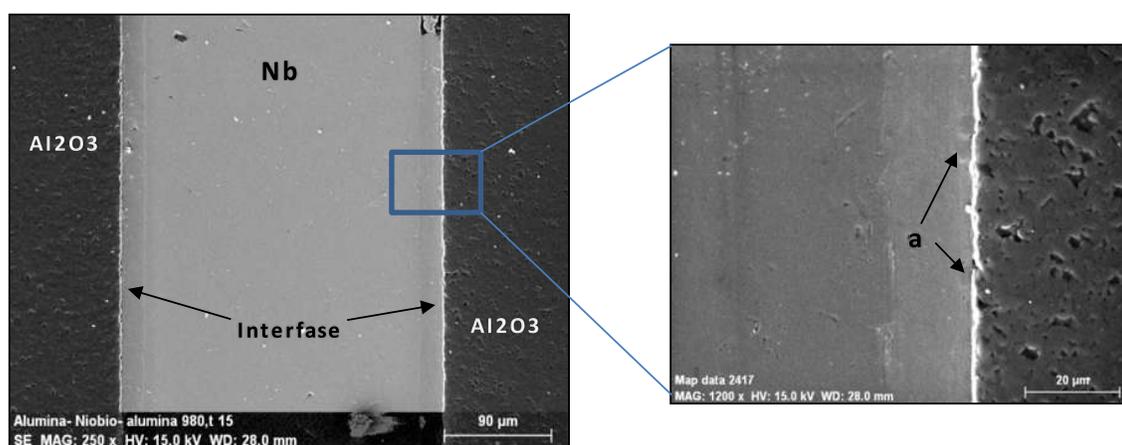


Figura 4.13. Sección transversal de los ensamble $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al_2O_3$ unidos a $980^\circ C$ por 15 minutos en Ar. Imagen obtenida por electrones secundarios en el MEB

Un análisis en esta zona empleando electrones retro-dispersados, que es una técnica empleada en microscopía electrónica de barrido que nos permite ver un contraste de acuerdo al peso atómico de los elementos que componen la muestra, nos confirma la presencia clara de estos precipitados en toda la línea de unión. Así, en la Figura 4.14 mostramos una imagen de la sección transversal de esta muestra unida a $980^\circ C$ por 15 minutos en una atmósfera de Ar obtenida por electrones retro-dispersados.

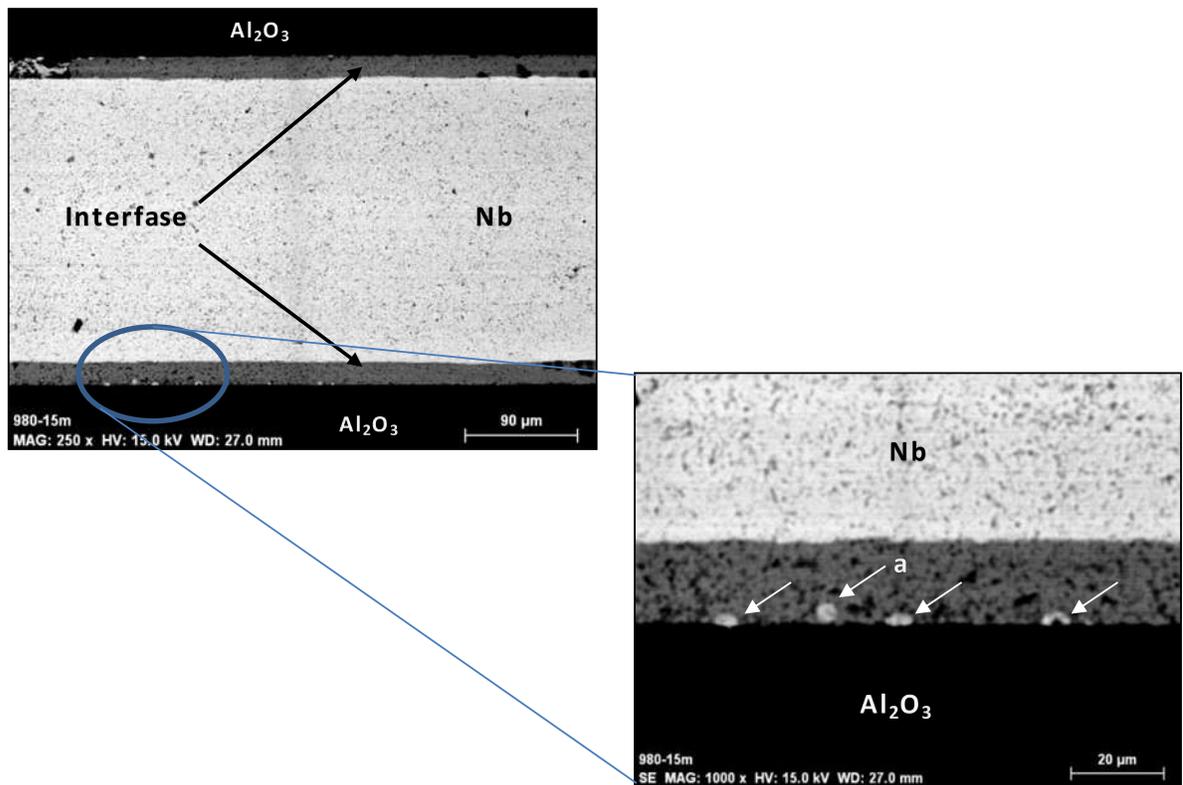


Figura 4.14. Sección transversal de los ensamble $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al_2O_3$ unidos a $980^\circ C$ por 15 minutos en Ar. Imagen obtenida por electrones retro-dispersados en el MEB

Cabe mencionar que estos precipitados se observan a través de toda la línea cercana a la línea de unión, por lo cual se procedió a realizar un mapeo o análisis de distribución de elementos a través de esta interfase para esta muestra. En este caso la Al_2O_3 se encuentra en el lado derecho de la unión y el Nb en el lado izquierdo. Analizando los componentes de los materiales de la unión a través de la interfase y así poder observar las zonas donde se encuentran presentes los componentes de Cu, Zn, Nb, Al y O en la zona de reacción. La Figura 4.15 presenta estos resultados.

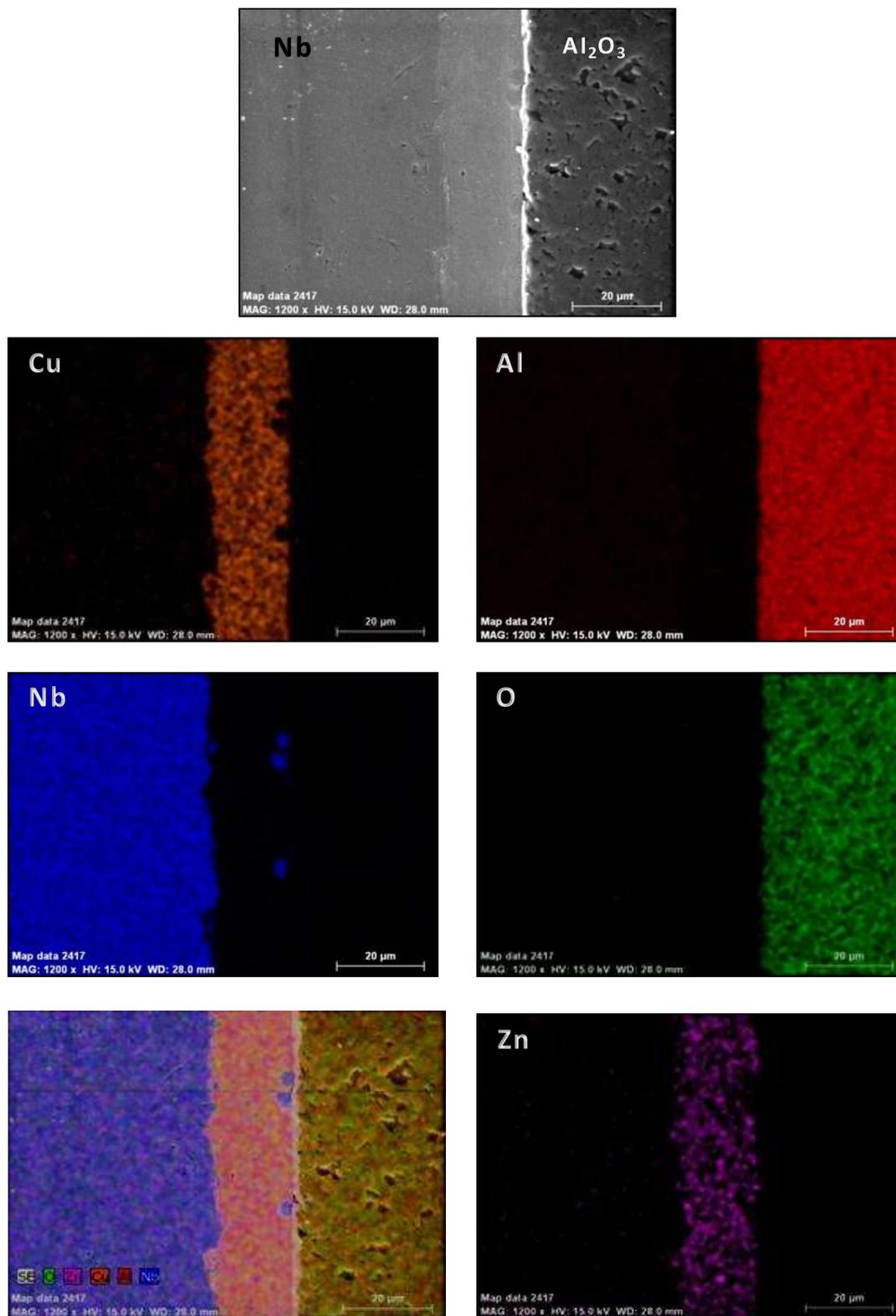


Figura 4.15. Distribución atómica para el ensamble $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al_2O_3$ unidos a $980^\circ C$ por 15 minutos en Ar.

Como podemos observar en la Figura 4.15, la distribución del Al y el O se encuentran homogéneamente distribuidos en la parte derecha de la imagen correspondiente al cerámico, Al_2O_3 . En el caso del mapeo del Nb, es interesante como en la parte correspondiente al metal la distribución es homogénea, sin embargo observamos acumulación del Nb en forma bien definida en los precipitados dentro de la interfase de reacción cercana a la línea de unión con la Al_2O_3 . En el caso del Cu y Zn, estos se encuentran perfectamente distribuidos en la parte central correspondiente a la interfase de unión. Por otro lado, se observa claramente la ausencia tanto de Cu como de Zn en la parte de los precipitados donde se observa Nb. Al observar la imagen de la distribución atómica donde se colocan todos los mapeos juntos, podemos ver una mejor definición, tanto de la interfase como de los precipitados de Nb producto de la difusión en fase líquida de este durante el proceso de unión.

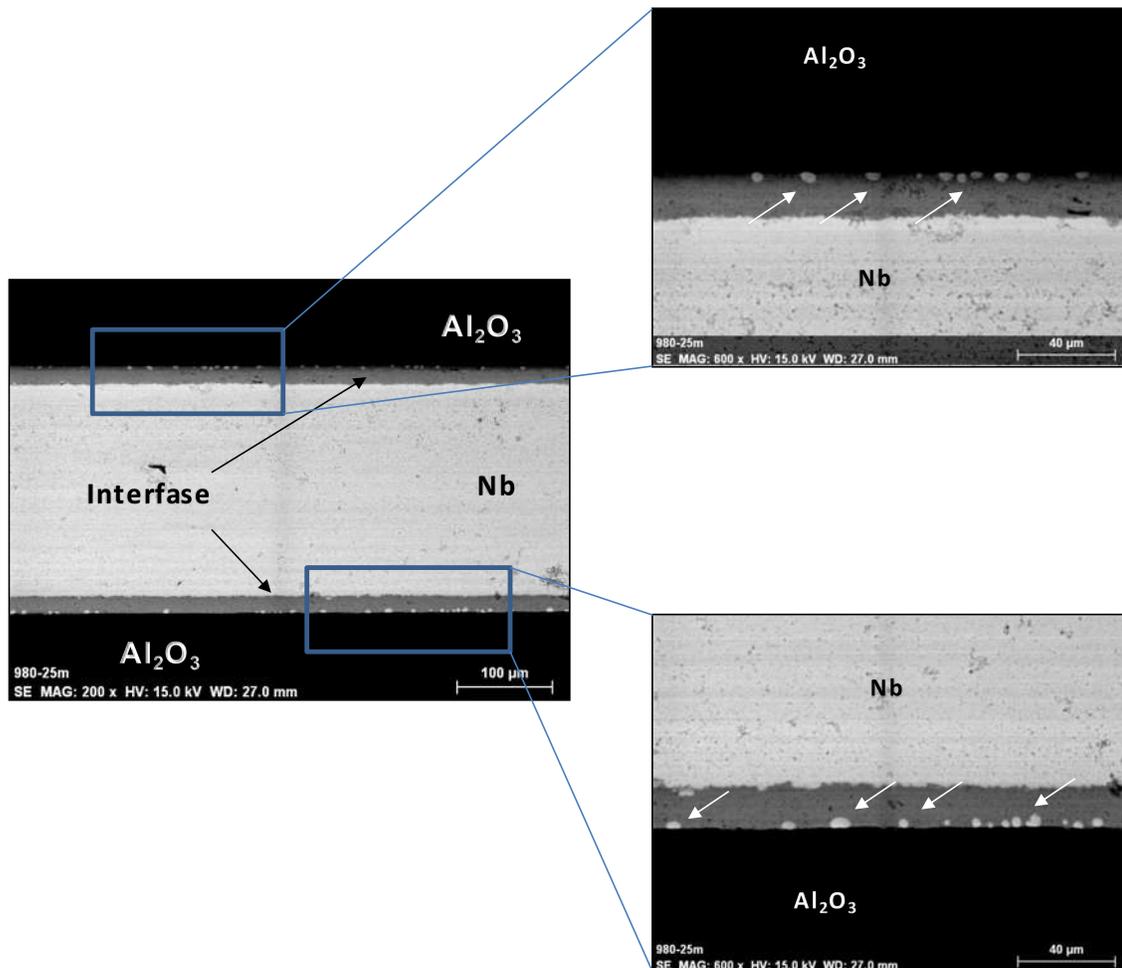


Figura 4.16. Sección transversal de los ensamble $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al_2O_3$ unidos a $980^\circ C$ por 25 minutos en Ar. Imagen obtenida por electrones retro-dispersados en el MEB

4.7 Caracterización de $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al_2O_3$ unidas a $980^\circ C$ por 25 minutos

Con la experiencia en la observación de las muestras unidas a $980^\circ C$ por tiempos de 5 y 15 minutos, al analizar las muestras unidas por 25 minutos se puso especial interés en la observación del comportamiento de los precipitados observados a 15 minutos. Así, como se observa en la Figura 4.16 al analizar la muestra producida a $980^\circ C$ por 25 minutos usando electrones retro-dispersados en el microscopio electrónico de barrido podemos darnos cuenta de dos cosas. Primero, que la cantidad de los precipitados de Nb que se forman es mayor comparada con la muestra unida a 15 minutos. Segundo, no se observa un crecimiento drástico en la forma y tamaño de estos precipitados que sigue conservando la forma esférica pero en mayor cantidad.

Por otro lado, con el propósito de observar la variación en la composición química en la interfase, se realizó un análisis en línea en la imagen de la unión producida a $980^\circ C$ por 25 minutos mostrada en la Figura 4.17. Esta técnica nos ayuda a realizar análisis puntuales en forma continua desde un punto inicial a un punto final en el otro extremo y nos presenta el perfil de la variación en la composición química en forma cuantitativa. El Análisis se realizó en la línea-flecha de la Figura 4.17 iniciando en el lado izquierdo y finalizando en la punta de la flecha. Se seleccionó un área a través de la interfase que cruzará uno de los precipitados de Nb observados en la sección transversal.

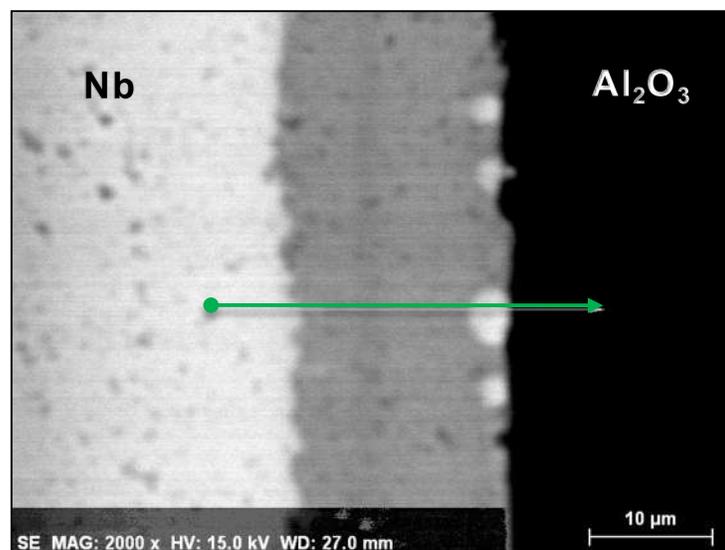


Figura 4.17. Análisis en línea para el ensamble $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al_2O_3$ unido a $980^\circ C$ por 25 minutos en Ar. Imagen obtenida por electrones retro-dispersados en el MEB

La Figura 4.18 presenta los resultados del perfil de composición de los elementos del sistema: Al, O, Nb, Cu y Zn. Como se esperaba, en el caso del Al y el O, los contenidos son muy intensos en la zona de la derecha donde se encuentra la Al_2O_3 y disminuyen a su mínimo al llegar a la zona de la interfase. El perfil del Cu y Zn, presentan un seguimiento muy similar incrementando en la zona de la interfase y disminuyendo a su mínimo tanto en el lado del Nb como de la Al_2O_3 , sin embargo es interesante observar como varían estos perfiles al llegar a la zona del precipitado de Nb presentando una disminución al mínimo corroborando la ausencia de Cu y Zn en los precipitados. En el caso del perfil de composición del Nb, observamos el valor máximo en la parte izquierda de la imagen correspondiente al metal Nb y es interesante observar como disminuye el contenido de este en la zona de la interfase y crece cuando pasa por las zonas de los precipitados, confirmando lo observado en las imágenes. Un punto relevante al analizar los resultados es la presencia de otra área de un precipitado difícil de observar en las imágenes en el punto donde el Nb se incrementa dentro de la interfase en el punto cercano al metal, también se observa en este punto la disminución de Cu y Zn. Este segundo tipo de precipitado es de Nb pero con un contenido menor y tal vez sea esta la razón por la que su apariencia sea más difícil de observar.

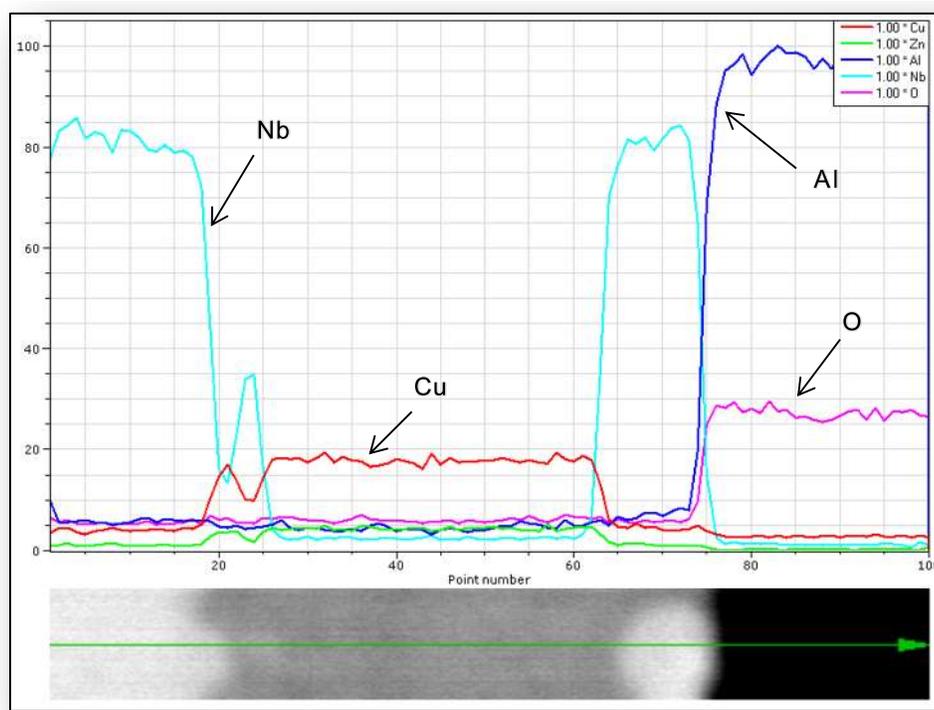


Figura 4.18. Perfil del análisis en línea para el ensamble $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al_2O_3$ unido a $980^{\circ}C$ por 25 minutos en Ar

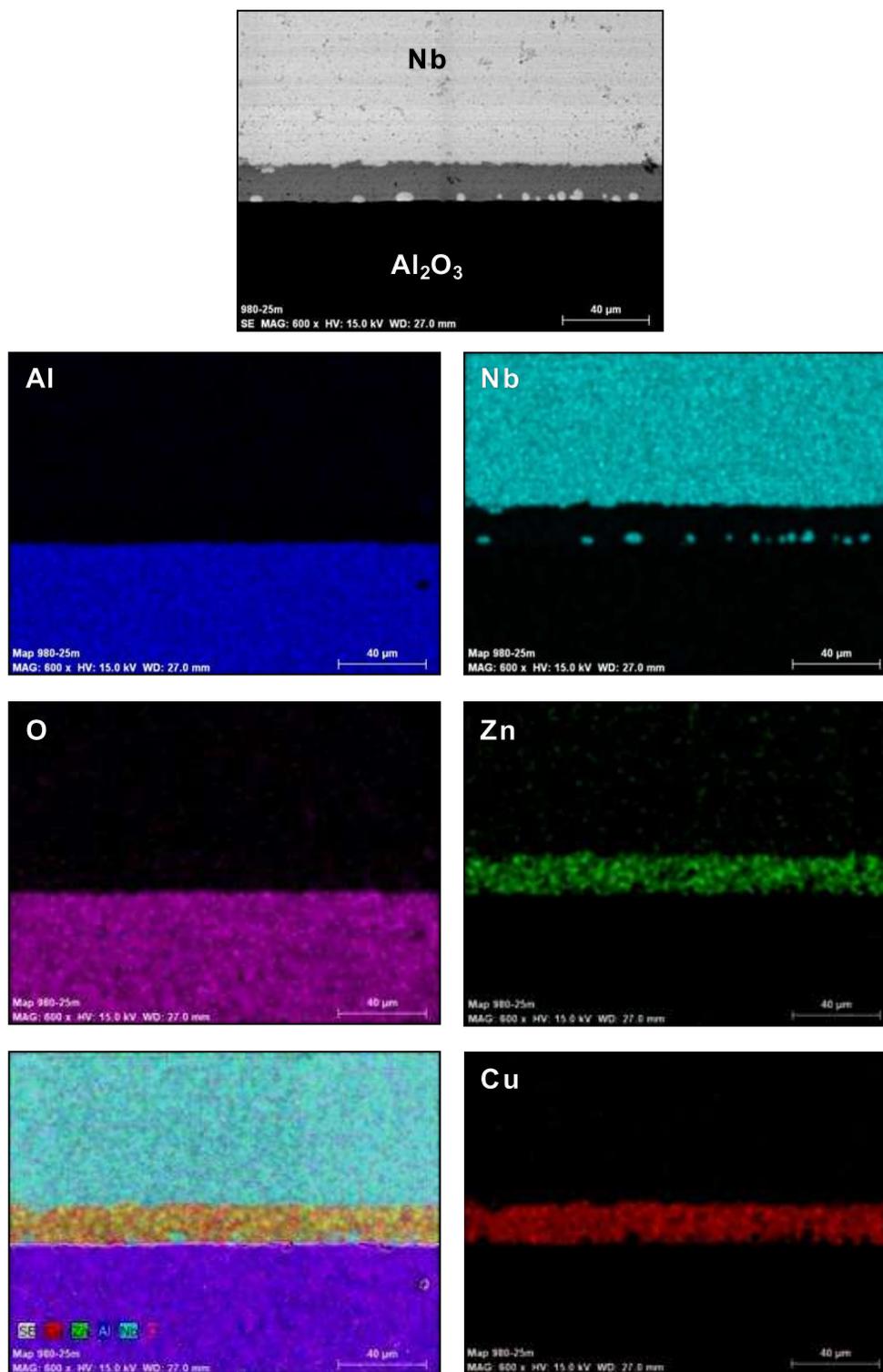


Figura 4.19. Distribución atómica para el ensamble $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al_2O_3$ unidos a $980^\circ C$ por 25 minutos en Ar

En la Figura 4.19 se presentan los resultados de la distribución atómica de la sección transversal de la muestra unida a 980°C por un tiempo de 25 minutos en una atmósfera de Ar. En este caso la parte metálica del Nb se encuentra en la parte superior de la imagen y el cerámico Al₂O₃ en la parte inferior. Se puede corroborar la formación de los precipitados de Nb formados en la zona interfacial cercana a la línea de unión con el cerámico, como se observa en la distribución atómica del Nb. Podemos ver también la ausencia de Cu y Zn en la zona de los precipitados y que estos se encuentran homogéneamente distribuidos en la zona de la interfase. Y Tanto el O como el Al, se encuentran distribuidos en forma homogénea en la zona correspondiente a la Al₂O₃. Por último, en la imagen conteniendo todos los patrones juntos, vemos una mayor definición de la interfase de unión, sobresaliendo la homogeneidad de la zona de reacción-difusión caracterizándose por la ausencia de huecos en la interfase.

4.8 Análisis de resultados

En el presente trabajo se estudia la producción de ensambles metal/cerámico empleando para tal efecto alúmina y niobio empleando una aleación 70Cu-30Zn (% peso) como elemento o medio de unión. Iniciamos de materiales comerciales donde partimos de polvos de alúmina grado comercial del tipo alfa (α) que es la fase más estable de alúmina. Compactamos y sinterizamos pastillas de esta alúmina a 1550°C por un tiempo de 120 minutos y observamos una elevada compactación o sinterización mayor al 96%. Esto lo pudimos corroborar al observar la alta densificación de las pastillas en las muestras fracturadas.

Como un paso subsecuente en el desarrollo del proyecto, se procedió con la etapa siguiente que fue la preparación de las muestras en la zona superficial en contacto durante el proceso de unión. La rugosidad se midió empleando microscopia de fuerzas atómica dando un perfil de altos y bajos en la superficie de las muestras. Se siguió un procedimiento similar en la preparación de todas las muestras tratando de obtener una reproducibilidad para todos los experimentos de unión. Un punto clave en el éxito de una unión en gran medida se asocia a la preparación de la superficie de las muestras. Una unión en fase sólida requiere un acabado superficial lo menos rugoso posible ya que con esto se incrementa el contacto entre los materiales a unir y con ello se promueve la difusión atómica, de lo contrario la unión no sucederá. Por otro lado, en el caso de unión en fase líquida, se usa un elemento de unión que

tiene la función de fundir y ayudar, por un lado a incrementar o promover el contacto entre los materiales a unir, y por otro a acelerar el proceso de difusión ya que este es mayor en procesos de difusión en fase líquida que en fase sólida.

Los resultados de unión se analizaron en función de la temperatura y en función del tiempo. Cuando usamos temperaturas de 920°C y 950°C el proceso de unión se desarrolla en fase sólida, sin embargo a 980°C el proceso es en fase líquida. Los resultados producidos en fase sólida se unieron, sin embargo la resistencia de unión se presume que es baja y en algunos casos no fue suficiente para soportar la preparación de las muestras para su análisis. Sin embargo a 980°C, estamos por 30°C por encima del punto de fusión de la aleación Cu-Zn y el proceso se desarrolla en fase líquida lográndose la unión con resistencia suficiente para ser analizadas las secciones transversales de los ensambles unidos.

El efecto del tiempo de la unión en las muestras unidas a 980°C se observa claramente en la Figura 4.20 donde se presentan imágenes tratadas a 5, 15 y 25 minutos. En todos los casos se observa una unión producida por difusión de los componentes de Cu-Zn, Nb y Al₂O₃ en forma homogénea. Un punto interesante se observa al tratar las muestras a 15 y 25 minutos comparadas con las de 5 minutos. Al incrementar el tiempo se observa la formación de precipitados en la línea cercana al cerámico, Al₂O₃, de forma circular y los cuales no aparecen en tiempo de 5 minutos y se incrementan en cantidad al pasar de 15 a 25 minutos. Sin embargo conservan su forma y tamaño, pero no la cantidad. Esto pudo ser observado al obtener las imágenes por electrones retro-dispersados en el microscopio electrónico de barrido.

El análisis químico permitió corroborar la composición atómica de las fases en la zona de unión. Así, se realizaron mapeos o distribución atómica cualitativas resaltando las concentraciones de los átomos en las distintas zonas y el perfil de análisis en línea la composición cualitativa de los elementos, corroborando la formación de precipitados de Nb.

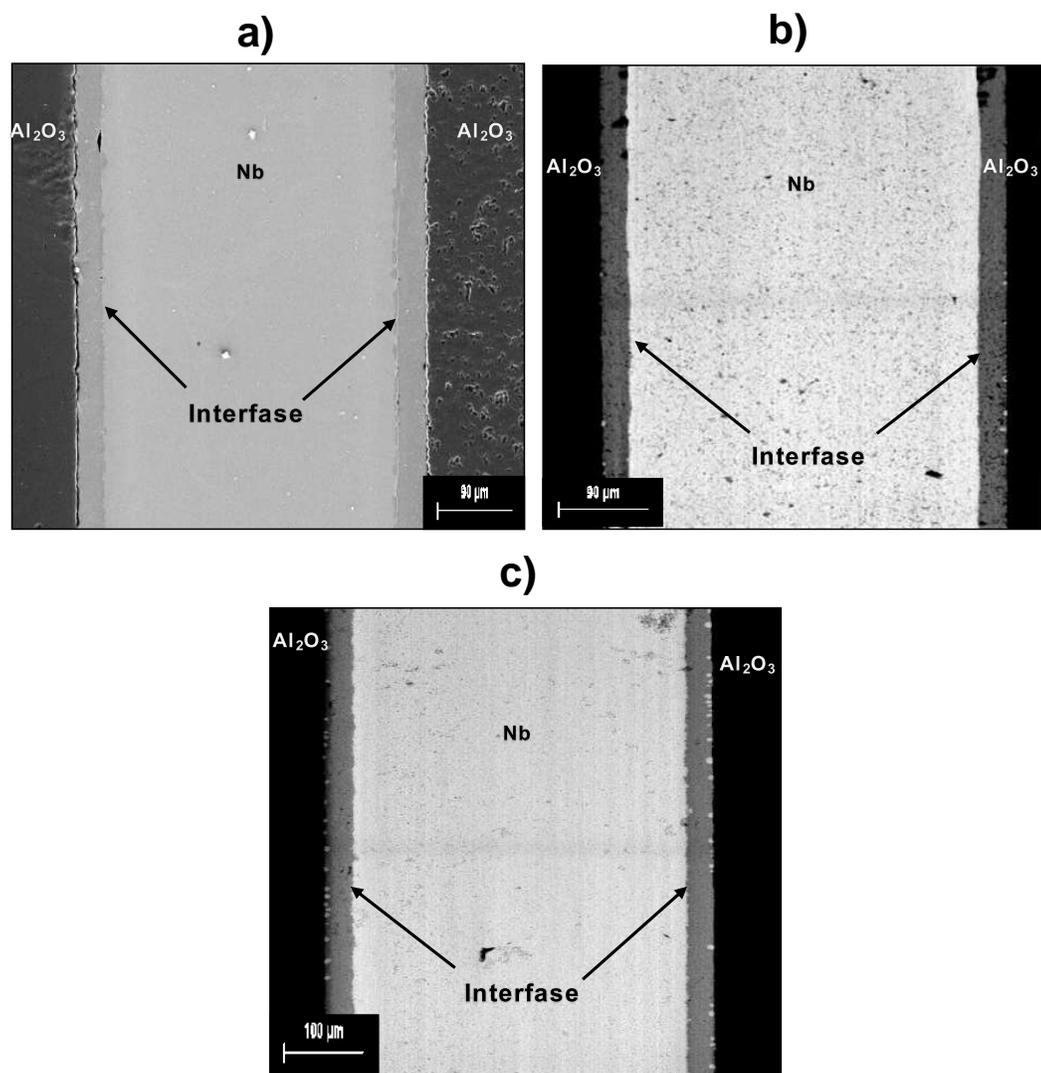


Figura 4.20. Sección transversal de los ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Zn}/\text{Nb}/\text{Cu-Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ unidos a 980°C en Ar por a) 5 minutos (electrones secundarios), b) 15 minutos (electrones retro-dispersados) y c) 25 minutos (electrones retro-dispersados)

CAPÍTULO V:

CONCLUSIONES

Al desarrollar el presente proyecto de investigación y análisis de resultados en función de los diferentes parámetros experimentales estudiados, podemos resaltar las siguientes conclusiones:

- Es posible producir pastillas de alúmina con una elevada densificación a $1550^{\circ}C$ en aire por un tiempo de 120 minutos.
- Es posible producir la unión de la Al_2O_3 a Nb empleando Cu-Zn como elemento de unión a las temperaturas de 920 , 950 y $980^{\circ}C$, y diferentes tiempos de unión.
- Las uniones de $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al_2O_3$ unidas a $920^{\circ}C$ presentaron una unión débil y las muestras se separaron al prepararlas para su análisis, e incluso a 5 minutos la muestra se separó al removerla del horno.
- Las uniones de $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al_2O_3$ unidas a $950^{\circ}C$ se separaron en su interfase de unión cuando se cortaron y pulieron, sin embargo permanecieron unidas.
- Las uniones de $Al_2O_3/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/Al_2O_3$ unidas a $980^{\circ}C$ presentaron una buena unión entre los materiales que se produce por la formación de una zona de difusión e interacción entre los componentes, caracterizándose por su homogeneidad y ausencia de porosidades o grietas en la zona de unión.
- Se observa difusión de Nb a través de interfase precipitando en formas circulares cerca de la línea de unión con la alúmina.
- Al incrementar el tiempo de unión en las muestras unidas a $980^{\circ}C$, se incrementa la cantidad de precipitados de Nb a lo largo de la línea de unión cercana a la alúmina.
- Los estudios de distribución atómica, clarificaron la concentración de Nb en los precipitados de Nb y mostraron una ausencia de Cu y Zn en ellos, en forma cualitativa.
- Los estudios de análisis químicos, corroboraron la composición en forma cuantitativa de los componentes de la interfase, en particular de los precipitados de Nb.

RECOMENDACIONES

En la parte correspondiente a la sinterización:

- Después de realizarse las pastillas en verde, se deben colocar en el horno a alta temperatura para su sinterización, al colocarse en éste debe tenerse especial cuidado en poner las pastillas en bases de cerámico bañadas con nitruro de boro, para evitar de esta forma que la pastilla se quede pegada en la base de cerámico.
- Deben manejarse los materiales a unir con cuidado, evitando contacto con impurezas que se les pudieran adherir.

En la parte correspondiente a la unión se deben tener cuidados como:

- Las tapas del horno horizontal sellen bien cada entrada del tubo.
- El flujo de gas Argón sea correcto, checando posibles fugas.
- La programación del horno para el ciclo de unión debe checarsse de manera que cada una de las rampas sea la adecuada.
- La colocación del ensamble en la parte media del horno debe ser de la forma adecuada, sin permitir que el ensamble quede un poco girado.
- Registrar cada acontecimiento que se ocurra durante la unión.
- Tener un especial y gran cuidado al estar el horno encendido, ya que el tubo al estar a tan alta temperatura con el mínimo golpe puede quebrarse.

En la parte correspondiente a la preparación de las uniones:

- Después de ser lijadas y pulidas las uniones, ya montadas en resina, deben ser secadas totalmente para evitar que en la caracterización aparezcan manchas de agua o que esta pueda afectar a algún material, como los metales.
- Se deben limpiar con ultrasonido.

SUGERENCIAS PARA TRABAJO A FUTURO

Algunas de las sugerencias a futuro serían:

- Trabajar las uniones a $980^{\circ}C$ a tiempos prolongados, con el fin de observar si la aparición de los precipitados de Niobio se mantienen en las formas y tamaños observados.
- Realizar pruebas mecánicas con la finalidad de tener datos de resistencia sobre dichas uniones. Determinar la resistencia y otras propiedades que puedan determinar qué beneficios provocan los precipitados de Niobio al encontrarse en mayor o menor cantidad.
- Realizar ensamble de unión empleando un acero para aplicaciones médicas.
- Evaluar la unión y caracterización de ensambles $Al_2O_3/Nb/$ Acero
- Estudiar el efecto que tienen otras aleaciones metálicas que pueden usarse como medio de unión, reemplazando al Cu-Zn. Por ejemplo, Cu-Zn-Ag.
- Estudiar el efecto de metalizados (Ag) en la superficie del cerámico antes de la unión.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. S., William. Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. España : McGraw Hill, 2004, Vol. IV.
2. R., Nathan Katz. Applications of High Performance Ceramics in Heat Engine Desing. Watertown : SciVerse, 1985, Vol. 71, págs. 227-49.
3. Ginsberg H., Hutting W. & Strunk- Lichtenberg G. The influence of the Starting Material on the Crystalline Forms Arising in the Thermal Decompositions & Conversion of Aluminum Hydroxides. Thermochemica Acta, Vol. 293, págs. 33-46.
4. Edwards J.D., Frary F.C. & Jeffries Z. The Aluminum Industry- Aluminum & Its Production. New York : McGraw Hill Book Co., Inc., 1930.
5. Gitzen, Walter H. Alumina as a Ceramic Material. Ohio : The American Ceramic Society, 1970.
6. H.P., Rooksby. X-Ray Identifications & Crystal Structure Of Clay Minerals. Londres : G.W. Brindley, 1959.
7. Rooksby, H.P. The preparation of Crystalline Delta Alumina. Journal of Applied Chemistry, 1958, Vol. 8, págs. 44-9.
8. Rooksby H.P., Rooymans C.J.M. Formation & Structure of Delta Alumina. Clay Minerals Bull, 1961, Vol. 4, págs. 234-8.
9. Rankin G.A., Merwin H.E. Ternary System CaO- Al₂O₃-MgO. J. Am. Chem. Soc., 1916, Vol. 38, págs. 568-88.
10. Ridway R.R., Klein A.A., & O'Leary W.J. Preparation & Properties of S- Called Beta-Alumina. Electrochem Soc. Preprint, 1936, Vol. 16, págs. 70-9.

11. F., Haber. The Hydroxides of aluminum & Trivalent Iron. 1925, Vol. 13, págs. 1007-1012.
12. P.A.Jr., Foster. Nature of Alumina in Quenched Cryolite- Alumina Melts.. 11, J. Electrochem Soc., 1959, Vol. 106, págs. 971-5.
13. Stumpf H.C., Russell A.S., Newsome J.M. & Tucker C.M. Thermal Transformations of Aluminas & Alumina Hydrates. J. of Applied Chemistry, 1950, Vol. 42, págs. 1398-1403.
14. Tertian R., Papeé D. Thermal & Hydrothermal Transformations of Alumina. J. Chem. Phys., 1958, Vol. 55, págs. 341-53.
15. Gorbunova O.E., & Vaganova L.I. X-Ray Investigations of the Transformations of Y-Aluminum Oxide into α -Aluminum Oxide. Khim. Referat. Zhur., 1939, Vol. 2, págs. 31-2.
16. Arakelyan O.I., Chistyakova A.A. Synthetic Boehmite, H Phase Compositions of Products Obtained in Firing Boehmite. Zh. Prikl Khim., 1962, Vol. 35, págs. 1653-6.
17. Gray T.J., Detwiler D.P., Rase D.E., Lawrence W.G., West R.E., Jennings T.J. Defect Solid State. N.Y. : Interscience Publishers Inc., 1951, pág. 511.
18. Chang, Raymond. Quimica. México, D.F. : McGraw-Hill, 2002.
19. Chiang, Yet-Ming. Physical Ceramics: Principles For Ceramics Science and Engineering. John Wiley, 1996.
20. Randall M. German, "Sintering Theory and Practice". The Pennsylvania State University. University Park, Pennsylvania. A Wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons, INC. pág. 8.
21. Randall M. German, "Sintering Theory and Practice". The Pennsylvania State University. University Park, Pennsylvania. A Wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons, INC. pág. 10.

22. Randall M. German, "Sintering Theory and Practice". The Pennsylvania State University. University Park, Pennsylvania. A Wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons, INC. pág. 70.
23. Randall M. German, "Sintering Theory and Practice". The Pennsylvania State University. University Park, Pennsylvania. A Wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons, INC. págs.11-13.
24. Randall M. German, "Sintering Theory and Practice". The Pennsylvania State University. University Park, Pennsylvania. A Wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons, INC. pág. 79.
25. Randall M. German, "Sintering Theory and Practice". The Pennsylvania State University. University Park, Pennsylvania. A Wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons, INC. pág. 96.
26. La Enciclopedia Libre Universal en Español
27. SoloCiencia.com (El Portal de Ciencia y Tecnología en Español).
28. Henry Santamaria. Materiales Metálicos de uso en la Ingeniería.
29. Emsley. Nature's Building Blocks: A-Z Guide to the Elements. USA : Universidad de Oxford, 2001
30. Greenwood, N.N., Earnshaw, A. Chemistry of the Elements. U.K. : Butterworth Heinemann, 1997
31. Phase diagrams of Binary Copper Alloys. Modified from Hansen. Pág.487
32. J. A. Fermie, A.J. Sturgeon. Joining Ceramics Materials. Cambridge : TWI Abington, 1997.
33. J. A. Fermie, A.J. Sturgeon. Joining Ceramics Materials. Cambridge : TWI Abington, 1997.

34. Akselsen, O.M. Diffusion Bonding of Ceramics. J. Mater Sci., 1992, Vol. 27, págs. 569-79.
35. Ruiz, J.L. Tesis Doctoral: Diffusion Bonding of Silicon Nitride to Titanium. Montreal, Canada : Tesis Doctoral, Department of Mining and Metallurgical Engineering, McGill University, 2000.
36. Rodriguez Rius, Daniel. Tesis Doctoral: Obtención de capas de nitruro mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Catalunya : Universidad Politécnica de Catalunya, 2000.
37. Ruiz, J.L. Notas del Curso Métodos Avanzados de Unión de Materiales. Maestría en Metalurgia y Ciencias de Los Materiales, Agosto 2010. pág.11.
38. Rhee, S.K. Wetting of Ceramics by Liquid Metals. J. Am. Ceram. Soc., 1971, Vol. 54, págs. 332-34.
39. Ruiz, J.L. Notas del Curso Métodos Avanzados de Unión de Materiales. Maestría en Metalurgia y Ciencias de Los Materiales, Agosto 2010. pág.13.