



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA
Y MATERIALES**

TESIS

**Producción de Al_2O_3 para la fabricación de
compuestos con refuerzo de SiC y su aplicación en
uniones disímiles con Ti por soldadura fuerte**

Que para obtener el grado de:

**Doctor en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los
Materiales**

Presenta:

M.C. Quetzalmaflor Miranda Hernández

Director de Tesis:

Dr. José Lemus Ruiz

Codirector de Tesis:

Dr. Antonio Contreras Cuevas

Morelia Michoacán, marzo de 2025.

Tabla de contenido

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABLAS	x
NOMENCLATURA	xi
RESUMEN.....	xii
ABSTRACT	xiv
Capítulo 1 Introducción.....	1
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivo.....	4
1.2.1 Objetivo general	4
1.2.2 Objetivos específicos	4
1.3 Justificación.....	4
1.4 Hipótesis.....	5
Capítulo 2 Sinterización de óxido de aluminio y CMC.....	6
2.1 Materiales cerámicos avanzados	6
2.1.1 Producción de óxido de aluminio	8
2.1.2 Técnica Sol-Gel.....	9
2.2 Sinterización	10
2.2.1 Etapas de la sinterización.....	12
2.2.2 Sinterización asistida por corriente eléctrica pulsada (PECS)	14
Capítulo 3 Uniones disímiles de Al₂O₃/Metal	18
3.1 Introducción	18
3.2 Técnicas de unión metal/cerámico.....	19
3.2.1 Soldadura fuerte (brazing)	21
3.2.2 Parámetros del proceso de unión por soldadura fuerte	23
3.2.3 Defectos en uniones metal-cerámico	24
3.3 Mojabilidad	25
3.3.1 Mojado no reactivo, disolutivo y reactivo.....	28
3.3.2 Elementos activos para metales de aporte	31
3.3.3 Mojado sobre sustrato de Al ₂ O ₃	32
3.4 Interfases en sistemas metal-cerámico.....	37

3.3 Antecedentes de soldadura en Al_2O_3 , Ti y aporte MBF-15.....	40
3.4 Materiales precursores	43
3.4.1 Alúmina.....	43
3.4.2 Carburo de silicio	44
3.4.3 Titanio	45
3.4.4 Material de aporte amorfo base níquel.....	46
Capítulo 4 Desarrollo experimental.....	48
4.1 Introducción	48
4.1 Síntesis de pseudoboehmita y transformación a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	49
4.2 Fabricación de compactos de Al_2O_3 y compuestos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$	51
4.2.1 Mezclado de polvos	51
4.2.2 Sinterización por la técnica convencional.....	52
4.2.3 Sinterización de los polvos por PECS	53
4.3 Producción de uniones mediante soldadura fuerte.....	55
4.3.1 Preparación superficial antes del proceso de unión.....	56
4.3.2 Proceso de unión	56
4.4 Técnicas de caracterización	59
4.4.1 Infrarrojo.....	59
4.4.2 Distribución de tamaño de partícula.....	59
4.4.3 Densidad.....	60
4.4.4 Difracción de rayos X (DRX)	60
4.4.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	61
4.4.6 Microdureza Vickers (HV).....	61
Capítulo 5 Producción de materiales compuestos.....	63
5.1 Caracterización de polvos de Pseudoboehmita y Al_2O_3	63
5.2 Sinterización de óxido de aluminio y materiales compuestos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$	71
5.2.1 Sinterización convencional.....	73
5.2.1.1 Compactación de polvos cerámicos.....	73
5.2.1.2 Sinterización en atmósfera inerte (Ar)	76
5.2.1.3 Sinterización en atmósfera de aire	84
5.2.2 Sinterización no convencional por PECS	89

5.3 Pruebas de dureza a compactos sinterizados	97
Capítulo 6 Producción de uniones.....	103
6.1 Caracterización de los materiales precursores.....	103
6.2 Resultados generales de las uniones	107
6.3 Caracterización de uniones metal/metal: Ti/Ti.....	112
6.3.1 Análisis de MBF-15 sobre sustrato de titanio.....	113
6.3.2 Interfase de las uniones Ti/Ti.....	115
6.4 Caracterización de uniones disímiles cerámico/metal: Al ₂ O ₃ /Ti.....	120
6.4.1 Uniones fallidas a 900°C	120
6.4.2 Análisis por DRX a las uniones Al ₂ O ₃ /Ti.....	122
6.4.3 Interfases de las uniones Al ₂ O ₃ /MBF-15/Ti formadas durante 1 minuto	129
6.4.4 Interfases de las uniones Al ₂ O ₃ /MBF-15/Ti formadas durante 10 minutos	139
6.5 Caracterización de uniones disímiles compuesto/metal	144
6.5.1 Uniones 5SiC/MBF-15/Ti producidas en atmósfera de argón	144
6.5.2 Uniones 5SiC/MBF-15/Ti producidas en atmósfera de vacío	151
6.5.3 Uniones 15SiC/MBF-15/Ti producidas en atmósfera de argón	160
6.5.4 Uniones 15SiC/MBF-15/Ti en atmósfera de vacío	168
6.5 Pruebas de dureza a ensambles unidos.....	173
Capítulo 7 Conclusiones	179
Recomendaciones y trabajo a futuro.....	181
Referencias.....	183
Anexo A.....	194
Anexo B.....	197
Anexo C.....	198
PRODUCCIÓN CIENTÍFICA	199

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Transformaciones de fase del hidróxido de aluminio [17, 31–35].	8
Figura 2.2 Clasificación de los procesos de sinterización [50, 51].	10
Figura 2.3 Mecanismos de transporte de masa en la sinterización [39, 54, 55].	13
Figura 2.4 Representación de las etapas del proceso de sinterización.	14
Figura 2.5 Configuración del sistema básico del equipo PECS/SPS [63, 68].	16
Figura 3.1 Métodos de unión según el estándar AWS A3.0M/A3.0:2010. [74]	19
Figura 3.2 Procesos de unión para sistemas metal-cerámico [9, 76, 77].	20
Figura.3.3. Esquema de varios defectos que pueden presentarse en uniones metal-cerámico [9, 78, 83, 84].	25
Figura 3.4 Esquema de la relación entre ángulo de contacto y la tensión superficial. Cuando $\theta > 90^\circ\text{C}$ el mojado no es suficiente, mientras que $\theta < 90^\circ\text{C}$ el mojado es suficiente [9, 12, 15, 77, 82].	27
Figura 3.5 Configuración del equilibrio en presencia de la disolución del sólido. [87]	29
Figura 3.6 Representación esquemática del modelo RPC [85, 86].	30
Figura 3.7. Gráfico de ángulos de contacto sobre sustrato de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en atmósfera inerte (vacío, He, H_2 y Ar). a) Ángulo de mojado de diferentes metales líquidos puros sobre alúmina; b) ángulo de mojado de metales líquidos base Ni sobre alúmina. ^g Kurkjian C.R. (1954) [96]; ^a Champion A. (1973) [97]; ^d Naidich Y.V. (1974) [95]; ^k Kritsalis P. (1992) [98]; ^b Howe J.M. (1993) [94]; ^m Merlin V. (1995) [99]; ^x Zhou X.B. (1995) [101]; ^o Silvain J.F. (1998) [100].	34
Figura 3.8 Grafico de ángulo de contacto según el efecto de los elementos activos en Ni. a) Contenido de Ti (%at.) en Ni evaluado a 1475°C y 1500°C; b) contenido de Cr (%at.) en Ni evaluado a 1470°C y 1475°C; c) contenido de Al (%at) en Ni evaluado a 1397°C, 1478°C y 1550°C. ^g Kurkjian C.R. (1954) [96]; ^a Champion A. (1973) [97]; ^d Naidich Y.V. (1974) [95]; ^k Kritsalis P. (1992) [98]; ^m Merlin V. (1995) [99]; ^o Silvain J.F. (1998) [100].	36
Figura 3.9 Gráfico de ángulo de contacto de diferentes metales líquidos sobre sustrato de SiC evaluados en atmósfera de vacío. ^a Champion A. (1973) [97]; ^b Howe J.M. (1993) [94]; ^e Passerone A. (2004) [92].	37
Figura 3.10. Esquema de la disposición atómica en las interfases sólido/sólido [88].	38
Figura 3.11 Morfologías interfaciales cuando se une metal y cerámico [103].	39
Figura 4.1 Diagrama general del desarrollo experimental.	48
Figura 4.2. Diagrama del proceso de síntesis de pseudoboehmita.	50
Figura 4.3. Rampa de calcinación de polvos de pseudoboehmita.	50
Figura 4.4. a) Modelo de evaporador rotativo y b) de molino de bolas para mezclado de polvos; c) imágenes obtenidas de MEB de la mezcla de polvos en rotavapor de Al_2O_3 con 5% en peso de SiC.	52

Figura 4.5 Ciclos de sinterización en horno Linseis L75 utilizando una atmósfera protectora de argón y en horno Thermo scientific realizado en aire.	53
Figura 4.6. Ciclo de sinterización programado para los equipos Labox-210 y Labox-1550.....	54
Figura 4.7. Montaje tipo sándwich empleado para la unión de los materiales.....	56
Figura 4.8 Esquema de los hornos utilizados para la unión por soldadura fuerte, a) horno horizontal utilizando atmósfera de argón y, b) horno vertical utilizando atmósfera de vacío.....	57
Figura 4.9 Ciclo de calentamiento programado para la unión por soldadura fuerte en atmósfera de argón y vacío.	58
Figura 5.1 Espectros IR de los materiales precursores para la producción de pseudoboehmita.	63
Figura 5.2 Espectros IR de lotes preliminares de pseudoboehmita 1PB y 2PB secados a 100°C.	64
Figura 5.3 Patrón de DRX de los polvos del lote 2PB antes y después de la calcinación a 1200°C.	66
Figura 5.4. Patrón de DRX de los polvos del lote 1PB antes y después de la calcinación a 1000°C y 1200°C	67
Figura 5.5 Distribución del tamaño de partícula de la muestra PB y α -Al ₂ O ₃	68
Figura 5.6 Imágenes de MEB del proceso de producción de α -Al ₂ O ₃ , a) y a') muestra de Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O; b) y b') polvo triturado de PB antes del tratamiento térmico; c) y c') polvo de PB calcinado a 1000°C; d) y d') polvo de PB calcinado a 1200°C para su transformación de Al ₂ O ₃	69
Figura 5.7 Patrón de DRX de los polvos comerciales de SiC.	71
Figura 5.8 Polvo comercial de SiC, a) análisis de la distribución del tamaño de partícula y, b) análisis de imagen por MEB.....	72
Figura 5.9. Patrón de DRX de mezclas Al ₂ O ₃ con 5% y 15% en peso de refuerzo de SiC.....	73
Figura 5.10 Curvas de compactación de los polvos de a) Al ₂ O ₃ y, b) Al ₂ O ₃ con 5% en peso de SiC.....	75
Figura 5.11 Curva de deformación y temperatura en función del tiempo de sinterización de la muestra CS-Al ₂ O ₃	76
Figura 5.12. Desarrollo de la densificación durante el proceso de sinterizado de la muestra CS-Al ₂ O ₃	77
Figura 5.13 Curva de deformación y temperatura en función del tiempo de sinterización de las muestras CS-5SiC y CS-5SiC _{oxi}	78
Figura 5.14 Desarrollo de la densificación durante el proceso de sinterizado de las muestras CS-5SiC y CS-5SiC _{oxi}	79
Figura 5.15 Imágenes de MEB del compacto CS-Al ₂ O ₃ sinterizado a 1500°C/2h en atmósfera de argón, a) 1000x y, b) acercamiento a 10000x.	80
Figura 5.16 Imágenes de mapeo elemental realizado en MEB de la muestra CS-5SiC sinterizado a 1500°C/2h en atmósfera de argón.	81

Figura 5.17 Imágenes de mapeo elemental realizado en MEB de la muestra CS-5SiC _{oxi} sinterizado a 1500°C/2h en atmósfera de argón.	82
Figura 5.18 Análisis puntual del compuesto CS-5SiC _{oxi} , a) parte superior y, b) parte central.	83
Figura 5.19 Imágenes de MEB del compacto CS-Al ₂ O ₃ sinterizado a 1600°C/2h en atmósfera de aire, a) 1000x y b) acercamiento a 5000x de la superficie de fractura.	85
Figura 5.20 Imágenes de MEB del compacto CS-5SiC _{oxi} sinterizado a 1600°C/2h en atmósfera de aire, a) 1000x y b) acercamiento a 5000x.	86
Figura 5.21 Imágenes de mapeo elemental realizado en MEB de la muestra CS-5SiC _{oxi} sinterizado a 1600°C/2h en atmósfera de aire.	87
Figura 5.22 Imágenes de MEB del compacto CS-5SiC sinterizado a 1600°C/2h en atmósfera de aire, a) 1000x y b) acercamiento a 5000x.	88
Figura 5.23 Patrón de DRX de compactos sinterizados por la ruta convencional de CS-Al ₂ O ₃ y CS-5SiC.	89
Figura 5.24 Proceso de sinterizado en PECS de las muestras: a) PECS-Al ₂ O ₃ , b) PECS-5SiC y c) PECS-15SiC.	90
Figura 5.25 Imágenes obtenidas de MEB de la superficie de fractura de los compactos sinterizados a 1600°C por PECS según el equipo de utilizado. a) y b) muestra PECS-Al ₂ O ₃ , c) y d) PECS-5SiC, e) y f) muestra PECS-15SiC.	92
Figura 5.26 Imágenes de mapeo elemental realizado en MEB de las muestras sinterizadas en PECS en los equipos Labox-210 y Labox-1550.	94
Figura 5.27 Imágenes de mapeo elemental realizado en MEB de la muestra PECS-5SiC.	95
Figura 5.28 Patrón de DRX de compactos sinterizados por la ruta no convencional, muestras PECS-Al ₂ O ₃ , PECS-5SiC y PECS-15SiC.	96
Figura 5.29 Pruebas de microdureza a los compactos producidos por la ruta de: a)-b) sinterización convencional, y c)- d) -e) sinterización no convencional.	98
Figura 5.30 Gráficas de los resultados de la prueba de dureza a los producidos por la ruta de sinterización convencional, inciso a) y b), y por sinterización no convencional, inciso c) y d).	100
Figura 6.1 a) Tabla de análisis cuantitativo de los elementos químicos contenidos en el titanio, b) patrón de DRX de titanio e imagen por microscopia óptica de titanio atacado con kroll's reagent.	103
Figura 6.2 Imágenes de la microestructura del titanio a) a través de microscopia óptica y, a') por MEB. Imágenes de mapeo elemental realizado en MEB: b) Ti a temperatura ambiente, y b) Ti sometido a un tratamiento térmico a 1135°C.	104
Figura 6.3 a) Tabla de análisis cuantitativo de los elementos químicos contenidos en MBF-15, b) patrón de DRX e imagen transversal por microscopia óptica de MBF-15.	105

Figura 6.4 Imágenes por mapeo elemental realizado en MEB: a) MBF-15 a temperatura ambiente, y b) corte transversal de MBF-15 sometido a un tratamiento térmico a 1135°C.	106
Figura 6.5 Imágenes del ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15/Ti}$ unida a 1135°C en atmósfera de a) argón y b) vacío.	109
Figura 6.6 Exhibición del deterioro de las interfases después del proceso de unión a través de microscopía óptica y SEM del sistema $\text{PECS-Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15/Ti}$ atacado con Kroll's reagent.	110
Figura 6.7 Corte transversal del sistema $\text{PECS-Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15/Ti}$ unido a 1200°C en vacío por a) microscopio óptico y b) MEB.	111
Figura 6.8 Análisis de la muestra MBF-15 sobre sustrato de titanio calentado hasta 1135°C. a) Corte transversal, b) análisis puntual, c) mapeo elemental.	114
Figura 6.9 Patrón de DRX e imagen transversal por MEB del sistema Ti/MBF-15/Ti unido durante 1 y 10 minutos a 1135°C.	115
Figura 6.10 Imágenes por mapeo elemental realizado en MEB de las uniones Ti/MBF-15/Ti : a) unión realizada a 1135°C/1 minuto, y b) unión realizada a 1135°C/10 min.	116
Figura 6.11 Análisis puntual de MEB del ensamble Ti/MBF-15/Ti , a) unión a 1 minuto y, b) unión a 10 minutos.	118
Figura 6.12 Análisis por escaneo lineal de Ti/MBF-15/Ti , a) unión a 1 minuto y, b) unión a 10 minutos.	119
Figura 6.13 Patrón de DRX fotografía de las piezas del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15/Ti}$ procesados a 900°C.	121
Figura 6.14 Patrón de DRX e imágenes del corte transversal por MEB y análisis de las superficies metal y cerámico del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15/Ti}$ unido en atmósfera de argón durante 1 y 10 minutos a 1135°C.	123
Figura 6.15 Imágenes de MEB de la superficie de alúmina después del proceso de unión a 1135°C/ 1 minuto. a) Imagen general y, mapeo elemental en la zona: b) centro y c) orilla.	124
Figura 6.16 Imágenes de microscopía óptica y MEB de la superficie de titanio después del proceso de unión a 1135°C/ 1 minuto. a) Imágenes generales y, mapeo elemental en la zona: b) centro y c) orilla.	126
Figura 6.17 Patrón de DRX e imágenes del corte transversal por MEB del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15/Ti}$ unido en vacío durante 1 y 10 minutos a 1135°C y 1200°C.	127
Figura 6.18 Imágenes de MEB de las uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15/Ti}$ realizadas a 1135°C/1 minuto. Unión en: a) atmósfera de argón y, b) vacío. Mapeo elemental realizada en: c) argón y d) vacío.	130
Figura 6.19 Análisis puntual de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15/Ti}$ producido a 1135°C/1 min en atmósfera de argón. .	132
Figura 6.20 Imágenes de MEB de la unión $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15/Ti}$ realizada a 1135°C/1 minuto en atmósfera de argón. a) Vista general, b) zona interfase a 500x y, c) zona afectada por la difusión a 500x.	134

Figura 6.21 Imágenes por mapeo elemental realizado en MEB de la unión $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15/Ti}$ producido a $1135^\circ\text{C}/1$ min en atmósfera de argón: a) 100x, b) 500x, c) 500x y, c') 2000x.	135
Figura 6.22 Imágenes de MEB de la unión $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15/Ti}$ realizadas a $1200^\circ\text{C}/1$ minuto en vacío. a) Sin revelado químico y, b) ataque químico con kroll's reagent.	136
Figura 6.23 Imágenes de mapeo elemental realizado en MEB de la unión $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15/Ti}$ producido a $1200^\circ\text{C}/1$ min en vacío: a) 100x, b) 1000x y, c) 3000x.	137
Figura 6.24 Análisis por escaneo lineal de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15/Ti}$ producida en vacío. a) $1135^\circ\text{C}/1$ minuto, b) $1200^\circ\text{C}/1$ minuto y b') acercamiento a la unión $1200^\circ\text{C}/1$ minuto.	139
Figura 6.25 Imágenes de MEB de la unión $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15/Ti}$ realizadas a $1135^\circ\text{C}/10$ minutos en atmósfera de argón. a) Vista general, b) análisis puntual y, c) mapeo elemental.	140
Figura 6.26 Imágenes de MEB de la unión $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15/Ti}$ realizadas a $1135^\circ\text{C}/10$ minutos en vacío. a) Vista general y, b) mapeo elemental.	142
Figura 6.27 Patrón de DRX e imágenes del corte transversal por MEB del sistema $5\text{SiC}/\text{MBF-15/Ti}$ unido en atmósfera de argón durante 1 y 10 minutos a 1135°C	145
Figura 6.28 Imágenes de MEB de la unión $5\text{SiC}/\text{MBF-15/Ti}$ realizadas a $1135^\circ\text{C}/1$ minuto en atmósfera de argón. a) Vista general, b) análisis puntual y, c) mapeo elemental.	146
Figura 6.29 Imágenes de MEB de la unión $5\text{SiC}/\text{MBF-15/Ti}$ realizadas a $1135^\circ\text{C}/10$ minutos en atmósfera de argón. a) Vista general, análisis puntual en b) la zona de fusión y c) la zona afectada por la difusión.	149
Figura 6.30 Imágenes por mapeo elemental realizado en MEB de la unión $5\text{SiC}/\text{MBF-15/Ti}$ producido a $1135^\circ\text{C}/10$ minutos en atmósfera de argón: a) 200x, b) 1000x en zona de fusión y c) 1000x en la zona afectada por la difusión.	151
Figura 6.31 Patrón de DRX e imágenes del corte transversal por MEB del sistema $5\text{SiC}/\text{MBF-15/Ti}$ unido en vacío durante 1 y 10 minutos a 1135°C y 1200°C	152
Figura 6.32 Imágenes de MEB de la unión $5\text{SiC}/\text{MBF-15/Ti}$ producida a $1135^\circ\text{C}/1$ minuto en vacío. Unión a: a) 1 minuto y b) 10 minutos. Mapeo elemental: c) 1 minuto y d) 10 minutos.	154
Figura 6.33 Imágenes de MEB de la unión $5\text{SiC}/\text{MBF-15/Ti}$ realizadas a $1200^\circ\text{C}/1$ minuto en atmósfera de argón. a) Vista general y b) mapeo elemental a 100 x, c) acercamiento a 1000x.	157
Figura 6.34 Análisis por escaneo lineal de $5\text{SiC}/\text{MBF-15/Ti}$ producida en vacío. a) $1135^\circ\text{C}/1$ minuto y b) $1200^\circ\text{C}/1$ minuto.	159
Figura 6.35 Patrón de DRX e imágenes del corte transversal por MEB y superficie del compuesto del sistema $15\text{SiC}/\text{MBF-15/Ti}$ unido en atmósfera de argón durante 1 y 10 minutos a 1135°C	160
Figura 6.36 Imágenes por mapeo elemental realizado en MEB de la unión $15\text{SiC}/\text{MBF-15/Ti}$ producido a 1135°C en atmósfera de argón: a) 1 minuto y, b) 10 minutos de tiempo de unión.	161

Figura 6.37 Imágenes de MEB de la unión 15SiC/MBF-15/Ti realizada a 1135°C/1 minuto en atmósfera de argón. a) Análisis puntual y, b) mapeo elemental.	162
Figura 6.38 Imágenes de MEB de la unión 15SiC/MBF-15/Ti realizada a 1135°C/10 minutos en atmósfera de argón. a) Análisis puntual y, b) mapeo elemental.	165
Figura 6.39 Patrón de DRX e imágenes del corte transversal por MEB del sistema 15SiC/MBF-15/Ti unido en atmósfera de vacío durante 1 y 10 minutos a 1135°C y 1200°C.	169
Figura 6.40 Imágenes de MEB de la unión 15SiC/MBF-15/Ti realizadas a 1135°C en vacío. Unión a: a) 1 minuto y b) 10 minutos. Mapeo elemental: c) 1 minuto y d) 10 minutos.	170
Figura 6.41 Imágenes de MEB de la unión 15SiC/MBF-15/Ti realizada a 1200°C/1 minuto en vacío. a) Vista general, b) análisis lineal y, c) mapeo elemental.	172
Figura 6.42 Prueba de micro-dureza Vickers a ensamble fabricados a 1135°C por 10 minutos en atmósfera de argón. a) Ensamble Ti/MBF-15/Ti y b) ensamble 15/SiC/Ti.	173
Figura 6.43 Gráficas de micro-dureza Vickers de ensambles fabricados a 1135°C bajo atmósfera de argón. a) Ti/MBF-15/Ti, b) Al ₂ O ₃ /MBF-15/Ti, c) 5SiC/MBF-15/Ti y c) 15SiC/MBF-15/Ti.	175
Figura 6.44 Gráficas de micro-dureza Vickers de ensambles fabricados bajo atmósfera de vacío durante 1 minuto de tiempo de permanencia. a) Al ₂ O ₃ /MBF-15/Ti, c) 5SiC/MBF-15/Ti y c) 15SiC/MBF-15/Ti. .	177

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1 Comparación de procesos de unión empleando metales unidos a cerámicos avanzados. [79]...	21
Tabla 3.2 Facilidad de unión de varios materiales base por el proceso de soldadura fuerte [81].....	22
Tabla 3.3 Clasificación de los procesos de soldadura fuerte según el método de calentamiento [12].	23
Tabla 3.4 Elementos activos y rellenos usados en soldadura fuerte [15, 91, 93].	31
Tabla 3.5 Tensión superficial de diferentes metales líquidos sobre sustrato de Al_2O_3 en vacío.	33
Tabla 4.1 Parámetros de sinterización por PECS.	54
Tabla 4.2. Materiales de partida y dimensiones.	55
Tabla 5.1 Análisis puntual correspondiente a las muestras de sulfato de aluminio, pseudoboehmita, Al_2O_3 obtenida después de la calcinación a 1000°C y 1200°C que se muestran en la figura 5.6.	70
Tabla 5.2 Análisis puntual correspondiente a la muestra CS-5SiC _{oxi} de la figura 5.18.	84
Tabla 5.3 Análisis puntual correspondiente a la muestra PECS-5SiC de la figura 5.27.	96
Tabla 5.4 Dureza de Al_2O_3 y SiC en función de la densidad relativa alcanzada.	102
Tabla 6.1 Resultados de los experimentos de unión por soldadura fuerte.	108
Tabla 6.2 Coeficientes de expansión térmica de los materiales precursores.	112
Tabla 6.3 Análisis semicuantitativo de los elementos químicos correspondiente a la figura 6.8.	114
Tabla 6.4 Tabla de análisis semicuantitativo de los elementos químicos contenidos en Ti/MBF-15/Ti: a) unión a 1 minuto y, b) unión a 10 minutos.	118
Tabla 6.5 Análisis semicuantitativo de los elementos químicos correspondiente a la figura 6.19.	132
Tabla 6.6 Análisis semicuantitativo de los elementos químicos correspondiente a la figura 6.25b.	141
Tabla 6.7 Análisis semicuantitativo de los elementos químicos correspondiente a la figura 6.28.	148
Tabla 6.8 Análisis semicuantitativo de los elementos químicos correspondiente a la figura 6.29.	149
Tabla 6.9 Análisis semicuantitativo de los elementos químicos correspondiente a la figura 6.37.	163
Tabla 6.10 Análisis cuantitativo de los elementos químicos correspondiente a la figura 6.38.	167
Tabla A.7.1 Resultados para diferente volumen de agua destilada necesario para preparar una solución de 0.5M con $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	195
Tabla A.7.2 Resultados de los volúmenes de reactivos necesarios para llevar a cabo la síntesis de pseudoboehmita.	196
Tabla A.7.3. Cálculos de masas según la fracción de refuerzo.	197
Tabla A.7.4. Resultados prueba de densidad por el método de Arquímedes.	198

NOMENCLATURA

Al_2O_3	Óxido de aluminio.
ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales.
BCC	Estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo.
CTE	Coeficiente de expansión térmica.
CV	Compacto en verde.
DRX	Difracción de rayos X.
EMPA	Microanálisis electrónico por EDS.
FCC	Estructura cristalina cúbica centrada en las caras.
g	Gramo.
GPa	Gigapascal.
HCP	Estructura cristalina hexagonal compacta.
HV	Microdureza Vickers.
IR	Espectroscopía infrarroja
kg	Kilogramo.
MBF-15	Lámina de aporte comercial $\text{Ni}_{76.5}\text{Cr}_{13}\text{Fe}_{4.2}\text{Si}_{4.5}$
MEB	Microscopio electrónico de barrido.
MROT	Mezclas a través de rotavaporación.
PB	Pseudoboehmita.
PECS	Sinterización asistida por corriente pulsada.
SiC	Carburo de silicio.
Ti	Titanio.
TiC	Carburo de titanio.
W_{ad}	Trabajo de adhesión.
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Óxido de aluminio fase alfa.
$\alpha\text{-Ti}$	Titanio fase alfa.
$\beta\text{-Ti}$	Titanio fase beta.
θ	Ángulo de contacto.
γ_{lv}	Tensión superficial líquido-vapor.
γ_{sl}	Tensión superficial sólido-líquido.
γ_{sv}	Tensión superficial vapor-sólido.
μm	Micrómetro
ρ	Densidad

RESUMEN

Los materiales compuestos de matriz cerámica incrementan su importancia por sus aplicaciones de alta resistencia al desgaste, alta tenacidad a la fractura, resistencia al choque térmico, inercia química, etcétera. La unión por soldadura fuerte entre materiales compuestos y metales de alto punto de fusión son una buena alternativa para incrementar las aplicaciones de estos sistemas. El presente proyecto se partió de una sal de sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e hidróxido de amonio (NH_4OH) para la síntesis de pseudobohemita; posteriormente la pseudobohemita se tamizó y calcinó a 1200°C logrando la obtención de polvo de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, con distribución de partículas de 1-30 μm . Posteriormente, se llevó a cabo la producción de compactos monolíticos de Al_2O_3 y compuestos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ con 5 y 15% en peso de refuerzo de polvos de carburo de silicio ($\sim 20 \mu\text{m}$ diámetro), denominados 5SiC y 15SiC, respectivamente. La sinterización se llevó a cabo por dos rutas: sinterización convencional en horno horizontal y, sinterización no convencional, técnica de sinterización asistida por corriente pulsada (Pulsed electric current sintering, PECS). La dureza promedio en los compactos Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ obtenidos por PECS. estuvo en el rango de 1500-2000 HV y 1700-2000 HV, respectivamente, lo que corresponde a una densificación $>95\%$. Mientras que en los compactos Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ sinterizados por la ruta convencional obtuvieron una dureza de 1200-1600 HV y 300-100 HV, respectivamente; ya que solo alcanzaron una densificación del 87% en el monolito de Al_2O_3 y 67% en compuesto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$. Después, los compactos densos se emplearon como material base para fabricar uniones disímiles con titanio por la técnica de soldadura fuerte: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, 5SiC/Ti y 15SiC/Ti. Como metal de aporte se seleccionó una lámina base níquel llamada MBF-15. Además, se emplearon dos tipos de atmósfera de unión, gas inerte de argón y vacío. El diseño del dado de montaje para los ensambles varió en función de la atmósfera seleccionada. Las temperaturas de unión fueron 1135°C y 1200°C , a tiempos de 1 y 10 minutos de unión. Las muestras unidas se cortaron transversalmente, seguida de un desbaste, pulido y ataque químico con el reactivo Kroll's de la superficie a analizar. La interfase se caracterizó por la técnica de microscopía electrónica de barrido mediante análisis puntual, lineal y mapeo elemental. El análisis se complementó con difracción de rayos X y pruebas de dureza Vickers. Se observó una buena interacción química en las uniones que dieron lugar a la formación de intermetálicos metaestables a temperatura de 1135°C bajo atmósfera de argón. Cuando se incrementa el tiempo o la temperatura de unión la fase estable de TiNi es la dominante en los ensambles. Respecto a la unión empleando los compuestos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$, el carbono y silicio sobre la superficie de unión se diluye en el metal líquido, por lo que posiblemente se forma TiC que se dispersa en la frontera compuesto-interfase. A mayor contenido de SiC de refuerzo el daño interfacial en los ensambles incrementa por efecto de las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica. Además, en atmósfera de vacío se forman poros por el efecto de

Kirkendall. En general, la dureza en la zona metálica es mayor en uniones producidas en atmósfera de vacío. Las mejores uniones resultaron las producidas en atmósfera de argón a 1135

Palabras clave:

Sinterización, síntesis, sol-gel, compuesto, soldadura fuerte, uniones disímiles, interfase.

ABSTRACT

The importance of ceramic matrix composite materials is increasing due to their high wear resistance, high fracture toughness, thermal shock resistance, chemical inertness, and other properties. Brazing of composite materials with high melting point metals is a good alternative to increase the applications of these systems. This project started from aluminum sulphate salt ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) and ammonium hydroxide (NH_4OH) for the synthesis of pseudoboehmite; a powder of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ with a particle distribution of 1-30 μm was obtained by sieving and calcining the pseudoboehmite at 1200°C. Subsequently, the production of monolithic Al_2O_3 compacts and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ composites with 5 and 15% by weight of silicon carbide powder reinforcement ($\sim 20\ \mu\text{m}$ diameter), called 5SiC and 15SiC respectively, were produced. Two methods of sintering were utilized: conventional sintering in a horizontal furnace and unconventional sintering using pulsed electric current sintering (PECS) technique. PECS achieved a densification of >95% with an average hardness of 1500-2000 HV and 1700-2000 HV for Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ compacts, respectively. The Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ compacts sintering by the conventional method achieved hardnesses of 1200–1600 HV and 300–100 HV, respectively; the density of Al_2O_3 monolith was 87%, while $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ composite density was 67%. The dense compacts were then used as base material to fabricate dissimilar joints with titanium by brazing technique: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, 5SiC/Ti and 15SiC/Ti. A nickel-base foil called MBF-15 was selected as the filler metal. In addition, two types of jointing atmospheres were used, argon inert gas and vacuum. The mounting die design for the assemblies varies with the chosen atmosphere. The temperatures for joining were 1135°C and 1200°C, and the joining times were 1 and 10 minutes. The joined samples were cut transversely, then roughed, polished, and etched with Kroll's reagent on the surface for analysis. The interface was mainly characterized by scanning electron microscopy using point and line analysis and elemental mapping. The analysis was complemented by X-ray diffraction and Vickers hardness tests. The joints had a favorable chemical interaction, resulting in the formation of metastable intermetallics at a temperature of 1135°C in an argon atmosphere. As bonding time or temperature increases, the stable TiNi phase takes over in the joints. When joining $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ composite, the liquid metal dissolves the carbon and silicon on the bonding surface, resulting in TiC forming and dispersing at the compound-interphase boundary. As the SiC reinforcement content increases, the interfacial damage in the joints worsens because of differences in thermal expansion coefficients. Also, pores are formed in a vacuum atmosphere because of the Kirkendall effect. In general, joints produced in a vacuum atmosphere have a harder metal zone than those made in argon.

Keywords:

Sintering, synthesis, sol-gel, composite, brazing, dissimilar joints, interface.

Capítulo 1 Introducción

1.1 Introducción

Los materiales cerámicos han sido conocidos hace siglos. Estos materiales han sido fabricados por la humanidad a partir de materias primas naturales, de ahí su nombre que proviene del griego “keramikos” que significa material quemado. Existen dos grupos de cerámicos, la cerámica tradicional se encuentran utensilios básicos a partir de arcillas, y la cerámica avanzada que se refiere a materiales con cerámicos de alto rendimiento, cerámica de alta tecnología, cerámica de ingeniería, cerámica fina y cerámica técnica; se distinguen en vista de que son fabricados por técnicas sofisticadas de laboratorio para obtener alta calidad y pureza en el material [1, 2].

Los cerámicos avanzados incluyen óxidos, carburos, nitruros, boruros, siliciuros, entre otros. Las cerámicas son sólidos inorgánicos y no metálicos, sus enlaces son totalmente iónicos o una combinación de covalente e iónico. Comparando a la familia de las cerámicas con los metales se trata de materiales ligeros, pueden proporcionar aislamiento térmico y eléctrico, tiene una alta resistencia al choque térmico, y por lo general las cerámicas no se deforman durante un ciclo de operación prolongado [1]. En los últimos 40 años el campo de aplicación de las cerámicas avanzadas ha sido creciente, algunas áreas de empleo incluyen la industria química, industria electrónica, industria textil, industria óptica, metalurgia, biocerámica, medicina, etcétera [2]. Sin embargo, los cerámicos son susceptibles a fracturarse. Se ha buscado eliminar la predisposición de fractura del material mediante materiales de refuerzo, y es así que emergieron los materiales compuestos de matriz cerámica. Partículas de refuerzo fallan de modo gradual evitando un agrietamiento catastrófico, no obstante, aún no ha terminado por completo este problema [3].

El interés de los materiales cerámicos en la industria aeroespacial y tecnologías médicas ha crecido en los últimos años. Específicamente el óxido de aluminio (Al_2O_3), mejor conocido como alúmina, tuvo un impacto económico en el área biomédica de cerca de 30 billones de dólares en el año 2020 [4, 5]. La unión de alúmina a titanio generalmente es aplicada a el desarrollo de tecnologías biónicas. Como ejemplo, se tiene el implante de marcapasos [6]. Se pronostica que el crecimiento económico del óxido de aluminio en los próximo 30 años continué en los componentes ortopédicos e industria biónica a medida que crezcan los estudios y las aplicaciones ingenieriles de las mismas [5], buscando salvar y mejorar la calidad de vida de millones de personas en el mundo. Sin embargo, un problema en este tipo materiales monolíticos es la susceptibilidad a la fractura bajo cargas mecánicas o termo-mecánicas [4]. Embeber un material de refuerzo en forma de fibras o partículas en la matriz cerámica para crear un material compuesto de matriz cerámica (CMC), mejora la tenacidad a la fractura, resistencia del material, estabilidad a alta temperatura, etcétera;

dependiendo de la naturaleza de los materiales del refuerzo y la matriz. Por lo tanto, estos compuestos se aplican en áreas donde el material monolítico tiene dificultades [4, 7]. Realizar estudios sobre la manufactura de uniones de CMC a metales puede incrementar las aplicaciones en necesidades específicas. Este tipo de uniones “híbridas”, o bien denominadas uniones disímiles debido a la diferente naturaleza entre el metal y el cerámico, deben sumar importancia en su estudio para el desarrollo de tecnologías emergentes.

Por otra parte, es bien conocido que existen diferentes rutas para llevar a cabo uniones entre sistemas disímiles [8], sin embargo, cuando se trabaja con un material cerámico o con un compuesto CMC no todas las opciones están disponibles. La complejidad de los procesos de unión, los cambios microestructurales que pueden presentarse en la interfase de unión, el bajo coeficiente de expansión térmica de los cerámicos y CMC, así como el elevado costo del procesamiento de los mismos, dificultan el estudio de este tipo de uniones [4, 6, 8, 9]. Algunos autores como Shipley [4] y do Nascimento y col. [9] describen que las uniones entre cerámico y metal se pueden realizar por 3 procesos principales: uniones mecánicas, uniones indirectas y uniones directas. Las uniones mecánicas se ven limitadas en su aplicación debido al diseño de las juntas, así como las cargas a las que puede trabajar (10 a 50 MPa) debido a las concentraciones de esfuerzos en la parte cerámica [9]. A las técnicas de unión que no utilizan un material de aporte entre los elementos a unir se le denomina uniones directas [8, 9]. Las uniones directas consisten en la fusión localizada el componente metálico (metal base) para lograr la unión con la parte cerámica, ambos materiales deben contar con una superficie limpia, plana y paralela al entrar en contacto, además de resistir la temperatura y/o presión a la que son sometidos según proceso de unión seleccionado [8]. Por otra parte, las uniones indirectas utilizan un material de aporte entre los materiales que se unirán para lograr la unión [6, 8–10]. El material de aporte puede ser de origen polimérico o bien tratarse de una aleación metálica, denominados unión por adhesivo y unión por soldadura fuerte o brazing respectivamente. La principal limitación al utilizar la ruta por adhesivos es que durante el servicio la unión no puede someterse a temperaturas mayores a 250°C y la atmósfera no debe degradar los componentes del adhesivo; sin embargo, entre sus principales ventajas están su bajo costo, accesibilidad, variedad, y que no presentan problemas al acoplarse en diseños de la junta complejos ni provoca esfuerzos residuales importantes [8].

Por otra parte, en soldadura fuerte (*brazing*) se utilizan aleaciones metálicas como material de aporte (filler metal) entre los materiales a unir, este aporte se funde por encima de los 450°C durante el proceso de unión, la alta temperatura puede provocar la degradación de la fase cerámica o reacciones interfaciales formando capas interfaciales frágiles, pero la unión puede trabajar a temperaturas mayores a las que se funde al material de aporte [11]. Este material de aporte comúnmente puede ser una lámina metálica amorfa (vidrios amorfos) o bien tratarse de intercapa de aleaciones metálicas, estos materiales pueden trabajar a alta temperatura, tienen buena resistencia, ductilidad, conducción térmica y eléctrica [8, 9]. El mojado y la

adherencia son los principales requerimientos para soldadura fuerte, la naturaleza inerte de los cerámicos dificulta el mojado de las superficies con los metales de aporte más comunes. Para incrementar el mojado se opta por recubrir la superficie cerámica con una capa de metal antes del proceso de unión o se utiliza un metal de aporte con aleantes especiales que se adhieran fácilmente a la superficie cerámica sin tratar, estas técnicas son conocidas como soldadura fuerte indirecta y soldadura fuerte directa respectivamente [12]. En el caso de soldadura fuerte indirecta, el material que no puede mojarse generalmente se recubre de un metal, las técnicas de recubrimiento que se pueden utilizar son pulverización catódica, deposición de vapor físico (método de película delgada), descomposición térmica de un compuesto que contiene metal, o formando una suspensión de polvos y varios compuestos formadores de vidrio para aplicarse en forma de pintura [10, 12]. Para soldadura fuerte directa de cerámicos con metal de aporte se debe seleccionar un aporte compatible con el cerámico y que incremente la energía superficial de este para lograr la formación de la interfase de unión [12, 13].

Los materiales de aporte para soldadura fuerte (*brazes*) se funden con los materiales base para formar soluciones sólidas, es decir, se trata de mezclas a escala atómica [8]. La formación de capas de óxido, intermetálicos, solución sólida entre la matriz líquida y sólida, o la formación de una nueva fase a lo largo de la interfase de unión, posiblemente mejoran la mojabilidad del sistema [14]. La soldadura fuerte puede realizarse mediante una de las principales técnicas: soldadura fuerte con llama, por inducción, en horno o al vacío. Cuando el proceso se lleva a cabo en horno o vacío los componentes deben permitir que el metal de aporte se coloque entre los materiales base (arreglo tipo sándwich), el perfil térmico y la atmósfera son bien controladas, por lo tanto, las uniones pueden ser reproducibles, además es posible realizar la soldadura fuerte en conjunto con tratamientos térmicos [15].

Para facilitar estudio del contenido de la investigación, los capítulos 2 y 3 abordan en dos grandes secciones la revisión bibliográfica. El capítulo 2 se enfoca en es decir la sinterización de cerámicos, desarrollando los conceptos generales sobre cerámicos avanzados, producción de óxido de aluminio (Al_2O_3) y sinterización. Mientras que el capítulo 3 encuadra toda la información general sobre las uniones cerámico-metal, que incluyen los conceptos básicos de soldadura fuerte, interfases cerámico-meta y parte de los antecedentes de soldadura entre materiales disímiles. El capítulo 4 muestra el diseño experimental, si como las técnicas de caracterización empleadas. Los capítulos 5 y 6 se enfocan en el análisis y discusión de resultados, dividido en los resultados de fabricación de materiales compuestos y producción de las uniones disímiles, respectivamente. Finalmente, el capítulo 7 resume las principales conclusiones obtenidas en el trabajo de investigación.

1.2 Objetivo

1.2.1 Objetivo general

Producir materiales compuestos de óxido de aluminio (Al_2O_3) con partículas de refuerzo de carburo de silicio (SiC), a partir de polvos de Al_2O_3 producidos por el método de sol-gel, y encontrar los parámetros óptimos para la unión de los compuestos Al_2O_3 -SiC con titanio mediante soldadura fuerte (*brazing*).

1.2.2 Objetivos específicos

- Producir polvos de óxido de aluminio (Al_2O_3) a partir de la síntesis de pseudoboehmita (PB) por el método de precipitación inversa.
- Caracterizar los polvos de óxido de aluminio (Al_2O_3) y carburo de silicio (SiC) por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).
- Producir compactos de Al_2O_3 y compuestos de Al_2O_3 -SiC con 5% en peso de refuerzo por sinterización convencional. Además, producir compactos de Al_2O_3 y compuestos de Al_2O_3 -SiC con 5 y 15% en peso de refuerzo por la técnica de sinterización asistida por corriente pulsada (Pulsed electric current sintering, PECS).
- Determinar la densidad relativa y dureza de los compactos de Al_2O_3 y Al_2O_3 -SiC producidos. Caracterizar mediante DRX y MEB los compactos de Al_2O_3 y Al_2O_3 -SiC producidos.
- Caracterizar la interfase de unión de los ensambles producidos mediante DRX y MEB. Posteriormente, evaluar la resistencia de los ensambles por la técnica de microdureza Vickers.
- Encontrar las condiciones óptimas para la unión de los compactos de Al_2O_3 y Al_2O_3 -SiC con 5 y 15% en peso a una aleación de titanio comercial a través del proceso de soldadura fuerte (*brazing*).

1.3 Justificación

Las aleaciones metálicas no pueden sobrellevar por sí solas aplicaciones donde se requiere resistencia térmica, de ahí que es necesario complementarse usando materiales cerámicos avanzados y compuestos de matriz cerámica (CMC). Por tanto, resulta imprescindible adelantarse a las necesidades de los avances tecnológicos mediante uniones Cerámico/Metal y CMC/Metal. Diversos factores intervienen en la unión de sistemas no metálicos (cerámico o CMC) a metal. Principalmente se ve involucrada la técnica y los materiales que intervienen en la unión para que se logre la interacción y formación de una interfase de unión. La técnica de soldadura fuerte equilibra en gran medida las propiedades de los materiales disímiles

para lograr una unión estable con el apoyo de una aleación de aporte que se funde durante el proceso de unión. Las uniones obtenidas aprovecharán las mejores propiedades de cada uno de los materiales disímiles cuando se encuentren trabajando en conjunto.

1.4 Hipótesis

La sinterización asistida por corriente pulsada (PECS) presenta ventajas sobre otras técnicas de sinterización, como la disminución del tiempo y temperatura de procesamiento para obtener materiales consolidados. Por lo cual se espera que al emplear polvos micrométricos de óxido de aluminio (Al_2O_3) como material base, previamente fabricados por precipitación inversa, se obtendrán compactos de alta densidad de monolitos de Al_2O_3 y materiales compuestos Al_2O_3 -SiC sin que presenten defectos ni descomposición química al ser fabricados a través de la técnica PECS.

Mediante la técnica de soldadura fuerte se amortigua la naturaleza física y química inherente entre el cerámico y metal, a través de un material de aporte. Se espera que el empleo del metal de aporte base níquel interactúe positivamente tanto, en la superficie de Al_2O_3 como sobre las partículas de SiC para lograr la formación de una interfase de unión estable, debido a que el níquel puede formar intermetálicos estables con aluminio, silicio y carbono que permitirían una buena resistencia en la unión. Por otro lado, al emplear como metal base al titanio, éste actuará como un metal activo que beneficiará la formación de la interfase de unión.

Capítulo 2 Sinterización de óxido de aluminio y CMC

El cerámico avanzado más empleado es el óxido de aluminio, Al_2O_3 , se espera que en las próximas décadas se continúe su investigación y desarrollo en aplicaciones industriales y biomédicas. Este último punto debido a sus propiedades como biomaterial. En este capítulo se describirán las características, proceso de síntesis de polvos y sinterización del óxido de aluminio.

2.1 Materiales cerámicos avanzados

Las cerámicas son materiales inorgánicos no metálicos constituidos por materiales metálicos y no metálicos que presentan enlaces iónicos y/o covalentes, este tipo de enlaces químicos híbridos son las que proporcionan las propiedades características para los materiales cerámicos [16, 17]. El óxido de aluminio, también conocido como alúmina, es uno de los cerámicos avanzados más importantes en el mundo. La gibbsita es la principal fuente de obtención de este óxido de aluminio y del precursor para la fundición de aluminio, la producción de la gibbsita se efectúa de la digestión caustica de la bauxita y la precipitación de la solución sobresaturada de aluminato de sodio mediante el proceso Bayer [18]. La estructura de la celda unitaria básica del corindón (nombre mineral) u óxido de aluminio es hexagonal (romboédrica), comúnmente se identifica como estructura $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; los lados que proporcionan profundidad y ancho de la celda son iguales y se encuentran en un ángulo de 120 grados entre sí (lados “a” y “b”), el lado “c” proporciona la altura y se encuentra a 90 grados de los anteriores [19, 20]. Dicha estructura $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ radica en planos empaquetados de aniones de oxígeno apilados, los cationes de aluminio son de menor tamaño [17, 18]; para mantener la neutralidad eléctrica solo se permite dos iones Al^{3+} por cada tres iones de O^{2-} , los cationes ocupan dos tercios de los sitios octaédricos de la matriz básica [17]. Los grados comerciales del óxido de aluminio se dividen en: fundición, calcinado, bajo en sosa, reactivo, tabular, activado, catalítico y de alta pureza [17]; en relación a esto las aplicaciones del óxido de aluminio van desde la fabricación de medicamentos hasta la fabricación de refractarios para la industria metalúrgica, esto debido a sus propiedades como astringente (medicina), resistencia al desgaste debido a su alta dureza, baja densidad (3.96 g/cm^3) y alto punto de fusión (2319 K) [19]. Algunas de las características que hacen al óxido de aluminio tan atractivo para el campo industrial es su abundancia como material de alta calidad, económico, además que puede sinterizarse sin presión hasta su máxima densidad en aire [21].

La limitación principal de Al_2O_3 monolítico es la fragilidad extrema que pueden presentar [22]. Este comportamiento perjudicial de Al_2O_3 puede ser modificado mediante el uso de un material de refuerzo que mejore la tenacidad a la fractura, conductividad térmica, resistencia al choque térmico y resistencia a la fluencia a alta temperatura, conservando su ligereza y baja densidad [16, 23, 24]. Los materiales compuestos

se encuentran constituidos por dos o más materiales que al ser combinados conservan su composición química y su forma; una parte cumple la función de matriz (fase continua) y otra parte se localiza de forma dispersa sobre esta matriz, esta parte es conocida como el material de refuerzo (fase discontinua) [3, 16].

Una matriz cerámica tiene características como un alto módulo elástico, una resistencia al choque térmico y mecánico, densidades muy bajas y pueden soportar temperaturas muy altas [22]. Por otra parte, el material de refuerzo habitual para compuestos de matriz cerámica puede ser en forma de partículas cortas (whiskers) o bien reforzados con filamentos; entre las fases de refuerzo más comunes están carburo de silicio (SiC), carburo de titanio (TiC), carburo de boro (B_4C), nitruro de silicio (SiCN), nitruro de boro (BN), óxido de aluminio (Al_2O_3), zirconio (ZrO_2) y carbón (grafito) [16]. Las fibras sin óxido, como el caso de SiC, exhiben una fuerza superior y resistencia a la fluencia que los refuerzos con óxido. Una fibra de refuerzo que está basada en un óxido tiende a formar granos más grandes a alta temperatura durante largos periodos de tiempo, los granos más grandes crecen a expensas de los más pequeños mediante difusión en los límites de grano y conllevan a la fragilización de las fibras; además fibras de óxido policristalino son proclives a deformarse bajo carga a $1100^\circ C$ [3].

Carburo de silicio es un material semiconductor que generalmente se utiliza en gran medida en aplicaciones electrónicas, electro-ópticas, y de alta temperatura; algunas de sus propiedades más sobresalientes son la alta dureza (15 en la escala de Mohs), resistencia eléctrica ($\sim 2400^\circ C$) bajo coeficiente de expansión térmica ($4.3 \times 10^{-6}/^\circ C$) y baja densidad (3.14 g/cm^3) [25, 26]. La única forma estable entre el silicio y carbono es el carburo de silicio, la estructura cristalina se trata de un apilamiento compacto de capas dobles de Si y C que según el orden de apilamiento dan lugar a diferentes politipos de SiC [27]; el enlace es 88% covalente y 12% iónico que lo considera de fuerte covalencia [25]. Cuando el carburo de silicio es utilizado como material de refuerzo, representa una gran ventaja debido a su alta tenacidad a la fractura, conductividad térmica y su baja difusión atómica; las fibras de SiC se mantienen casi estequiométricamente puras, lo cual permite ser utilizado en compuestos de matriz cerámica (CMC) para operar durante prolongados periodos a alta temperatura [28].

Los compuestos Al_2O_3 -SiC son fabricados típicamente por sinterizado o presión en caliente con 10-30% vol. de SiC, siempre y cuando las mezclas se encuentren bien dispersas entre los dos componentes [16, 23]. El rendimiento de las fibras cortas depende del diámetro y la relación de aspecto, además la química general influye en la estabilidad de las partículas de refuerzo a altas temperaturas y entornos reactivos. Generalmente el valor de deformación a la fractura de una matriz cerámica es muy baja, para SiC (fibra) de refuerzo los valores de deformación por falla apenas oscilan entre 1-2%, mientras que cuando se trata de

matriz polimérica o metálica la deformación a fractura es >10 [22]. Cuando la química de la superficie cambia entre la interfase formada entre la fibra corta y la matriz puede afectar la unión entre ambas y la tenacidad a la fractura [3, 22]. Las aplicaciones de los compuestos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ incluyen piezas de desgaste, boquillas de granallado, matrices de extrusión de metales, herramientas de corte, entre otros [23]. Además, en la actualidad, ha crecido el interés de la unión por soldadura fuerte de compuesto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ a diferentes aleaciones comerciales y ultraligeras.

2.1.1 Producción de óxido de aluminio

Una parte fundamental para la fabricación de compactos cerámicos densos es la elección de la materia prima, los cuales se recomienda que sean polvos de alta pureza y de tamaño submicrométrico. La principal fuente de obtención del metal de aluminio y de óxido de aluminio en la industria global proviene del mineral de bauxita, como fuentes secundarias también son utilizados los minerales de gibbsita y boehmita [21, 29]. La bauxita es básicamente Al_2O_3 hidratado con una mezcla de impurezas, comúnmente arcilla, sílice, óxido de hierro y dióxido de titanio. La producción mundial de óxido de aluminio ronda aproximadamente los 100 millones de toneladas al año la cual es realizada a través del proceso Bayer; sin embargo, la mayor parte de este óxido de aluminio es de calidad metalúrgica, solo 4 millones de toneladas corresponden a la industria de la cerámica de alúmina [29]. En el proceso Bayer, para obtener cristales de hidróxido de aluminio el mineral seleccionado (bauxita, gibbsita o bayerita) debe ser tratado a través de soluciones de aluminato de sodio caustico bajo condiciones de autoclave. Dicho proceso requiere mucho cuidado controlando la temperatura y presión por lo cual incrementa su costo de producción, además el óxido de aluminio obtenido aún puede contener impurezas que pueden afectar su posterior aplicación [29, 30]. Una buena alternativa para obtener un material de alta pureza es a través de la técnica de sol-gel [30].

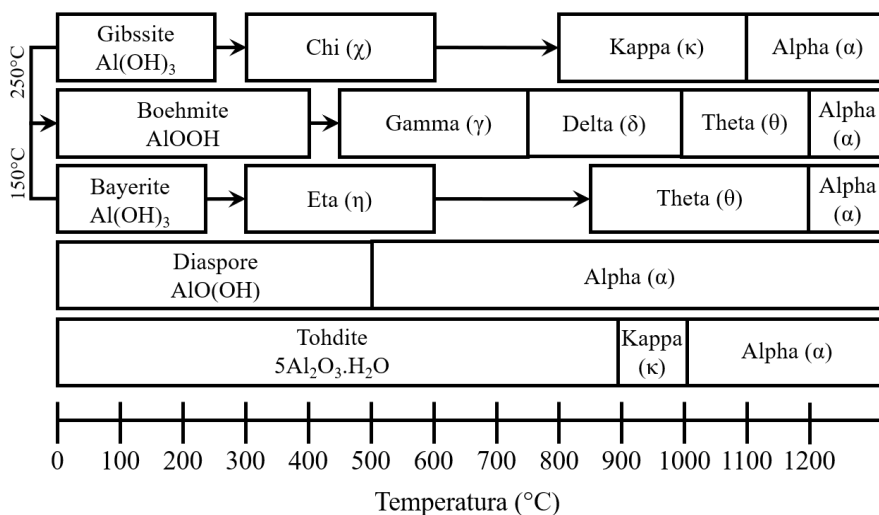


Figura 2.1 Transformaciones de fase del hidróxido de aluminio [17, 31–35].

El óxido de aluminio presenta diferentes transformaciones polimórficas y es la fase α - Al_2O_3 la transformación térmica final que puede presentar, la fase α es la más estable termodinámicamente [20], [33–35]. α - Al_2O_3 se puede obtener por descomposición de la diáspora de oxi-hidróxido (α - AlOOH) o mediante calcinación de cualquier óxido o hidróxido de aluminio a alta temperatura (ver, Figura 2.1); las fases más comunes utilizadas son oxi-hidróxido de boehmita (γ - AlOOH) o hidróxido de bayerita (α - $\text{Al}(\text{OH})_3$) [32,33]. La transformación a la fase α está acompañada por el crecimiento de las partículas durante la calcinación a alta temperatura de los materiales precursores como los trihidróxidos de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) y alúmina. Por tanto, en el proceso de fabricación de α - Al_2O_3 de alta pureza el tamaño de partícula debe controlarse, a nivel industrial se utilizan molinos de bola, molino de vibración o molino de chorro para obtener partículas mono dispersas adecuadas para sinterizar [17].

2.1.2 Técnica Sol-Gel

La técnica de sol-gel es un proceso que utiliza precursores moleculares para la obtención materiales vitreos y cerámicos [30, 36]. Este proceso de fabricación implica la transición de un líquido “sol”, una solución de partículas o moléculas coloidales que se somete a hidrólisis y policondensación cerca de la temperatura ambiente, hasta su transformación en una red tridimensional continua denominada “gel”[37–39]. Posteriormente el gel es secado, calcinado y molido para obtener polvos de alta pureza. Para obtener un producto final de alta calidad, todas las etapas de la síntesis deben ser cuidadosamente controladas [37, 40, 41]. Asimismo, esto indica una gran ventaja respecto a otras rutas de procesamiento debido a que es posible tener una fina distribución de tamaño de partículas, la capacidad de producir precursores homogéneos dispersos a nivel molecular y la posibilidad de controlar la pureza química y la cristalinidad [42].

Mediante la técnica de precipitación inversa, se obtiene un sol-gel particulado de pseudoboehmita que se utiliza para la producción de alúmina de alta pureza. La pseudoboehmita (PB) tiene una fórmula química $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y se trata de un compuesto de boehmita pseudocristalino (poco cristalino), esta fase contiene una mayor cantidad de agua que la boehmita. De ahí que a la pseudoboehmita se le denomina como boehmita gelatinosa, boehmita microcristalina o boehmita fibrosa [35, 37, 40]. Para obtener la pseudoboehmita generalmente se parte de sulfato de aluminio y a través de hidrólisis se somete a una reacción amoniacal [37, 43]. Al agregar amoníaco a las soluciones de sulfato de aluminio, se pueden obtener sulfatos de aluminio básicos, los cuales son buenos materiales de partida para obtener óxidos e hidróxidos de aluminio [44]. Durante la síntesis de la pseudoboehmita por el método de sol gel se necesita un control preciso de la temperatura, pH, velocidad de bombeo, velocidad de agitación, reactivo limitante y iones remanentes. Si durante el proceso el pH baja de 10 y se acerca al 8.5 (la cual es el punto isoeléctrico de la

alúmina), la solubilidad del hidróxido de aluminio disminuye y no se forma el anión $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, por tanto, la reacción de formación de pseudoboehmita no se llevará a cabo [44, 45].

El patrón de difracción de rayos X de la pseudoboehmita es similar al de la boehmita, pero con un ensanchamiento de las reflexiones y un desplazamiento de la reflexión de mayor intensidad hacia ángulos inferiores. Este desplazamiento está vinculado a la molécula de agua que se encuentra dentro de la estructura cristalina la cual modifica las distancias interplanares [17, 43]. La calcinación de pseudoboehmita sigue la secuencia de procesamiento del hidróxido de aluminio como se muestra en la figura 2.1, por lo tanto, a través del incremento de la temperatura da lugar a las diferentes estructuras polimórficas de alúmina hasta alcanzar $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 1200°C [46].

2.2 Sinterización

La sinterización es una técnica para consolidar polvos cerámicos, en el caso de polvos metálicos el proceso se describe a través de la pulvimetalurgia. El proceso de sinterización consiste esencialmente en la densificación a través del proceso de difusión atómica, en concreto, se impulsa la unión entre las partículas cerámicas (transferencia de masa) a través del calentamiento a alta temperatura, pero por debajo de su punto de fusión [17, 39, 47, 48]. Asimismo, cuanto más incrementa la superficie específica del polvo, es decir, entre más pequeño sea el tamaño de partícula, el proceso de sinterización incrementa y es posible obtener un material sólido completamente denso más fácilmente [1, 49].

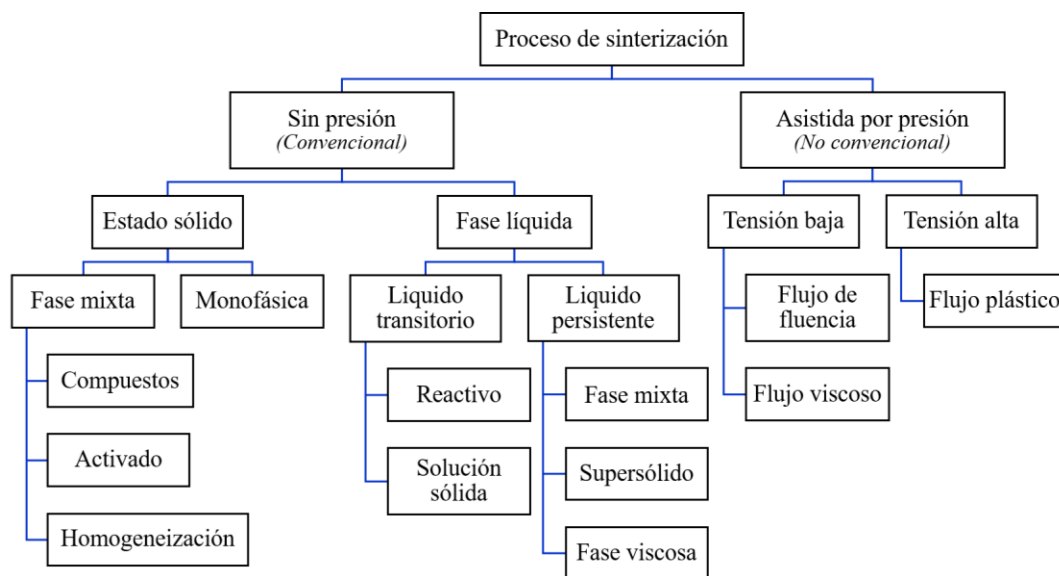


Figura 2.2 Clasificación de los procesos de sinterización [50, 51].

En la figura 2.2 se muestra la clasificación de la sinterización en dos grandes categorías según la compresión aplicada al material: sinterización sin presión y sinterización asistida por presión [50, 51]. Nos referimos como sinterización convencional o sin presión al proceso de sinterización realizada cuando la compactación de los polvos y el calentamiento a alta temperatura se realiza en etapas separadas, es decir, los polvos de interés se compactan a temperatura ambiente y posteriormente se calientan a alta temperatura pero sin aplicar ninguna presión externa; generalmente la sinterización convencional sin presión se realiza en hornos tipo caja u hornos tubulares bajo diferentes atmósferas: inerte, reductora, oxidante o en vacío [52, 53]. Por otra parte, si la compactación y el calentamiento ocurre simultáneamente (densificación durante la sinterización) se le denomina sinterización asistida por presión, coloquialmente conocido como sinterización no convencional. La sinterización por presión es costosa y no permite la producción en masa ni permite formas complejas; sin embargo, por esta vía se reduce la temperatura de sinterización o permite una sinterización rápida a la misma temperatura que la sinterización sin presión [1, 52].

Existen dos principales técnicas de sinterización sin presión (ver, figura 2.2). Se designa como sinterización en fase líquida cuando es agregado un aditivo al polvo, el cual durante el calentamiento forma un líquido que facilita el proceso de densificación; mientras que, se llama sinterización en estado sólido cuando se lleva a cabo el proceso a través de la coalescencia directa entre los polvos, en otras palabras, sin la formación de un líquido. A través de la sinterización convencional sin presión se realiza la mayor parte de la sinterización industrial, en esta categoría se incluyen la sinterización en estado sólido y la sinterización en fase líquida, siendo la fase líquida la que representa cerca del 90% de todos los productos cerámicos sinterizados industrialmente [50–52]. Durante la sinterización en estado sólido la difusión atómica o el transporte de material produce la unión entre partículas y la reducción de la porosidad. En este método un compacto verde es calentado a alta temperatura a aproximadamente 0.5-0.9 del punto de fusión del material [50, 54]. Conviene subrayar que se describe como cuerpo o compacto “verde” al polvo compactado antes de la sinterización, generalmente, se mezcla un aglutinante o lubricante con el polvo y se aplica presión para incrementar la densidad y darles forma a los polvos, aunque estos cuerpos en verde son débiles [50, 55]. Para el prensado uniaxial el llenado del molde, la compactación del polvo y la expulsión del compacto verde de la matriz son las etapas requeridas para obtener un compacto íntegro [56]. El empaquetamiento de las partículas de forma no uniforme, puede resultar en una contracción, distorsión y agrietamiento que dañe a la pieza durante la sinterización [55]. Las mayores densidades en los cerámicos se alcanzan incrementando las presiones de prensado, o bien a través de una mezcla de partículas finas-medianas-grandes o una amplia distribución del tamaño de partícula [1, 49]. Durante todo el proceso los componentes involucrados permanecen en estado sólido, es decir, un material granular no cohesivo (partículas de polvo) se une para formar un sólido cohesivo [54]. Por otra parte, la sinterización asistida por presión involucra procesos

modernos y sofisticados, algunas técnicas que pertenecen a esta clasificación son el prensado en caliente, la sinterización por microondas y la sinterización asistida por corriente eléctrica pulsada. Al aplicar temperatura y presión simultáneamente, en este tipo de técnicas se producen compactos con altas densidades, con baja coalescencia y bajo crecimiento de grano. Asimismo, las presiones aplicadas pueden ir desde 0.1 MPa hasta 6 GPa dependiendo del equipo utilizado [50, 51, 53].

La temperatura y tiempo de sinterización no son los únicos factores que afectan al proceso de sinterización, también depende de variables como la densidad en verde, tamaño de partícula, presión, velocidad de calentamiento y enfriamiento, atmósfera de sinterización, entre otros [1, 49, 56–58]. Estos factores se pueden clasificar entre parámetros del material y parámetros del proceso [57]. Las variables del material contribuyen a la compresibilidad y sinterabilidad del polvo, es decir, afectan directamente a la densificación y crecimiento de grano. Los parámetros que afectan al material incluyen el tamaño, forma y distribución de tamaño de las partículas, la composición química y pureza de los polvos, la aglomeración, y el mezclado [1, 57]. Entre más pequeño sea el tamaño de partícula se tiene una mayor energía superficial, por tanto, se facilita la sinterización. Por la ruta de sinterización convencional, se alcanza una mayor densidad a través de un compacto verde más denso prensado a cargas altas obteniendo un empaquetado homogéneo, así como tener una amplia distribución de tamaño al mezclar partículas finas-medias-gruesas [1, 55, 56]. En el caso de presentarse un aglomerado es preferible un aglomerado blando ya que se descompone durante el proceso de formación, mientras que un aglomerado duro provocará poros residuales [1, 55].

En cuanto a los parámetros del proceso de sinterización se encuentran la temperatura, tiempo, presión, atmósfera, velocidad de calentamiento y enfriamiento [57]. El parámetro más importante es la temperatura dado que el calor es la fuerza impulsora para promover la sinterización a través de la eliminación de la energía superficial, además presenta un aumento exponencial (curva sigmoidea). Velocidades de calentamiento lentas ayudan a que el material se adapte a la difusión térmica y se eviten tensiones termomecánicas dañinas, especialmente en piezas cerámicas muy grandes; por otra parte, una alta velocidad de enfriamiento aumenta el riesgo de choque térmico. Un incremento del tiempo de sinterización y de temperatura aumentarán el crecimiento de grano del material, por tanto, se reducirán las propiedades mecánicas [1, 55].

2.2.1 Etapas de la sinterización

El objetivo de la sinterización es procesar polvos sueltos y alcanzar una densidad total máxima, en concreto se trata de un proceso de competición entre la densificación y el crecimiento de grano, a partir de la cual se obtiene una microestructura que determina las propiedades finales que obtiene el material [56, 58]. La

densificación se lleva a cabo por un cambio en la forma de los granos, mientras que el transporte de masa se produce por difusión de volumen y límite de grano [58, 59]. Es el transporte de masa quien se encarga de reducir la porosidad e incrementar la resistencia de los compactos durante el proceso de sinterización [54]. En la figura 2.3, se muestran los mecanismos de transporte de masa que ocurren durante el proceso de la sinterización. Sobre la superficie de la partícula ocurren los mecanismos no densificadores, los cuales son la difusión superficial, la difusión de volumen y la evaporación-condensación. En primer lugar, la difusión superficial implica un crecimiento del cuello entre las partículas que no causa contracción; por otra parte, la difusión de volumen produce contracción debido a la difusión en estado sólido a través de la red cristalina interior de una partícula; finalmente, en la evaporación-condensación ocurre la evaporación del sólido de la superficie de una partícula, que luego puede volver a precipitarse en la superficie de la misma u otra partícula. Los mecanismos densificadores son la difusión en el límite de grano y la difusión por volumen. La difusión en el límite de grano ocurre a lo largo del límite de dos granos, el cual en la etapa inicial de sinterización es el cuello entre dos partículas, durante este mecanismo se produce contracción; este mecanismo es el dominante para la sinterización de la alúmina. Por otra parte, la difusión de volumen desde el límite de grano hacia los poros permite el crecimiento del cuello, así como la contracción, es decir, la densificación. El flujo plástico consiste en el transporte atómico por deformación plástica de una partícula, en otras palabras, cuando se presenta deformación el movimiento de dislocaciones causa el crecimiento de cuello y densificación, este mecanismo produce contracción del material; para la alúmina, este mecanismo ocurre durante la sinterización asistida por presión (no convencional) [54, 55].

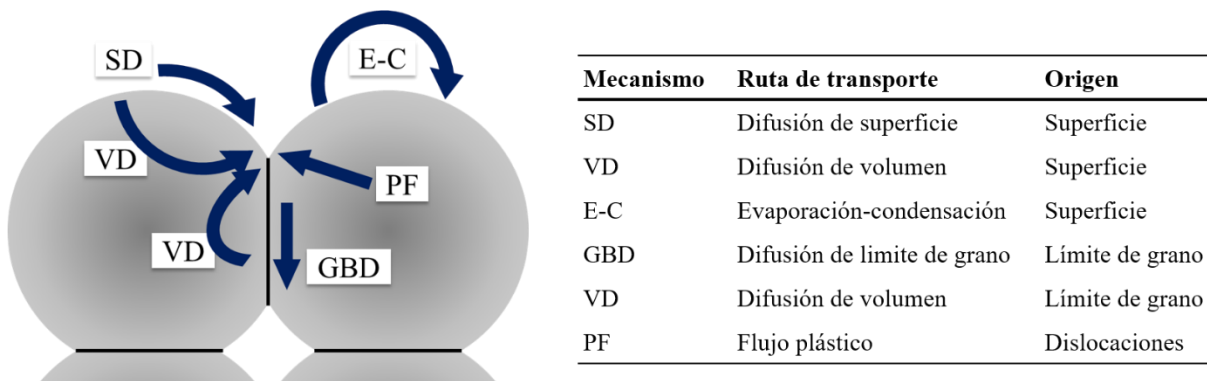


Figura 2.3 Mecanismos de transporte de masa en la sinterización [39, 54, 55].

Durante el proceso de sinterización se ven involucradas varias etapas, básicamente la sinterización es la última etapa y es donde se obtiene un sólido policristalino denso. Las etapas de sinterización se pueden observar en la figura 2.4, este proceso está conformado de 4 etapas principales. (1) Etapa temprana o formación de contactos, no se produce ninguna contracción, se mantiene la unión entre partículas a través de fuerzas atómicas débiles (fuerzas de van der Waals) antes de la sinterización. (2) Etapa inicial o

formación del cuello, en la cual los contactos iniciales entre partículas aumentan formando cuellos entre ellas, existe difusión superficial y se produce una contracción insignificante. Esta etapa finaliza cuando el diámetro del cuello alcanza el 30% del diámetro de partícula. (3) Etapa intermedia o redondeamiento de poros, los cuellos crecen e interactúan para formar una red de poros interconectados., la estructura de los poros se suaviza y se produce una contracción considerable. Es en la etapa intermedia donde se presenta la difusión en el límite de grano y difusión de volumen (difusión reticular). (4) Etapa final o cierre de poros, a través de difusión de vacancias hacia los límites de grano los poros se cierran para formar poros esféricos discretos hasta alcanzar una densidad casi teórica. En esta etapa, el crecimiento del grano puede dejar poros atrapados dentro de los granos. [49, 55, 60].

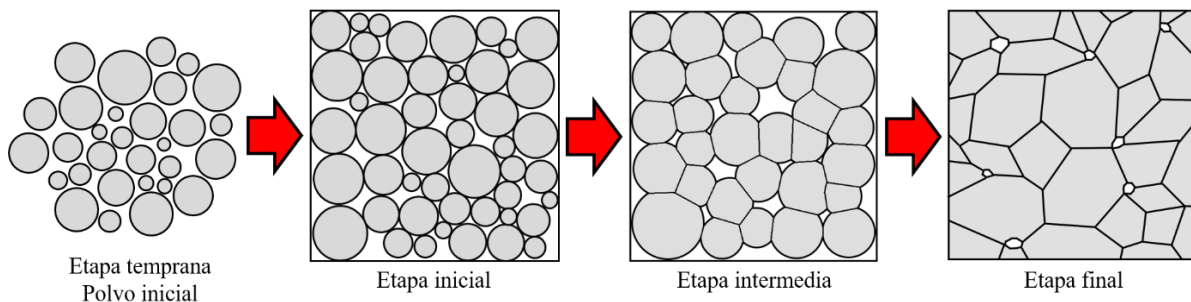


Figura 2.4 Representación de las etapas del proceso de sinterización.

Para que la sinterización ocurra la energía libre total del sistema debe disminuir a través del proceso de densificación y crecimiento de grano [54, 59, 61]. La energía libre interfacial de un compacto es $\Delta(\gamma A)$, donde γ es la energía superficial específica y A el área superficial total del compacto. La reducción de la energía total se expresa como [49, 52, 57, 58, 62]:

$$\Delta(\gamma A) = A(\Delta\gamma) + \gamma(\Delta A) < 0 \quad \text{Ec. 2.1}$$

El cambio en la energía libre $\Delta\gamma$ se debe a la densificación, mientras que el cambio en la energía libre ΔA se debe al engrosamiento del grano [52, 58, 61]. Durante la etapa inicial o intermedia del proceso de sinterización se reemplaza la interfase sólido-vapor de la energía superficial (γ_{sv}) con una interfase sólido-sólido (γ_{ss}), $\gamma_{ss} < \gamma_{sv}$. El polvo va reduciendo su energía durante la sinterización hasta producir un policristal firme y resistente [49, 54, 57–59]. Generalmente, los polvos utilizados para sinterizar están en el rango de 1 a 100 μm , la energía superficial de los polvos está entre 500-0.5 J/mol [57].

2.2.2 Sinterización asistida por corriente eléctrica pulsada (PECS)

Existen varias técnicas para llevar a cabo la sinterización de polvos cerámicos o metálicos por el método de sinterización asistida por presión entre los que destacan: prensado caliente (HP), prensado isostático en

caliente (HIP), prensado isostático en frío (CIP), sinterización flash (FS), y la sinterización asistida por corriente eléctrica pulsada (PECS) [55, 62]. La técnica de *sinterización asistida por corriente eléctrica pulsada* (PECS), o también conocida como *sinterización por plasma de chispa* (SPS), *tecnología de sinterización asistida por campo* (FAST), *sinterización asistida por campo eléctrico* (EFAS), o *densificación asistida por presión activada por corriente* (CAPAD), se trata de un proceso de sinterización no convencional en la cual se combina una serie de pulsos de corriente eléctrica de alta intensidad bajo prensado uniaxial para promover la síntesis de polvos, los cuales pueden ser metálicos, cerámicos o compuestos. [43, 52, 53, 55, 63–67]. SPS fue el nombre original de esta tecnología y actualmente es el nombre más usado en la literatura académica, mientras que los términos PECS y FAST son utilizados en mayor medida por la industria; sin embargo, conviene subrayar que no se ha comprobado la formación de un plasma durante las condiciones operativas del SPS [65–67], por lo cual no se ha consolidado un solo nombre para denominar este proceso. Para facilitar la descripción del proceso, en este trabajo se empleará la denominación PECS.

Entre 1906 y 1960 se desarrolló la teoría de la sinterización PECS/SPS, pero fue hasta 1965 que se creó el primer equipo comercial de sinterización por chispa (1er generación, SS) en Japón. No obstante, en 1989 la empresa Sumitomo Coal Mining Co., Ltd. (Japón) desarrolló el equipo PECS/SPS con las características como se conoce hoy en día (3er generación, SPS). A partir del 2010, la manufactura de este equipo de sinterización se denomina 5ta generación de SPS [63, 66]. En los últimos 20 años, la sinterización por PECS ha incrementado su campo de aplicación en la industria de polvos y pulvimetalurgia para el desarrollo de materiales avanzados, nanoestructurados, materiales con función gradiente (FGM), uniones, etcétera, abarcando tanto polímeros, metales como cerámicos [52, 63, 66, 68].

En la figura 2.5 se muestra el esquema de la configuración básica del sistema PECS/SPS. El equipo de sinterización PECS consiste en una cámara de prensado constituida por una cámara de acero inoxidable, cámara de vacío de doble pared de refrigeración por agua, tipo de carga frontal, puertos de visualización, pirómetro que regula la temperatura del sistema, entrada de gas inerte y admisión de aire, y un generador de corriente eléctrica [52, 63, 64, 69–71]. Se requiere de un dado/troquel de grafito para la sinterización en la cual se aplica una presión externa a los polvos del material; primero se coloca un émbolo/punzón dentro del dado de grafito, enseguida el polvo y después un segundo émbolo, finalmente el dado se acomoda dentro de la cámara con los espaciadores (ver, figura 2.5). Posteriormente se aplican pulsos de corriente directa (CD) a través del dado de grafito de modo que se calienta bajo el efecto Joule, los pulsos pueden programarse en el rango de 5 a 225 ms bajo el sistema denominado ON-OFF DC. En la cámara de sinterización se pueden alcanzar hasta 2200°C a una velocidad de máxima de 800-1000°C/min, utilizando una atmósfera de vacío, argón o nitrógeno. En el equipo PECS se utilizan corrientes de bajo voltaje (<10

V) y alta intensidad (1 a 50 kA) [52, 63, 65, 69, 71, 72]. La densificación de los polvos por la técnica PECS se realiza a través de un calentamiento por debajo de la temperatura de fusión del material promoviendo la difusión atómica entre las partículas [72, 73]. Existen dos teorías sobre el mecanismo de sinterización PECS/SPS, uno en el que ocurre el efecto de chispa y plasma en la etapa inicial del proceso de sinterización y la otra teoría en donde no se presenta ni chispa ni plasma durante el proceso; sin embargo, no se ha corroborado la existencia de plasma [67–69, 73]. El proceso de calentamiento depende de la conductividad del polvo utilizado. Si el polvo a sinterizar es conductor la corriente pulsada fluirá a través de las partículas de polvo dentro del dado y se calentará inmediatamente por el efecto Joule; por el contrario, si el polvo es aislante, el calor se generará dentro del dado y el polvo se calentará por conducción a través del flujo de calor desde el dado y los punzones [52, 69, 73]. Durante el proceso por PECS las superficies de las partículas de polvo se purifican y activan, lo cual provoca la transferencia de material a nivel micro y macroscópico. Como resultado se obtienen muestras con un tamaño de grano pequeño, incluso nanométrica, de alta densidad y calidad [52, 63, 68].

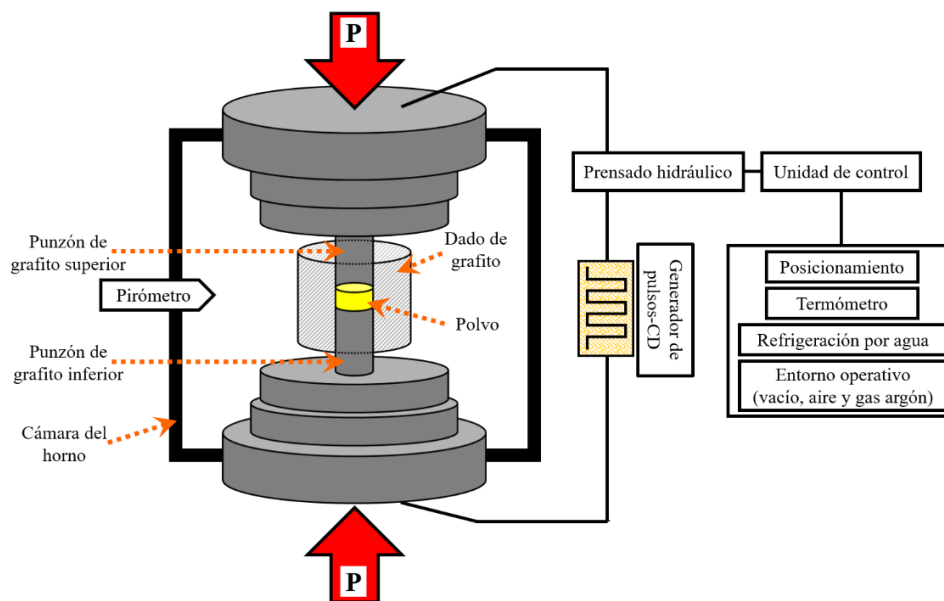


Figura 2.5 Configuración del sistema básico del equipo PECS/SPS [63, 68].

Los factores que intervienen para lograr una alta densificación del material y un bajo crecimiento de grano en el PECS son: la aplicación de presión mecánica a la muestra, la elevada velocidad de calentamiento y los materiales conductores dentro de la cámara de sinterización que transfieren el calor de forma eficiente [71–73]. El proceso PECS solo requiere de unos cuantos minutos (5 a 25 min) a diferencia de las técnicas convencionales que requieren cerca de varias horas. Asimismo, entre las ventajas de la técnica de PECS se encuentra la sinterización de materiales diferentes materiales (metales, cerámicos, compuestos) sin utilizar una fase líquida, no es necesario usar aglutinantes, el equipo de sinterización es de fácil operación y

teniendo un control preciso de los parámetros del proceso, puede combinarse con otros métodos de sinterización como prensado en caliente o microondas, y se obtienen muestras con una sinterización uniforme [52, 63, 68, 71–73].

Capítulo 3 Uniones disímiles de Al_2O_3 /Metal

Las uniones disímiles, es decir, de dos o más materiales de naturaleza completamente diferente es más bastante común. Un claro ejemplo es la ventana de prácticamente cualquier construcción. Las ventanas generalmente se componen de un armazón de acero o aluminio, vidrio para cerrar las aberturas, y silicón para unir firmemente estos materiales. Básicamente se trata de unión entre metal, cerámico y polímero. En este capítulo se describen las características de las uniones disímiles especialmente enfocado en la interacción entre cerámicos avanzados con aleaciones metálicas.

3.1 Introducción

El término “soldadura” proviene del latín “solidāre” que significa consolidar, por lo tanto, se trata de una operación que une dos superficies sólidamente. La Sociedad Americana de Soldadura (AWS) ha catalogado más de 50 tipos diferentes de técnicas de soldadura para la fabricación de una innumerable cantidad de productos. En la figura 3.1 se encuentra el cuadro sinóptico general de unión de materiales bajo el estándar de la AWS, en ella se identifican 3 métodos de unión principales: *fijación mecánica* (mechanical fastening), *unión* (joining) y *unión adhesiva* (adhesive bonding). A su vez, el método de *unión* se subdivide en 3 grandes procesos de categorías: soldadura por fusión, soldadura en estado sólido y, soldadura fuerte y blanda [12, 74]. La soldadura por fusión es el proceso más utilizado a nivel mundial debido a que se emplea en aleaciones ferrosas y no ferrosa; básicamente consiste en la fusión de las superficies para unir los materiales, el proceso puede ser autógeno o utilizar metales de aporte [12]. Bajo dicha técnica se producen estructuras interfaciales estables, no obstante, durante el proceso se involucra crecimiento de grano, formación de poros y estrés térmico que afecta a los materiales [75]. Entre las técnicas más importantes que se incluyen en la clasificación de la soldadura por fusión se encuentran: soldadura manual por arco eléctrico (SMAW), soldadura por arco bajo gas protector con electrodo consumible (GMAW), y soldadura oxiacetilénica (OAW) [12, 74]. A diferencia de la soldadura por fusión, en la soldadura en estado sólido no se produce la fusión de material, por lo tanto, su empleo abarca metales, polímeros y materiales compuestos; durante este proceso se promueve el intercambio o difusión atómica a través del contacto directo entre las superficies de los materiales utilizando una alta presión o vibración, dicho proceso puede realizarse tanto en frío como en caliente [8]. En la soldadura en estado sólido destacan técnicas como: soldadura por fricción (FRW), soldadura por prensado en caliente (HPW), y soldadura por difusión (DFW)[74]. La unión por soldadura blanda y fuerte utilizan un metal de aporte que se funde durante el proceso para mojar las superficies y formar enlaces metalúrgicos entre el aporte y los materiales base. Si el material de aporte se funde a una temperatura mayor a 450°C se define como soldadura fuerte, mientras que si se funde por

debajo de 450°C se denomina soldadura blanda. Esta categoría de uniones puede aplicarse para metales, vidrios, cerámicas, polímeros y materiales compuestos, sin embargo, se recomienda una metalización superficial antes del proceso cuando se emplean polímeros o cerámicos [8]. La fuente de energía para el proceso por soldadura fuerte y blanda puede ser de carácter eléctrico o químico; entre los procesos más sobresalientes en esta categoría se encuentran: soldadura fuerte por antorcha (TB), soldadura fuerte por arco (AB), soldadura blanda por ultrasonido (USS), y soldadura blanda con soldador eléctrico o cautín (INS) [74].

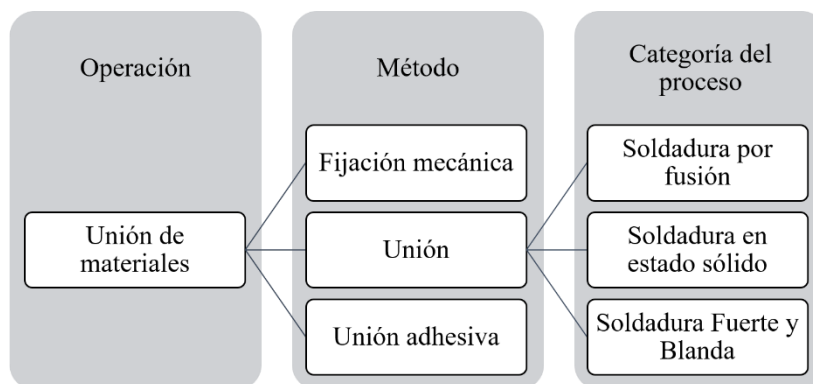


Figura 3.1 Métodos de unión según el estándar AWS A3.0M/A3.0:2010. [74]

Aunque se considera que la unión perfecta es indistinguible del material que lo rodea, en la realidad no existe un proceso universal que funcione adecuadamente en todos los materiales en todas las geometrías [12]. De manera que cada una de estas técnicas se encuentran especializadas según las variaciones del proceso y de la resolución en la aplicación. A continuación, se describen las técnicas de unión que se utilizan para diferentes aleaciones metálicas y cerámicos ingenieriles.

3.2 Técnicas de unión metal/cerámico

En general, los cerámicos avanzados tienen una mayor resistencia mecánica, son más refractarias, menos reactivas, con menor expansión y conducción térmica que los metales. Por lo tanto, existe una gran variedad de combinaciones para unir a materiales metálicos con cerámicos obteniendo una amplia gama de propiedades, por lo que la selección de ellos dependerá del diseño, el proceso de fabricación disponible y de los factores económicos [75]. Actualmente existen uniones metal-cerámico comerciales, por ejemplo, en las bujías de combustión, guías de hilos textiles, o en la tecnología biónica como los marcapasos, baipás gástrico o en los dispositivos chocleares [6, 75].

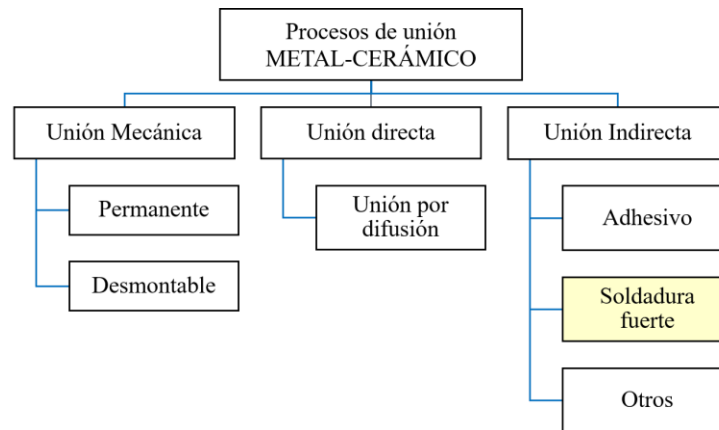


Figura 3.2 Procesos de unión para sistemas metal-cerámico [9, 76, 77].

Se consideran tres métodos principales para realizar uniones metal-cerámico: unión mecánica, unión directa y unión indirecta [9, 75–77]; esta clasificación se muestra en la figura 3.2.

1. **Unión mecánica.** En esta clasificación se engloban las uniones permanentes (ajustes por contracción, remache) y desmontable (sujetador roscado), se trata de procesos sencillos y rentables, algunos ejemplos de su empleo son al atar los refractarios del techo de los hornos con ganchos metálicos, sujetando los bordes principales del transbordador espacial de la NASA, o como insertos retráctiles en el rotor del turbocompresor. Generalmente, las restricciones en la unión mecánica se encuentran en las limitaciones de diseño y la concentración de tensiones principalmente en el material cerámico por esfuerzos de tracción [9, 75, 78].

2. **Unión directa.** Este proceso se realiza a través de un contacto íntimo entre las superficies logrando la difusión atómica sin el uso de un material intermediario, sin embargo, está limitada a la compatibilidad química, el choque térmico y las tensiones inducidas por el desajuste de los coeficientes de expansión térmica entre los materiales que se desean unir. La unión por difusión en estado sólido es el proceso más importante en la unión directa entre metales a metal. Un ejemplo de unión directa es en la fabricación de lámparas de vapor de sodio para alta presión [8, 9, 75, 76].

3. **Unión indirecta.** A través de este proceso se promueve la unión química o física entre los materiales cerámico y metal empleando un material intermedio entre las superficies del metal y cerámico; este material intermedio puede tratarse de adhesivos orgánicos, aleaciones metálicas, cementos, vidrio/vitrocerámica, o diferentes mezclas de óxidos. Los adhesivos ofrecen una resistencia favorable por debajo de los 250°C, por lo que no se recomiendan para aplicaciones a alta temperatura; la unión adhesiva es empleada en el revestimiento cerámico en ductos de aceite. Por otra parte, las uniones producidas por soldadura fuerte con

aleaciones de aporte pueden soportar altas temperaturas según el material de aporte que se utilice, y pueden obtenerse uniones resistentes, dúctiles y con conducción tanto térmica como eléctrica. Comúnmente se encuentran uniones de cerámicas de óxido unidas a metales para aplicaciones en componente eléctricos y electrónicos [8, 9, 75].

Como se mencionó anteriormente no hay una ruta de unión perfecta, a través de cada proceso de unión se obtienen características únicas lo que resulta beneficioso dependiendo la aplicación. En el caso de uniones de metal con cerámicas avanzadas se busca incrementar la resistencia mecánica (tenacidad) y la resistencia a la corrosión respecto a la parte metálica, así como la obtención de ensambles herméticos. Además, varios procesos de unión se ven limitados en su uso comercial debido a su costo; por ejemplo, el alto costo de producción de las uniones por difusión limita su uso, mientras que, en el caso de las uniones indirectas, aunque la inversión inicial para equipamiento es alta, los procesos se pueden adaptar para su producción en masa lo que apunta a que sea viable económicamente [79]. En la tabla 3.1 se presenta una comparación general de los procesos de unión para los sistemas metal-cerámico.

Tabla 3.1 Comparación de procesos de unión empleando metales unidos a cerámicos avanzados. [79]

Técnica de unión	Características				
	Resistencia	Capacidad de temperatura	Resistencia a ambientes severos	Hermeticidad	Costo de operación
Unión mecánica	B/M	B	B	B	M
Unión por difusión	Muy bueno	A	A	A	M/A
Adhesivo	B	B	B	B	B
Soldadura fuerte	Bueno	M/A	A	A	M/A
Otros (adhesivos cerámicos, cementos, vidrio, etc.)	B/M	A	M	M	M

B, bajo; M, medio; A, alto.

3.2.1 Soldadura fuerte (brazing)

Durante el proceso de unión por soldadura fuerte se utiliza un material de aporte entre las superficies a unir, el aporte se funde por encima de 450°C, pero por debajo del punto de fusión de dichos materiales base. El metal de aporte fundido fluye y se distribuye entre los espacios de las superficies, posteriormente solidifica uniendo a los materiales [8, 9, 12, 80, 81]. Generalmente la soldadura fuerte produce una unión más resistente que la producida por soldadura blanda, dado que el material de aporte funde a alta temperatura y consiste en aleaciones resistentes; por tanto, pueden operar a una temperatura inferior al punto de fusión del material de aporte [8, 80, 81].

El material de aporte es de una composición diferente de los materiales base, y se distribuye sobre las superficies mediante el mojado, la reacción química y la extensión, formando enlaces químicos entre el material de relleno y el material base [81]. Para el proceso de soldadura fuerte toda la estructura se eleva a la temperatura de unión, de manera que el efecto térmico es uniforme en los materiales base; el sustrato base no se funde durante el proceso de unión, pero puede ocurrir una fusión limitada que no produce cambios significativos en su composición [80]. Durante la unión por soldadura fuerte generalmente ocurre una interdifusión entre el material de aporte y el sustrato, de modo que se trata de un proceso versátil para unir diferentes materiales como metales, cerámicas, polímeros y materiales compuestos [8, 80, 81]. El enlace formado puede ser metálico, iónico, covalente o mixto iónico-covalente, dependiendo la naturaleza específica del material de aporte y de los materiales base [81]. El material base seleccionado tiene el efecto principal sobre la resistencia y durabilidad de la unión; el factor más importante es la facilidad o dificultad de que el material base sea mojado por el material de aporte fundido y pueda lograrse la unión [8, 81]. En la tabla 3.2 se muestra la soldabilidad de unión de diferentes materiales base. Los materiales cerámicos tienen una alta dificultad de unión debido a la baja mojabilidad que llegan a presentar, sin embargo, esta interacción puede incrementarse si se utilizan metalizados sobre la superficie cerámica o se opta por seleccionar un material de aporte con elementos activos que faciliten el mojado [9, 75]. Ningún sistema es imposible de unir, pero es importante reconocer las características de los materiales a unir para seleccionar los mejores parámetros y lograr la unión resistente.

Tabla 3.2 Facilidad de unión de varios materiales base por el proceso de soldadura fuerte [81].

Grado de dificultad	Materiales
Fácil	• Cu, Ni, Co, y sus aleaciones • Aceros • Metales preciosos
Intermedio	• Al, W, Mo, Ta, y aleaciones con más de 5% de metales que forman óxidos refractarios • Hierro fundido • WC
Difícil	• Ti, Zr, Be, y sus aleaciones • Cerámicos • Grafito • Vidrios
Imposible	• Ninguno

Para que la unión tenga una estabilidad dimensional debe considerarse el método de calentamiento a partir de las características de los materiales a unir, así como el tamaño, cantidad y tasa de producción requeridas [81]. Existe varias técnicas de soldadura fuerte según el método de calentamiento utilizado, en la tabla 3.3 se muestran las características de los métodos más importantes en la industria. Sin embargo, existen

métodos especializados en calentamiento localizado como soldadura fuerte por láser, soldadura fuerte por haz de electrones y soldadura fuerte por ultrasonido que se utilizan con poca frecuencia [12, 74, 82]. En la mayoría de los ensambles producidos por soldadura fuerte el peso de las piezas por sí solo es suficiente para mantenerlas unidas, aunque en algunas configuraciones se utilizara bloques de fijación metálicos [81]. Por tanto, para uniones metal/cerámico no todas las técnicas de soldadura fuerte pueden utilizarse. Generalmente se opta por producir las uniones de este tipo por las técnicas en horno ya sea con atmósfera controlada o en vacío, que permiten versatilidad para las necesidades según los materiales metal y cerámico seleccionados. La soldadura fuerte en atmósfera y vacío permite una elección amplia de metales de aporte [12].

Tabla 3.3 Clasificación de los procesos de soldadura fuerte según el método de calentamiento [12].

Técnica de unión por soldadura fuerte	Características					
	Costo de inversión	Costo de operación	Producto de salida	Fundente requerido	Versatilidad	Habilidad requerida por el operador
Antorcha (flama)	B/M	M/A	B	Si	A	Si
Resistencia eléctrica	M	M	M/A	Si	B	No
Inducción	M/A	M	M/A	Si/No	M	No
Horno (atmósfera)	M/A	M	A	Si/No	M	No
Horno (vacío)	A	B	A	No	M	No
Inmersión (baño fundente)	B/M	M/A	B/M	Si	B	Si
Infrarrojo	M	B	M	Si/No	B	No

B, bajo; M, medio; A, alto.

3.2.2 Parámetros del proceso de unión por soldadura fuerte

La resistencia de la unión, resistencia a la fatiga, susceptibilidad a la corrosión y la estabilidad a alta temperatura son puntos adicionales determinados por la selección del diseño de unión, el material de aporte y los parámetros de procesamiento. Los metales de aporte están disponibles en diferentes formas como lámina, pasta fundente, revestimiento o polvo; durante el proceso, dicho aporte debe mantenerse en su posición hasta que se alcance la fusión por lo cual diseño y el tipo de método de calentamiento es primordial para lograr la unión [12, 81]. Al elegir el metal de aporte, el primer paso es seleccionar la temperatura de unión de soldadura fuerte. Debe corroborarse que el material de aporte se funda por debajo del punto de fusión de los materiales base o a una temperatura de refinamiento microestructural que no afecte su resistencia. El aporte debe tener la suficiente fluidez para distribuirse entre los sustratos por acción capilar, así como poder difundirse sin una dilución o erosión súbita del material base [81]. Un metal de aporte con un rango de fusión estrecho fluye fácilmente, debido a que las líneas solidus y liquidus se encuentren cercanas no coexistirán como mezclas de fases líquida y sólida, es decir, no se presentará licuación [12].

La temperatura durante el proceso de unión es importante, el ciclo de calentamiento implica la velocidad de calentamiento, la temperatura máxima de unión, el tiempo de permanencia por encima del punto de fusión del aporte y la velocidad de enfriamiento [8]. El mojado del metal de aporte incrementa al aumentar la temperatura, así como a un mayor tiempo el aporte fundido tiene a esparcirse una mayor distancia sobre los sustratos. Además, altas temperaturas de unión promueven la interacción entre el material base y el aporte para cambiar la composición del aporte de soldadura, también puede evitar el agrietamiento por estrés [12]. Una velocidad de calentamiento rápida limita las reacciones que pueden ocurrir por debajo de la temperatura de unión, pero está limitada por los gradientes de temperatura del conjunto que pueden provocar distorsiones y reacciones no uniformes entre el relleno y el sustrato [8]. Generalmente, para producción industrial, se busca economizar la energía térmica manteniendo al mínimo la temperatura y tiempo, manteniendo una buena calidad que no afecte el material base y minimizando las interacciones entre el material base y el aporte [12]. En soldadura fuerte pueden emplearse atmósferas gaseosas puras y mezclas de CO_2 , CO y H_2 ; gases inertes como Ar , N_2 , CH_4 ; atmósfera de vacío; o una combinación de gas y vacío. Estas atmósferas controladas tienen como objetivo promover el mojado y el flujo del material de aporte a través de la prevención de formación de óxidos y eliminación de películas de óxido durante el proceso de soldadura fuerte [81].

3.2.3 Defectos en uniones metal-cerámico

Generalmente, hay un aumento de la resistencia mecánica, térmica y química en las uniones metal/cerámico según la elección de los materiales y la aplicación específica que se busca para la unión. Sin embargo, los cerámicos y metales tienen claras diferencias físicas y químicas, por tanto, para que estos sistemas puedan unirse eficientemente se deben tener en cuenta los problemas que estas desigualdades pueden ocasionar. En la figura 3.3 se observan los defectos que pueden ocurrir durante la unión metal/cerámico. Una capa de reacción producida por el mojado o por la capacidad de unión química y física con baja compatibilidad puede provocar defectos tipo isla o zonas no unidas en la interfase, debilitando la unión especialmente en el caso de uniones en estado sólido. Asimismo, si la capa de reacción tiene un alto espesor o forma una capa de óxido interfacial, conlleva a incrementar su fragilidad y por tanto que sea más susceptible al agrietamiento [9, 83]. Además, si durante el proceso de unión se desprenden o absorben gases puede causar poros o porosidad, y la formación de compuestos frágiles o intermetálicos pueden provocar agrietamiento [81]. Cuando partículas de impurezas o un material orgánico queda atrapado entre las superficies a unir crea inclusiones en la interfase de unión, este defecto incrementa las tensiones locales y promueven la formación y crecimiento de grietas [9].

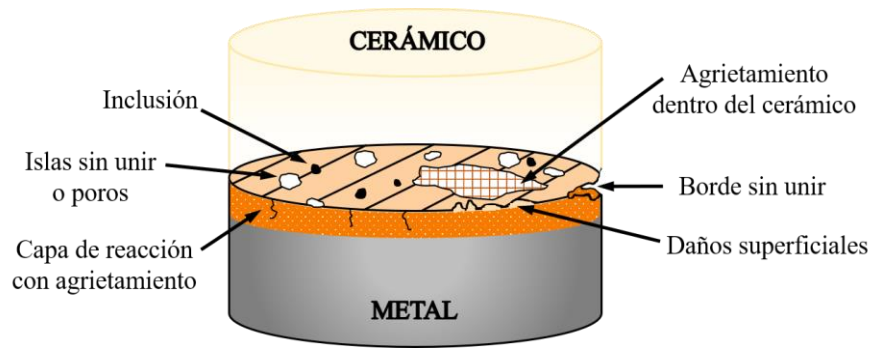


Figura.3.3. Esquema de varios defectos que pueden presentarse en uniones metal-cerámico [9, 78, 83, 84].

El factor más importante que pueden ocasionar la fractura de la unión es el desajuste de la expansión térmica entre los dos componentes unidos [78]. Cuando la unión se enfría, el cerámico queda sometido a tensiones de tracción los cuales pueden provocar el crecimiento de grietas formadas durante el proceso de unión o bien crear nuevas. La magnitud y distribución de las tensiones residuales en las interfaces metal/cerámico dependen de la geometría de unión, la temperatura, el espesor y la composición de las capas de reacción formadas [9]. En muestras cilíndricas las tensiones térmicas aumentan con el diámetro de la muestra, alcanzando su máximo cerca del borde; mientras que, las muestras rectangulares concentran las tensiones en los bordes afilados por lo que se debe considerar el diseño para disminuir este problema [9, 84]. La distribución de la tensión térmica o residual no es uniforme en la unión metal/cerámico, la concentración de esfuerzos incrementa con la proximidad de la interfase y la superficie libre. El efecto más dañino es causado por los esfuerzos térmicos de tracción en la interfase o en la parte cerámica [83]. La mayoría de las uniones metal/cerámico se fracturan de manera frágil, por lo tanto, para el estudio de la resistencia mecánica se recomienda un análisis estadístico debido a la dispersión de los resultados [9, 83]. El estrés térmico en el sistema metal/cerámico se puede atenuar insertando un metal con un coeficiente de expansión térmica similar al del cerámico para disminuir la magnitud de dicho esfuerzo, o usando un metal dúctil entre el metal y cerámico que se deforme plásticamente bajo la tensión térmica, o bien una combinación de los dos métodos [9, 84].

3.3 Mojabilidad

Un fenómeno muy importante a tomarse en cuenta en la unión de materiales disímiles es la mojabilidad. La mojabilidad es definida como la habilidad de una fase líquida de esparcirse sobre una superficie sólida, durante este fenómeno la química de la superficie y las fuerzas superficiales, como las fuerzas de Van Der Waals o las fuerzas electrostáticas, son fundamentales para determinar si el fluido mojará o no la superficie de interés [13, 14].

Durante el proceso de soldadura fuerte se incrementa la temperatura del ensamble o conjunto hasta fundir el material de aporte; posteriormente, a través de acción capilar, el aporte se extiende sobre las superficies de los materiales base manteniéndolos unidos al solidificarse formando la interfase de unión [9, 80]. La mojabilidad es el factor dominante en la soldadura fuerte para poder desarrollar la unión a través del contacto íntimo entre los materiales a unir. El mojado consiste en que el metal de aporte líquido se extiende y adhiere en una capa delgada y continua sobre el material base sólido. La acción capilar o flujo capilar es la fuerza por la cual un líquido que está en contacto con un sólido se distribuye entre las superficies de contacto [80]. La eliminación de dos superficies para formar una interfase reduce la energía total del sistema [9]. A través del flujo capilar, el metal de aporte líquido reduce la energía superficial de una interfase sólido-vapor para lograr mojar el sustrato sólido [81]. Dicho fenómeno se rige de acuerdo con la ecuación de Young [8, 9, 80, 81, 85–87]:

$$\cos(\theta) = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl})/\gamma_{lv} \quad (3.1)$$

Donde γ_{sv} , γ_{sl} y γ_{lv} son las tensiones superficiales sólido-vapor (aire), sólido-líquido y líquido-vapor respectivamente, y θ es el ángulo de contacto o ángulo de mojado. El flujo capilar se favorece a ángulos de mojado bajo. Por lo tanto, un buen mojado o sistema reactivo se presenta con $\theta < 90^\circ$, el mojado perfecto se encontraría con $\theta = 0$. El sistema no reactivo ocurre cuando el ángulo es elevado, $\theta > 90^\circ$, es decir el mojado es muy bajo o no hay mojado [9, 15, 81, 82, 88]. Cuando se establecen las condiciones de mojado, las fuerzas capilares producen el flujo del metal de aporte líquido y este llena el espacio libre entre la junta [81]. El mojado puede ser físico o químico dependiendo de las características intrínsecas establecidas entre el sólido y el líquido. Durante el mojado físico las fuerzas reversibles de Van der Waals actúan en la interfase, mientras que en el mojado químico ocurren reacciones químicas entre el sólido y líquido que dan lugar a enlaces fuertes [9]. La energía libre total del sistema puede ser expresado como:

$$G = G^\circ + A\gamma \quad (3.2)$$

Donde A es el área interfacial, γ es la energía libre por unidad de área y, G° es la energía libre del sistema. En la figura 3.4 se presenta un esquema que describe el fenómeno de mojado.

La mojabilidad se determina mediante el equilibrio entre las fuerzas adhesivas (entre partículas diferentes) y fuerzas cohesivas (entre partículas similares) [88]. El trabajo de adhesión, W_{ad} , se define como la energía necesaria para separar dos superficies diferentes, es decir, representa el esfuerzo por unidad de superficie que es necesario para romper los enlaces interfaciales y crear dos superficies libres, una sólido-vapor y otra líquido-vapor [85, 88]. Por consiguiente, W_{ad} es un parámetro termodinámico, y puede relacionarse con la energía interfacial como [9]:

$$W_{ad} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (3.3)$$

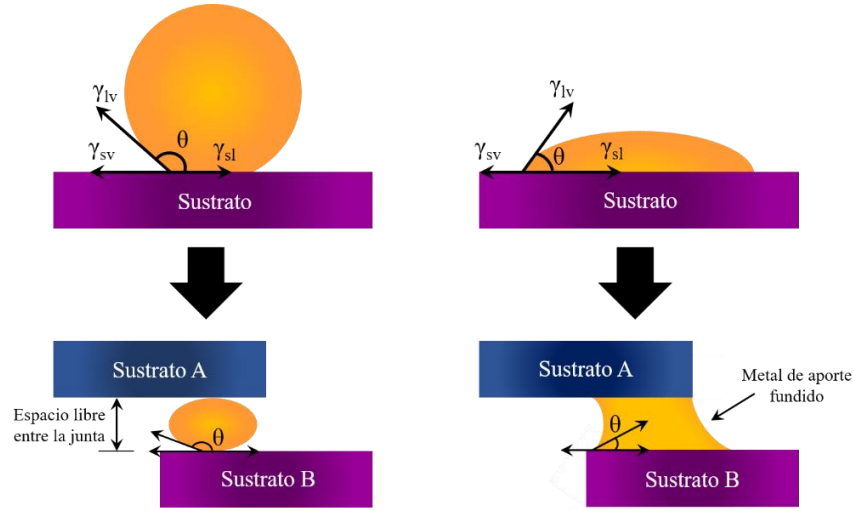


Figura 3.4 Esquema de la relación entre ángulo de contacto y la tensión superficial. Cuando $\theta > 90^\circ$ el mojado no es suficiente, mientras que $\theta < 90^\circ$ el mojado es suficiente [9, 12, 15, 77, 82].

La ecuación revela que cuanto menor es la energía interfacial, γ_{sl} , mayor es el trabajo de adhesión, W_{ad} , que fortalece la unión entre cerámico y metal, y en consecuencia brinda como resultado uniones adherentes [9, 80]. Además, a través de relación directa de θ y la energía superficial del líquido, la energía de adhesión sólido-líquido puede ser evaluada por la ecuación Young-Dupré:

$$W_{ad} = \gamma_{lv} (1 + \cos\theta) \quad (3.4)$$

Donde la cantidad de W_{ad} describe la estabilidad termodinámica de las interfaces entre materiales disímiles. Los valores de θ y γ_{lv} pueden ser medidos experimentalmente [88]. La mojabilidad tanto en sistemas metal/metal y metal/cerámico conducen a reacciones en la interfase sólido-líquido, en otras palabras, la simple disolución del sólido en el líquido o la formación de una capa tridimensional de un nuevo compuesto [85]. Los principales aspectos que controlan la mojabilidad son: las propiedades superficiales (tensión superficial), la microestructura del material cerámico y la reactividad de la aleación de aporte con la cerámica en la atmósfera de soldadura fuerte [9, 77]. El principal problema para uniones de soldadura fuerte en materiales cerámicos es el no mojado, por regla general los metales tienen una baja adherencia a la cerámica. Los metales líquidos no mojan al sustrato cerámico a menos de se presente una reacción entre la interfase cerámica-metal que incremente el mojado del metal líquido [77]. Los cerámicos avanzados son materiales electrónicamente estables fuertemente unidos mediante enlaces iónicos o covalentes, sin enlaces libres que para atraer electrones libres asociados con las cargas metálicas; por lo cual la interacción entre metales líquidos y sustratos cerámicos sólidos solo es posible tras la disociación parcial o completa de los

enlaces atómicos [8, 9]. Un ángulo de contacto entre 5° y 20° de metal líquido sobre cerámico se considera un alto mojado [89].

En resumen, el ángulo de contacto (θ) es el parámetro para definir el mojado que es aplicado en la ecuación de Young. La ecuación de Young describe el equilibrio entre las tensiones superficiales del líquido y sólido en las tres interfases de contacto, es decir, las tensiones entre la gota líquida y la superficie sólida (γ_{sl}), la gota líquida y la atmósfera (γ_{lv}) y, la superficie sólida y la atmósfera (γ_{sv}). Cuando el ángulo de contacto (θ) tiene un valor inferior a 90° significa que la fase líquida moja la superficie sólida, por tanto, la energía libre en el sistema está disminuyendo; si $\theta = 0^\circ$ se le denomina mojado perfecto y es aquí donde el sistema estará en equilibrio cuando la capa líquida cubra toda la superficie sólida. Mientras que, si el ángulo de contacto es mayor a 90° no existen las condiciones adecuadas para el mojado, denominado entonces como bajo mojado o mojado parcial, si $\theta > 180^\circ$ la gota líquida se extrae completamente fuera de la superficie sólida por lo que se le denomina como condición de no mojado [9, 13, 14, 85, 86].

3.3.1 Mojado no reactivo, disolutivo y reactivo

En general, se pueden describir 3 tipos principales de mojado: mojado no reactivo (o adsorptivo), mojado disolutivo y mojado reactivo [87]. Si no ocurre ninguna reacción entre el líquido y el sólido, se le denomina como sistema inerte [14–16]. En cambio, cuando el equilibrio termodinámico se presenta, algunos átomos serán adsorbidos en el sustrato, el espesor de dicha interacción dependerá de la afinidad de los elementos del líquido sobre el sustrato [13]. Se denomina como sistema reactivo cuando interacción entre la superficie y el líquido favorece la formación de intermetálicos en la interfase, asimismo se le llama sistema disolutivo si el líquido formado es capaz de disolver el sustrato y forma cráteres a lo largo de la interfase formada [14].

El mojado no reactivo ocurre cuando la interacción entre las 3 tensiones interfaciales permite un bajo ángulo de contacto y, al mismo tiempo no se produce disolución ni reacciones entre las fases sólida y líquida; el sólido conserva su geometría plana original a pesar del metal líquido extendido. Durante este fenómeno no existe una fuerza impulsora termodinámica para que los componentes A y B reacciones para formar una fase nueva (ΔG positivo), sin embargo, se presenta una adhesión de los componentes [88]. Generalmente el mojado no reactivo ocurre en sistemas de baja temperatura, sin embargo, ocurre a alta temperatura cuando: a) las fases sólida y líquida son mutuamente inmiscibles; b) la fase líquida está en equilibrio químico con la fase sólida, es decir, se encuentra saturada de elementos sólidos; c) la temperatura no es lo suficientemente alta para permitir una difusión rápida de los átomos de la fase sólida hacia la fase líquida. Por otra parte, durante el mojado no reactivo puede ocurrir que la extensión del metal líquido sea más rápida

que el proceso de disolución, así que el frente del líquido se mueve rápidamente sobre una superficie plana sin modificarla [87].

A altas temperaturas, siempre existe disolución de sustrato cerámico cuando entra en contacto con un metal líquido, independientemente de la reactividad del metal [90]. Con el incremento de la temperatura la movilidad del átomo es mayor, dando lugar a cierta disolución de la fase sólida en la matriz fundida. Incluso si no se producen reacciones, la composición de la fase líquida cambia con el transcurso del tiempo. En consecuencia, cambia la tensión superficial y se produce una condición dinámica, γ^{din} ; es decir, γ^{din} es la tensión superficial en el momento de la creación de una nueva superficie [9, 87]. La interfase sólido-líquido ya no se mantiene en un plano, sino que se forman surcos y/o crestas de tamaño micrométrico por debajo de la gota [87]. En otras palabras, la disolución reduce el ángulo de contacto a través de la disminución de la tensión superficial del líquido, y posteriormente formando el cráter debajo de la gota cuyo ángulo de contacto es menor al ángulo inicial [85]. La etapa disolutiva del proceso de mojado suele ser muy rápida; la disolución incrementa debido a los movimientos capilares de Marangoni del soluto. La ecuación de Young ya no es válida, el equilibrio de la línea triple debe considerar los vectores verticales de tensión superficial, expresados por la regla de Neumann (ver, figura 3.5) [87]:

$$\frac{\gamma_{sl}}{\sin\theta_1} = \frac{\gamma_{sv}}{\sin\theta_2} = \frac{\gamma_{lv}}{\sin\theta_3} \quad (3.5)$$

A medida que el proceso de disolución cambia las tensiones superficiales γ_{lv} y γ_{sl} , surge un nuevo ángulo de contacto. Si el nuevo ángulo es menor que el inicial, tan pronto como se alcanza el valor crítico la gota de líquido saturado se extiende sobre el sustrato sólido produciendo desprendimiento; en la cual la interfase sólido-líquido resultante puede asumir un contorno sigmoideo característico [87]. El tiempo de dispersión es mayor que en el mojado no reactivo, que pueden ser entre segundos y cientos de segundos, dependiendo la solubilidad del sólido en el líquido, el tamaño de la gota, el ángulo de contacto y la temperatura [85].

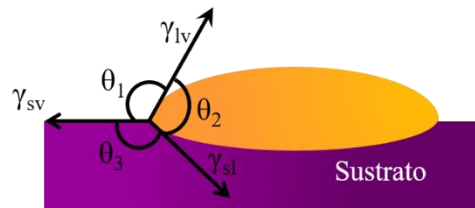


Figura 3.5 Configuración del equilibrio en presencia de la disolución del sólido. [87]

Durante el mojado reactivo, ocurren interacciones químicas en la interfase sólido-líquido, produciendo nuevas especies que a su vez pueden modificar la mojabilidad del sistema, a través de la formación de nuevas fases interfaciales [87]. En el mojado reactivo la energía libre de Gibbs es negativa para que los

componentes A y B reaccionen para formar una nueva fase [88]. El compuesto que se puede formar depende de la naturaleza química del sistema. Las reacciones que pueden tener lugar entre sólido y líquido se pueden clasificar en 4 categorías principales según el grado de saturación de las fases involucradas [9]:

- Reacciones donde sólo la fase sólida no está saturada con los constituyentes de la fase líquida.
- Reacciones donde sólo la fase líquida no está saturada con los constituyentes de la fase sólida.
- Reacciones sin saturación de la fase sólida con respecto de la fase líquida o viceversa.
- Reacciones con formación de compuestos interfaciales.

El modelo *Reaction Product Control* (RCP) permite describir el mojado reactivo, consiste en la formación de un nuevo compuesto en la línea triple a través de la transición de la energía superficial. Dicho modelo se muestra en la figura 3.6. En primer lugar, la superficie del sustrato sólido se encuentra sin reaccionar en un ángulo inicial θ_0 , la tensión interfacial se mantiene constante (etapa 1). Posteriormente comienza la difusión de los constituyentes de los materiales hasta que el esparcimiento del líquido es detenido por un sustrato no mojado delante de la línea triple de líquido-sólido-vapor (etapa 2), entonces las energías interfaciales de γ_{sl} y γ_{sv} disminuyen. El avance se da únicamente a través del crecimiento lateral de la capa de producto de reacción mojabable (P), hasta que el ángulo de contacto (θ_F) alcanza el equilibrio termodinámico sobre el producto de reacción, $\theta_F = \theta_P$ (Etapa 3); en ese momento es donde el elemento reactivo contenido en el líquido tiene acceso al sustrato sólido [9, 85, 86].

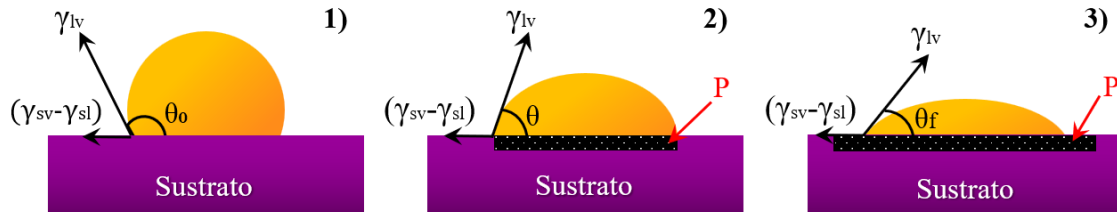


Figura 3.6 Representación esquemática del modelo RPC [85, 86].

La cinética del proceso de extensión del líquido es compleja. Sin embargo, se ha desarrollado un modelo para la etapa de mojado cuasi-lineal controlado por el proceso de disolución en función del tiempo [86]. La velocidad de la línea triple en el mojado limitado por reactivo depende del ángulo de contacto instantáneo, donde la variación con el tiempo sigue la relación [87]:

$$\cos\theta_F - \cos\theta = (\cos\theta_F - \cos\theta_0)\exp(-kt) \quad (3.6)$$

Donde θ_F y θ_0 son el ángulo de contacto final e inicial, t es el tiempo, y k es la constante cinética de la reacción de disolución del sustrato en la línea triple.

3.3.2 Elementos activos para metales de aporte

La soldadura fuerte puede emplearse para unir cerámicos avanzados, ya sean óxidos, nitruros o carburos, en sistemas cerámico/cerámico o metal/cerámico. Antes era forzoso metalizar la superficie del cerámico para lograr mejorar el mojado del metal de aporte (por ejemplo, metalizar con Mo-Mn), conocido como soldadura fuerte indirecta; mediante la metalización es posible incrementar la energía superficial, γ_{sv} , y, por tanto, aumentar la mojabilidad. Actualmente se evita este proceso utilizando elementos activos en el metal de aporte, de ahí que a este proceso se le conozca como soldadura fuerte activa [9, 15, 91, 92]. Para aplicaciones de alta temperatura, existen 7 clases o subfamilias de aleaciones de aporte reconocidas por la norma ISO 17672:2016 que son: Al, Ag, CuP, Cu, Ni, Pd y Au [15, 82]. Aleaciones de plata, cobre y titanio conforman la base de muchos de los materiales de aporte para soldadura fuerte activa, comúnmente conocidas con las siglas ABA (*active brazing alloys*) [8, 9].

Para reducir el ángulo de contacto en sistemas no reactivos se introducen pequeñas cantidades elementos activos en la aleación de aporte para soldadura fuerte. Al adicionar dichos elementos activos se libera energía libre de reacción, y en consecuencia se disminuye la tensión superficial del líquido, o bien se incrementa la segregación del oxígeno en la interfase metal-cerámico [9, 77, 90–92]. El ángulo de contacto entre un metal líquido y un sustrato cerámico generalmente presentan ángulos mayores a 90°, pero al agregar elementos activos al líquido puede reducirse a valores menores a 60° [90]. El contenido del elemento activo en el aporte debe ser razonable, de lo contrario, aumentará la fragilidad de la junta [91, 93]. El metal activo reacciona con la superficie cerámica y forma una capa interfacial que puede mojarse con el metal de aporte [12]. En la tabla 3.4 se muestran algunas aleaciones de aporte activas.

Tabla 3.4 Elementos activos y rellenos usados en soldadura fuerte [15, 91, 93].

Sistema	Elementos activos y sus aportes
Ti-base	Ti, Ti-Cu, Ti-Ni, Ti-Al, Ti-Fe, Ti-Cu-Ag, Ti-Al-V, Ti-V-Zr
Ni-base	Ni, Ni-Cr, Ni-Ti, Ni-Mo, Ni-Nb, Ni-W, Ni-Si-Cr-Zr
Al-base	Al, Al-Cu, Al-Si, Al-Ti, Al-V, Al-Nb, Al-Cr, Al-Si-Cu
Cu-base	Cu, Cu-Ti, Cu-Pd-Ti, Cu-Zn-Ti, Cu-Ni-Mn-Nb
Zr-base	Zr, Zr-Ni

Los elementos activos son Ti, Ni, Al, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta y Cr, entre otros. Estos elementos reaccionan con la superficie cerámica, promueven la disociación, formando una capa de reacción y, posteriormente logran un enlace químico entre el cerámico y el metal [9, 91, 93]. En el caso de óxidos cerámicos como Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 y MgO , la mojabilidad depende de la afinidad del metal líquido con el oxígeno;

metales activos como titanio, zirconio, silicio, aluminio, hafnio, manganeso o litio pueden mojar la superficie de óxidos cerámicos, es decir incrementan la adherencia. Así mismo, los cerámicos covalentes sin óxido, como el diamante, SiC, Si₃N₄ y BN, también requieren una reacción química interfacial y la disociación del sustrato sólido; metales de transición como W, Fe, Ti o Ta tienen una alta afinidad por iones cerámicos por lo cual pueden mojar a cerámicos covalentes [8, 9, 12].

El titanio es el elemento activo más importante, promueve el mojado a medida que reacciona con el sustrato cerámico [9, 15]. El mojado y la adhesión a carburo de silicio, nitruro de silicio y SiAlON mejora con las adiciones de titanio [8, 12]. Sin embargo, es necesario que la atmósfera de unión sea muy inerte o de alto vacío para evitar la formación de películas no metálicas que anulen la actividad del componente activo y comprometan la integridad de la unión [10]. Titanio, así como zirconio, berilio y aluminio, pueden formar óxidos más estables que las fases cerámicas y pueden establecer una continuidad química entre las superficies a unir; es decir, el óxido formado incrementa el mojado. La cantidad de titanio que puede adicionarse al metal de aporte activo se ve limitada por el incremento de la temperatura tolerable por el líquido y, el riesgo de reacción con el oxígeno atmosférico [15, 92].

3.3.3 Mojado sobre sustrato de Al₂O₃

La magnitud de las tensiones superficiales y de la reactividad de los productos entre el aporte y el material base indican si un líquido moja o no una superficie [9, 81]. En general, los metales líquidos tienen una alta energía superficial (γ_{lv}); dicha energía se encuentra entre 0.5 J/m² y 2 J/m² para metales de bajo y alto punto de fusión respectivamente [85, 86]. Debido a que en esta investigación se enfoca en uniones disímiles de Al₂O₃ y compuestos de Al₂O₃-SiC unidos a titanio empleando como material de aporte una aleación base Ni, en la tabla 3.5 se presentan las tensiones superficiales (γ_{sl}) de diferentes metales base níquel sobre Al₂O₃. Según lo observado, a temperaturas elevadas se presenta una reacción fuerte de níquel líquido sobre Al₂O₃, mostrados como valores altos de tensión superficial; pero solo hay un mojado y adherencia moderada sobre Al₂O₃. No obstante, cuando se añaden los elementos activos como el Ti y Cr, disminuye la tensión superficial entre el sólido y el líquido creciendo el trabajo de adhesión sobre Al₂O₃.

En la figura 3.7a se presentan la recopilación de datos de varios autores sobre el ángulo de mojado de diferentes aleaciones metálicas sobre sustrato de Al₂O₃. El ángulo de contacto del Ni puro sobre alúmina se encuentra entre el 107-150° por lo que se considera un bajo mojado; dichos resultados se reportan a 1470-1580°C (T_{m-Ni} =1455°C). Por otra parte, el Ti puro tiene un ángulo de 42° a 1700°C (T_{m-Ti} =1668°C), lo que se considera como un alto mojado. El Cr puro también tiene un mojado bueno, 65°, aunque este lejos de su punto de fusión (T_{m-Cr} =1857°C); mientras tanto el Fe no moja al sustrato de Al₂O₃ a los 1550°C

($T_{m-Fe} = 1538^{\circ}C$). El Al se funde a los $660^{\circ}C$, pero a $950^{\circ}C$ tiene un ángulo de 89° , mientras que a los $1250^{\circ}C$ se presenta 48° de ángulo de mojado; por tanto, es un claro caso de que a mayor temperatura incrementa el mojado de óxido de aluminio. En algunos casos, el aumento de la mojabilidad es consecuencia de la formación de una capa de adsorción interfacial de compuestos intermedios (oxígeno-metal); por ejemplo, formación de Ti en TiO que presenta un marcado carácter metálico. Los solutos con fuertes interacciones oxígeno-metal pueden formar un nuevo óxido en la interfase mediante reacciones redox. Por lo tanto, cuanto más metálicos sean los productos de la reacción mejor será el mojado del sustrato cerámico [92].

Tabla 3.5 Tensión superficial de diferentes metales líquidos sobre sustrato de Al_2O_3 en vacío.

Metal líquido	Concentración (%at.)		Temperatura ($^{\circ}C$)	Tensión superficial, γ_{sl} (J/m^2)	Referencia
	Ti	Cr			
Ni	-	-	1500	2.44	Howe J. [94]
Ni	-	-	1000	2.2	Mishra S. y col. [77]
Ni-Ti	~ 10	-	1500	1.45	Naidich Y.V. y Zhuravlev V.S. [95]
Ni-Ti	0.005	-	1475	1.725	Kurkjian C. y Kingery W. [96]
Ni-Ti	0.95	-	1475	1.725	
Ni-Cr	-	1	1475	1.725	
Ni-Cr	-	9.73	1475	1.725	

Por otra parte, en la figura 3.7b se observa Ni con diferentes elementos activos para mejorar el mojado sobre Al_2O_3 . En general, se observa que la adición de Ti tiene el mejor efecto en la mojabilidad de Al_2O_3 , alcanzando el mojado más bajo para $TiNi$ ($\theta < 40^{\circ}$). Además, con las adiciones de Cr y/o Fe al Ni se obtiene un mojado moderado. Para el sistema Ni_3Al la adición de Al disminuye ligeramente el ángulo de contacto del Ni puro para acercarse a 90° , pero el incremento de la temperatura no cambia drásticamente el ángulo de contacto; a una temperatura de $1397^{\circ}C$, $\theta = 94^{\circ}$, mientras que, a $1550^{\circ}C$, $\theta = 83^{\circ}$. Adiciones de Ti promueven el mojado de la alúmina por el Ni. Se forman enlaces fuertes metal-oxígeno a partir de la disminución en la energía interfacial metal-alúmina, dicho fenómeno se presenta a través de la adsorción selectiva de átomos de titanio en la interfase. Los enlaces electropositivos del soluto que forman enlaces metal-oxígeno más estables que el solvente, tienden a ser tensioactivos o surfactantes influyendo en la reducción de la tensión superficial, lo que disminuye el ángulo de contacto [97]. Por lo que se refiere a la información recopilada en dichas gráficas, experimentos fueron realizados bajo diferentes atmósferas como vacío, Ar, H_2 , He; sin embargo, los resultados no tienen variaciones significativas entre las diferentes

atmósferas [98–100]. Al utilizar atmósfera de vacío ocurre evaporación de Ni, lo que puede llevar a una disminución del O con el tiempo [99]. Así mismo, la cinética de la expansión de la gota es mucho más rápida en alto vacío [100].

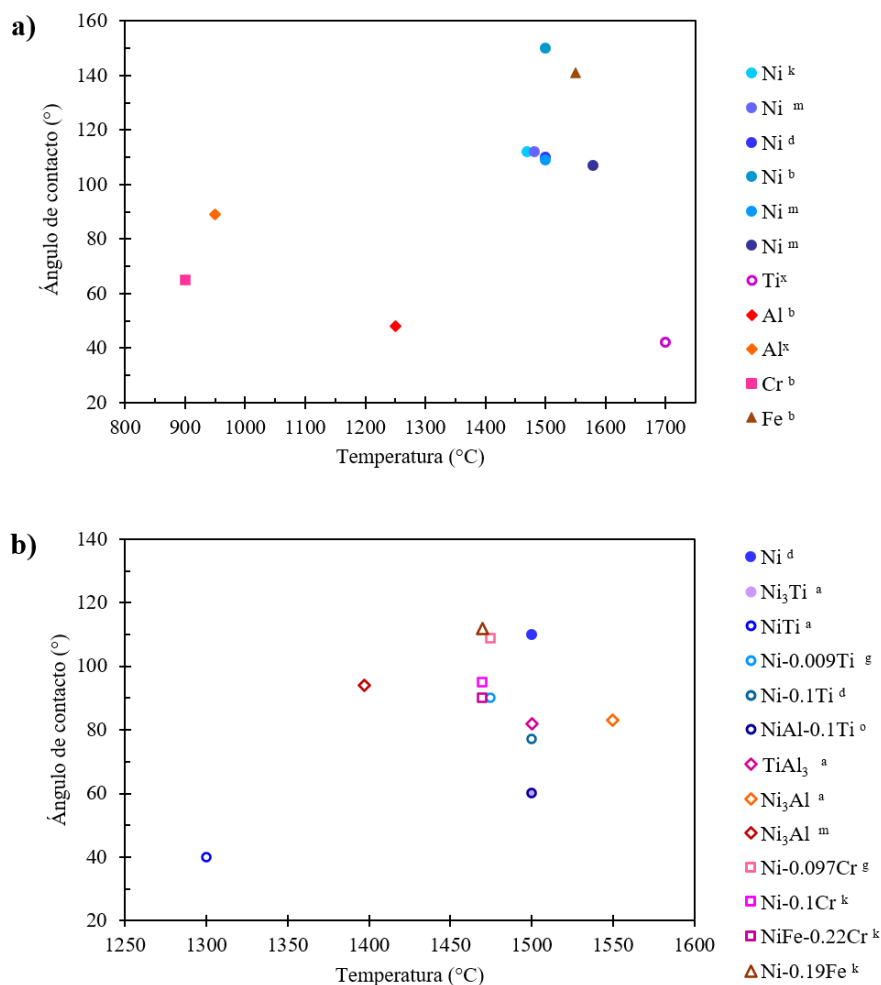


Figura 3.7. Gráfico de ángulos de contacto sobre sustrato de α - Al_2O_3 en atmósfera inerte (vacío, He, H_2 y Ar). a) Ángulo de mojado de diferentes metales líquidos puros sobre alúmina; b) ángulo de mojado de metales líquidos base Ni sobre alúmina. ^g Kurkjian C.R. (1954) [96]; ^a Champion A. (1973) [97]; ^d Naidich Y.V. (1974) [95]; ^k Kritsalis P. (1992) [98]; ^b Howe J.M. (1993) [94]; ^m Merlin V. (1995) [99]; ^x Zhou X.B. (1995) [101]; ^o Silvain J.F. (1998) [100].

Para analizar a mayor detalle la función de los elementos activos sobre el ángulo de mojado se recopila la información en las gráficas de la figura 3.9. En la figura 3.8a, se observa claramente el efecto del titanio en la disminución del ángulo de contacto, pequeñas adiciones ($< 1\%$ at.) disminuyen sutilmente la tensión superficial, γ_{sl} , incrementando la adhesión sobre el sustrato de Al_2O_3 . Sin embargo, cuando adiciona entre el 1-10%at. de Ti el ángulo de contacto disminuye hasta que se encuentra en un rango moderado de mojado (90-60°). Podría ser deseable una alta concentración de elemento activo, sin embargo, el porcentaje de

elemento activo no es lo que gobierna la eficacia del metal de aportación, sino su actividad química general [8]. En cuanto a las adiciones de Cr en níquel se observa el mismo comportamiento en la disminución del ángulo de contacto, observando los menores ángulo a el 10 y 22%at. de Cr, este último alcanza 90° cuando se tiene Fe y Cr. No obstante, se mantiene en un rango de bajo mojado ($> 90^\circ$) como se observa en la figura 3.8b. La adición de Cr en Ni no conduce a la formación de óxido de cromo en la interfase metal/alúmina. La disolución del sustrato de Al_2O_3 en el metal líquido, Ni o NiFe, aumenta con la cantidad de Cr [98, 102]. El cromo tendrá dos efectos: a) una mayor concentración de grupos oxígeno-metal disuelto debido a reacciones interfaciales, que pueden adsorberse en la interfase metal/óxido cerámico; b) una mayor capacidad de adsorción de grupos O-Cr en comparación de grupos O-Ni [102]. En general, pequeñas adiciones de Cr y Ti no tienen un efecto significativo sobre la tensión superficial del Ni; sin embargo, tanto el Ti y Cr reducen notablemente la energía de la interfase. La superficie de óxido cerámico está dominada por aniones de oxígeno, y hay poca atracción entre una superficie de óxido y un metal inerte. Solo los componentes altamente electropositivos, como Cr y Ti, tienden a concentrarse en la interfase a través del proceso de quimisorción. Los materiales que forman óxidos más estables (Cr, Ti) que el disolvente (Ni) se adsorben en la superficie del óxido [96].

Mientras que en el sistema Ni-Al, analizado en la figura 3.9c, tiene un comportamiento similar al efecto del Cr, disminuyendo el ángulo de contacto de Ni puro, pero permaneciendo dentro del rango de bajo mojado. El menor ángulo de mojado fue con un 25%at. de Al en un rango de 82-106° a temperatura de 1397°C. Cabe destacar que el Ni posee mayor contenido de Al en solución respecto a los contenidos de elemento activo de las figuras 3.9a y 3.9b. A concentraciones bajas, el Al incrementa el ángulo de mojado debido a la formación de una capa de óxido en la superficie de la gota que inhibe el mojado. En condiciones que eviten el efecto de la película de óxido sobre la mojabilidad a través de la desoxidación (mecanismos de disolución-evaporación), que ocurre a altas concentraciones de Al, el aluminio aumenta el trabajo de adhesión y por tanto mejora significativamente el mojado de Ni sobre Al_2O_3 [99]. La adición de Ti en NiAl disminuye el ángulo de contacto, además cambia drásticamente el modo de unión y ruptura; cuando se trata de la aleación NiAl la unión es débil y adhesiva, mientras que al contener titanio la unión es fuerte y cohesivo [100].

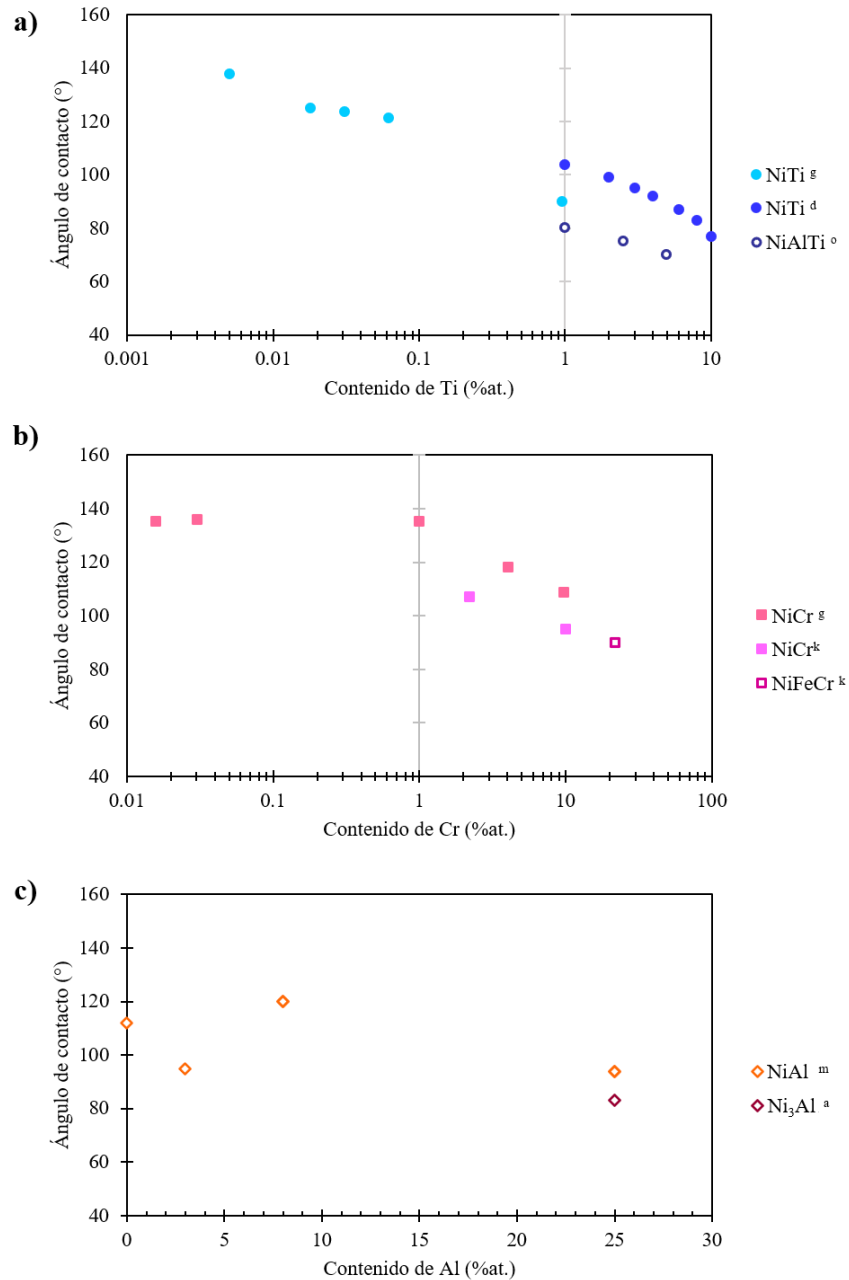


Figura 3.8 Grafico de ángulo de contacto según el efecto de los elementos activos en Ni. a) Contenido de Ti (%at.) en Ni evaluado a 1475°C y 1500°C; b) contenido de Cr (%at.) en Ni evaluado a 1470°C y 1475°C; c) contenido de Al (%at.) en Ni evaluado a 1397°C, 1478°C y 1550°C.^g Kurkjian C.R. (1954) [96]; ^a Champion A. (1973) [97]; ^d Naidich Y.V. (1974) [95]; ^k Kritsalis P. (1992) [98]; ^m Merlin V. (1995) [99]; ^o Silvain J.F. (1998) [100].

En la figura 3.9 se presenta el ángulo de contacto de diferentes aleaciones metálicas sobre un sustrato de SiC. El níquel líquido tiene una alta mojabilidad sobre el sustrato de SiC, alcanzado 65° y 36° a 1460°C y 1500°C respectivamente. Así mismo, el aluminio también cuenta con un alto mojado, alcanzando 42° a 1250°C y 34° a 1100°C. En el caso de las aleaciones TiAl₃, TiCr, TiNi y Ni₃Al, el ángulo de mojado es

alto, mientras que para TiNi sobre sustrato de SiC es un ángulo moderado. Para la mayoría de los metales líquidos, el ángulo de contacto es considerablemente menor en SiC y C que en Al_2O_3 [94]. El cromo se utiliza como elemento activo en la soldadura fuerte de diamante y grafito [15]. Los carburos cerámicos tienen un mojado mejor dado que los enlaces metálicos y covalentes tienen un carácter similar; cuando el cerámico tiene un carácter más covalente, el ángulo de contacto disminuye. El ángulo de contacto incrementa a medida que aumenta la ionicidad entre los componentes cerámico, como en el caso de los óxidos cerámicos. Cabe señalar que la mojabilidad de una superficie cerámica también depende en gran medida de la estequiometría y la estructura de la superficie [94].

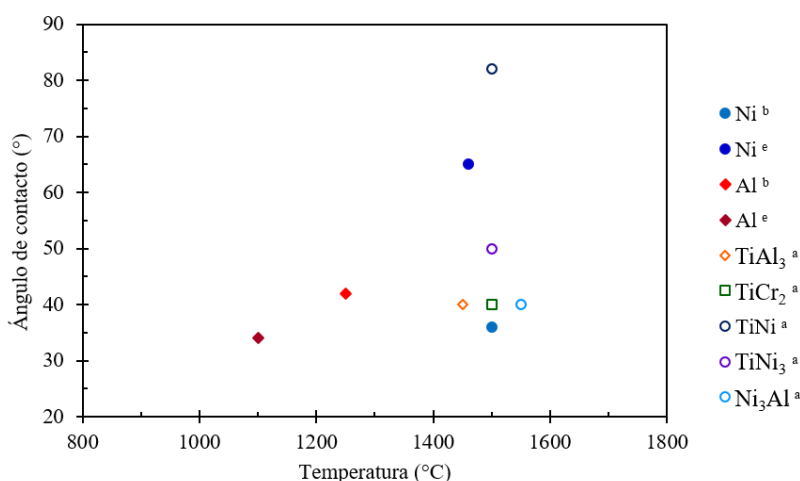


Figura 3.9 Gráfico de ángulo de contacto de diferentes metales líquidos sobre sustrato de SiC evaluados en atmósfera de vacío. ^a Champion A. (1973) [97]; ^b Howe J.M. (1993) [94]; ^e Passerone A. (2004) [92].

3.4 Interfases en sistemas metal-cerámico.

Las uniones entre cerámico y metal es difícil. En general, hay dos factores principales que intervienen en este tipo de sistemas de unión [9, 79, 103]. En primer lugar, es necesario el establecimiento de una interfase metal-cerámica bien adherida, pero que se ve obstaculizado por la baja o nula difusión atómica del cerámico. Los óxidos, carburos y nitruros cuentan con enlaces iónicos o covalentes estables que obstaculiza la difusión a diferencia del enlace metálico. En segundo lugar, intervienen los coeficientes de expansión térmica. El calentamiento y enfriamiento durante el proceso provoca tensiones dentro de la interfase de unión. En los materiales cerámicos la dilatación y contracción térmica es baja mientras que en los metales es elevada; por tanto, la unión del ensamble disímil puede fallar si existe una diferencia elevada entre los coeficientes de expansión térmica [79, 103]. La clave para una unión exitosa en sistemas disímiles es establecimiento de interfaces de unión que sean capaces de amortiguar las diferencias entre sus propiedades y características químicas [9].

A su vez, el enlace químico y la coincidencia de red rigen las características del enlace interfacial [78]. Las interfaces metal/cerámico tienen discontinuidad estructural, especialmente en estado electrónico. Las cerámicas tienen enlaces estables covalentes o iónicos, pero no enlaces metálicos relacionados con los electrones libres; esta diferencia química a veces impide la formación de enlaces estrechos interfaciales en sistemas metal/cerámico [78, 88]. Para sólidos cristalinos con estructuras periódicas de largo alcance, las disposiciones atómicas en la interfase sólido/sólido pueden clasificarse como coherente, semi-coherente o incoherente, como se observa en la figura 3.10. Una interfase coherente ocurre cuando el grado de desajuste, δ , es pequeño ($\delta < 5\%$), y la red atómica de las dos fases es la misma en todo el plano interfacial. Cuando la tensión del desajuste entre las dos fases es mayor se forma una interfase semi-coherente, donde se presentan dislocaciones espaciadas en la red atómica. La interfase incoherente ocurre cuando los parámetros de red y/o la estructura cristalina de la interfase difieren significativamente, lo que resulta en una falta de coincidencia en el límite de plano. Las disposiciones atómicas actúan sobre el trabajo de adhesión, W_{ad} . La interfase coherente tiene un W_{ad} mayor que el de las interfases semi-coherente e incoherente; debido a que la presencia del desajuste de la red atómica debilita y reduce la densidad de los enlaces interfaciales disminuyendo el W_{ad} [88].

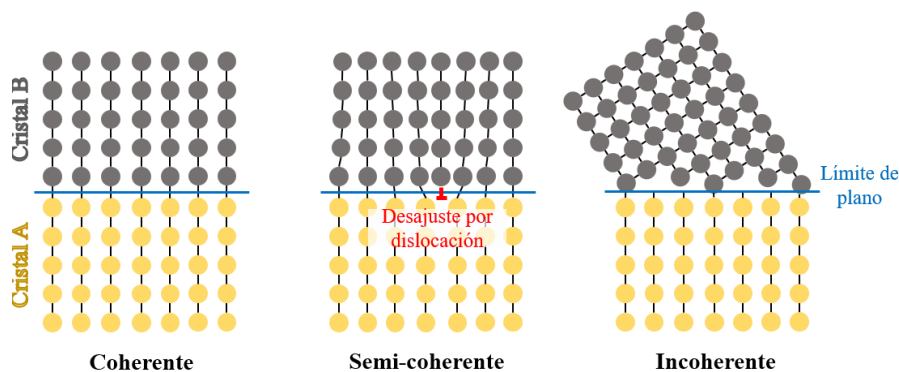


Figura 3.10. Esquema de la disposición atómica en las interfases sólido/sólido [88].

La creación de interfaces de unión metal-cerámica depende tanto de las propiedades intrínsecas de los materiales involucrados como de la técnica de unión empleada (mecánica, directa o indirecta). La unión por fijación mecánica se lleva a cabo sin fusionar las superficies del metal y cerámico, se utilizan elementos de sujeción para fijar los componentes, por lo cual no existen reacciones químicas en la interfase. La unión indirecta y directa promueve la unión física o química entre los materiales, a través del uso o no de un material intermedio (material de aporte y/o capas intermedias) respectivamente [8, 9]. Para alcanzar un contacto íntimo entre las superficies metal y cerámica en la unión en estado sólido es necesario aplicar presión y temperatura elevada, por debajo del punto de fusión de los componentes a unir. El metal se deforma para completar el contacto entre las superficies. Posteriormente, el metal en la interfase se

recristaliza produciendo una interfase coherente; o bien, ocurre una reacción química entre el metal y el cerámico. Este último caso, puede llevar a la difusión entre ambos componentes o la producción de nuevos compuestos en la interfase. Además, la difusión elimina los huecos en la interfase mediante la nucleación de poros internos en el metal por el efecto de Kirkendall. Si se presenta desprendimiento de gas en la interfase debido a una reacción, el gas queda atrapado en la interfase formando huecos o poros; sin embargo, puede eliminarse por difusión a lo largo de la interfase o a través del metal [8, 103]. Por otra parte, cuando se realizan las uniones por soldadura fuerte (unión indirecta), se forma una fase líquida en la interfase que logra el contacto de los sustratos. El material de aporte de soldadura fuerte se funde durante el proceso, moja las superficies y reacciona químicamente con el metal y cerámico. Estas reacciones químicas se observan en uniones metal-cerámico exitosas [8, 9, 103].

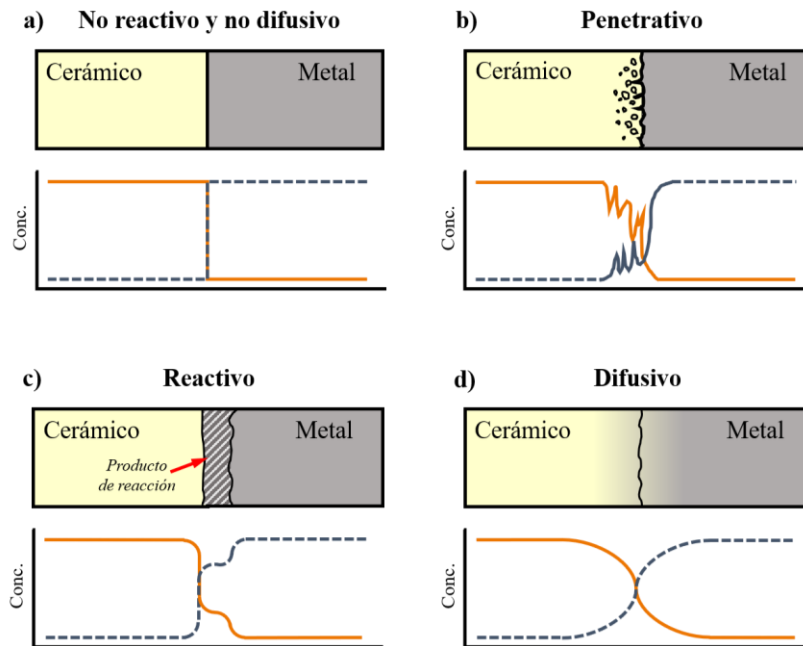


Figura 3.11 Morfologías interfaciales cuando se une metal y cerámico [103].

Como se observa en la figura 3.11, el sistema metal-cerámico da lugar a 4 tipos principales de morfologías en la interfase de unión: a) no reactivas y no difusivas, o también denominada interfase nítida sin capa de reacción ni de difusión; b) penetrativo; c) reactivo; d) difusivo [78, 84, 103]. Las interfases con capa reactiva y difusiva crecen principalmente en metales, pero poco en los cerámicos debido a que la difusión atómica es más fácil en los metales [78]. Las interfases del tipo no reactivas y no penetrantes son microscópicamente planas y pueden ser coherentes o incoherentes. Por otro lado, la interfase penetrante ocurre cuando el metal penetra en la cerámica durante la unión bajo alta presión a alta temperatura, en particular, cuando se utiliza como capa intermedia un compuesto de una mezcla de polvos de metal y cerámica para reducir los esfuerzos

térmicos provocados por la diferencia en expansión térmica entre el metal y cerámico. La interfase penetrante se produce con facilidad, por tanto, la interfase es complicada y no plana. En el caso de la interfase reactiva sucede que el metal y cerámico reaccionan químicamente para la formación de la interfase, donde pueden crearse diferentes tipos de compuestos dentro de ella. La interfase reactiva es la que constituye a las uniones metal-cerámico [103].

3.3 Antecedentes de soldadura en Al_2O_3 , Ti y aporte MBF-15

La mojabilidad de las superficies cerámicas es baja debido a que el enlace iónico-covalente restringe el movimiento de los electrones a comparación de la nube electrónica que posee el enlace metálico. Como resultado, se requiere una mayor energía en la formación de una interfase cerámico-metal debido a que provoca una discontinuidad electrónica que requiere mucha energía, de modo que se produce una falta de mojado [75]. Es así que, aunque no se pueda evitar la naturaleza de las cerámicas, la selección de los materiales a unir para ser lo más compatibles entre sí es un punto crítico previo al proceso de unión.

Se han realizado varias investigaciones sobre el cerámico de alúmina, Al_2O_3 , unido a titanio y aleaciones base titanio por la técnica de soldadura fuerte, generalmente se emplean láminas de aporte que contienen plata, cobre, titanio y/o cobre. Cao J. y col. [104], investigan la unión del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti6Al4V}$ en atmósfera de vacío, en el rango de temperatura de 800 a 950°C por tiempos de 5 a 60 minutos. Entre las superficies de los materiales base se inserta una lámina de Ag-Cu de 50 μm de espesor, además de una intercapa de cobre; por tanto, esto resulta en un ensamblaje Ag-Cu/Cu/Ag-Cu. Las uniones forman una interfase con una estructura en forma de capas, sobre la superficie de Al_2O_3 se tiene a formar el intermetálico $\text{Ti}_4(\text{Cu}, \text{Al})_2\text{O}$ mientras que sobre la superficie de Ti6Al4V se encuentra $\alpha\text{-Ti}$ seguida de una capa de Ti_2Cu . En la parte central las fases intermetálicas detectadas son como TiCu, Ti_3Cu_4 y Ti_2Cu_3 . Así mismo es importante recalcar que a mayor temperatura, las capas interfaciales incrementan en espesor y este tipo de sistema tiende a presentar una fractura frágil en el ensayo de corte realizado a los ensambles.

Niu G.B. y col. [105] evalúan la microestructura de Al_2O_3 unido a la aleación de TiAl utilizando un aporte de Ag-Cu-Ti en forma de pasta al cual se le adiciona polvo de boro de 1 μm , el ancho de la pasta se encuentra entre 100-150 μm . Los ensambles se unieron a 880-960°C por 10 minutos con una atmósfera de vacío. El boro reacciona con el titanio formando filamentos de TiB, los cuales actúan como sitios de nucleación promoviendo la formación intermetálicos finos en la interfase de unión. El titanio es el principal elemento activo que participa en la unión de estos sistemas. En general, la microestructura obtenida en la interfase de unión consta de 4 regiones. En primer lugar, se forma una capa de reacción adyacente a Al_2O_3 que contiene $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$; enseguida se encuentra una matriz de Ag con intermetálicos finos de Cu, Ti(Cu, Al) y

AlCu₂Ti. La siguiente zona se trata de grandes precipitados de AlCu₂Ti sobre la matriz de Ag. Finalmente se forma una capa sobre la superficie de la aleación base de TiAl que contiene AlCuTi con remanentes de B₂. Cabe señalar que un contenido moderado boro (0.5% en peso) en la pasta de aporte empleada para la soldadura fuerte tiene la mejor resistencia al corte para ensambles unidos a 880°C.

En el caso de unir el sistema Al₂O₃/Al₂O₃ por soldadura fuerte, Ali M. y col. [106] emplean un aporte de Ag-Cu-Ti en atmósfera de vacío y argón, alcanzando una temperatura de 815-875°C y utilizando un rango de tiempo de unión de 2-300 minutos. Después del proceso de unión sobre la superficie de Al₂O₃ se forma una capa micrométrica de Ti₃Cu₃O, además de precipitados adheridos al cerámico de γ-TiO; mientras que la interfase es una matriz rica en Ag-Cu-Ti con precipitados distribuidos de Ti₃Cu₃O. Al incrementar la temperatura y tiempo de unión los precipitados crecen y disminuye su distribución homogénea.

En cuanto a facilitar el proceso de unión cerámico-metal a nivel comercial, comúnmente a la superficie de los cerámicos de Al₂O₃ se les aplica una metalización con molibdeno, manganeso, Mn-Mo o tungsteno. Dicho metalizado de un bajo coeficiente de expansión térmica y mejora el mojado de la superficie cerámica para lograr interactuar con el metal base a unir [9, 75]. Tal es el caso de la investigación de Lemus-Ruiz J. y col. [107] que produjeron uniones Al₂O₃/Ti, por la técnica de unión en estado líquido a alta temperatura, 1100°C en atmósfera de vacío durante 150 a 300 segundos. Previo al proceso de unión se estableció un recubrimiento de molibdeno sobre la superficie cerámica de alúmina, con 2 a 4 μm de espesor, además de agregó una lámina de oro para promover la unión. Dichas uniones resultaron en interfases homogéneas sin defectos. Así como una buena interdifusión debido a la alta afinidad entre el oro y titanio dando lugar a intermetálicos como Ti₃Au y TiAu; mientras que el molibdeno forma una línea en la capa de reacción dentro de la interfase y sobre la superficie de Al₂O₃.

Así mismo, es conocida la compatibilidad entre Al₂O₃ y titanio, por lo cual es posible utilizar un metalizado de titanio sobre superficie de Al₂O₃ para producir uniones por soldadura fuerte. Tal es el caso de Nascimento R.M. y col. [108] donde se lleva a cabo la unión a 820°C bajo atmósfera de alto vacío de dos tipos de ensambles a partir de Al₂O₃ con un recubrimiento de titanio de 5 μm, los sistemas Fe-Ni-Co/Al₂O₃ y Cu/Al₂O₃. Además, una lámina de aporte de Ag-Cu se utilizó entre dichas superficies para unir las. En ambos sistemas el periodo de unión es de 10 minutos y se obtienen uniones libres de defectos microestructurales, sin embargo, tienen diferencias significativas. En la interfase formada por el sistema Fe-Ni-Co/Al₂O₃ se establece una capa de reacción entre el recubrimiento de titanio y la superficie de alúmina que es producto de la interacción de los mismos. Enseguida, en la interfase se forman microconstituyentes eutécticos de Ag-Cu e intermetálicos de Ti, Fe, Ni y Cu; todo ello consecuencia la disolución de los elementos del metal base promovidos por el eutéctico de Ag-Cu.

Otra alternativa en la unión de Al_2O_3 es a través de una metalización por ambos lados de la lámina de aporte de titanio con una película de plata ($20\ \mu\text{m}$) seguida de una capa de cobre ($5\ \mu\text{m}$), como fue realizado por Emadinia O. y col. [109]. Las uniones con Al_2O_3 utilizaron dos aleaciones de titanio como metal base, γ -TiAl y Ti6Al4V; los experimentos se realizaron a 980°C por 30 minutos en atmósfera de vacío. En ambos ensambles, la unión sobre la superficie de Al_2O_3 es promovida por la formación de una capa rica de titanio que contiene una mezcla de óxidos del mismo. Enseguida, en la interfase de unión se forma una capa de α_2 -Ti₃Al + γ -TiAl, y una capa de α -Ti + Ti₂(Ag, Cu) en la unión producida con γ -TiAl y Ti6Al4V respectivamente. Así mismo en la zona central de la interfase se presenta una matriz rica en α -Ti que contiene intermetálicos de Ti₂(Ag, Cu) y TiAg. A partir del empleo de un aporte metalizado se promueve la formación de interfases más homogéneas, evitando el establecimiento de fases frágiles base plata, y por tanto evitar un tratamiento térmico en la junta posterior al proceso de unión.

Con respecto a la lámina de aporte comercial MBF-15, se trata de un material que provee buena resistencia a la corrosión para emplearse en la unión de aceros convencionales, aceros inoxidables y aleaciones base níquel. El MBF-15 puede ser utilizada en atmósferas protectoras inertes o de vacío por la técnica de soldadura fuerte [110]. De modo que, debido a su composición química, estructura amorfa, espesor y flexibilidad de la lámina, hacen al MBF-15 un buen candidato para ser empleado tanto en cerámicos como aleaciones metálicas que se utilicen para aplicaciones de alta temperatura.

En el caso de uniones por soldadura fuerte utilizando como material de aporte la lámina MBF-15 se encuentra el caso de Kim K. y col. [111] que investigan el sistema para un sistema de enfriamiento de gas para un horno de alta temperatura. Los investigadores emplean de aleaciones base níquel (Haynes 230, Inconel 617, Hastelloy-X). para unir a 1100 , 1150 y 1190°C durante 5 minutos en atmósfera de vacío. La interfase formada consta de una matriz eutéctica de Ni con precipitados de boruro de cromo y siliciuro de níquel; mientras que sobre toda la superficie del níquel crece epitaxialmente de la fase γ -Ni creada a partir de la disolución del material base. Por otra parte, existe difusión de cromo y boro desde el material de aporte fundido hacia el metal base, creando boruro de cromo en el límite de grano de la aleación de níquel. Así mismo sobre el metal de níquel, se forman precipitados de carburo de NiCrFe en respuesta al mecanismo de endurecimiento por precipitación del metal base. Con el incremento de la temperatura de unión, el espesor de la interfase y el tamaño de los precipitados disminuye. Además, también la dureza del ensamble disminuye a mayor temperatura de unión, debido a que la fase eutéctica precipitada a baja temperatura es dura y quebradiza.

Igualmente, Saha R.K. y Khan T.I. [112] unieron una aleación base níquel (Inconel MA 758) con la aleación de aporte MBF-15. Las uniones se realizaron en vacío a temperaturas de 1105°C por tiempos de 2, 15 y 30

minutos. El proceso de unión produjo interfases con estructuras eutécticas en la línea central causadas por el enfriamiento del líquido remanente en el centro de la interfase, esta estructura disminuye al optimizar el tiempo de unión. Así mismo, al incrementarse el tiempo de unión, se produce una segregación de precipitación intermetálica en la zona adyacente a la interfase, es decir, en el metal base continuo a la interfase de unión; estos precipitados están compuestos de boruro de níquel y cromo. Lo ideal es evitar la saturación de precipitados de boro que fragilice la interfase de unión.

Similar el caso anterior, Binesh B. y Jazayeri Gharehbagh A. [113] obtuvieron una interfase con una estructura eutéctica en el centro utilizando el MBF-15 como aporte. Esta investigación fue realizada en atmósfera de vacío a 1130-1170°C, con un tiempo de permanencia de 5 a 120 minutos. Como metal base se utilizó la aleación base níquel IN738LC, además los espesores del MBF-15 empleados variaron de 35 a 140 μm . La estructura eutéctica en el centro de la interfase ocurre a mayores espesores del MBF-15, así mismo dicha microestructura disminuye al incrementar el tiempo de unión. Los intermetálicos eutécticos formados fueron Ni_3B , CrB y Ni_3Si . Así mismo con el incremento del tiempo y temperatura de unión aumenta la difusión de los elementos del MBF-15 hacia la zona adyacente al metal base, dando lugar a la formación precipitados de boro en forma de agujas lo que incrementa la dureza en la zona afectada por la difusión.

3.4 Materiales precursores

3.4.1 Alúmina

El óxido de aluminio o alúmina, Al_2O_3 , es parte de los cerámicos avanzados más importantes a nivel global. Cerca de 45 millones de toneladas de Al_2O_3 son producidos a nivel mundial a través del proceso Bayer utilizando como materia prima el mineral de bauxita [17]. La forma hexagonal del óxido de aluminio, denominada $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, se trata de la estructura termodinámica más estable de la alúmina. Las dimensiones de la celda unitaria hexagonal ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) son $c = 1.297 \text{ nm}$ y $a = 0.475 \text{ nm}$, con $c/a = 2.73$, y cuenta con una densidad de 3.987 g/cm^3 [20, 32, 114].

Entre los atributos del óxido de aluminio están altas propiedades térmicas, químicas y físicas respecto con otros materiales cerámicos, su punto de fusión es hasta la temperatura de 2319 K. La excelente estequiometría y la estabilidad de Al_2O_3 lo convierten en un componente importante como un protector de óxido formado en la superficie de metales y aleaciones de alta temperatura [17, 32]. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es un material inerte, es decir, tiene una excelente resistencia a la corrosión, además es un material duro y resistente a la rayadura (9 en la escala de Mohs). Las propiedades físicas como la resistencia a la fatiga o a la fractura dependen directamente del tamaño de grano, la porosidad y la pureza de la alúmina. Otra característica

relevante de este material es la alta mojabilidad superficial de Al_2O_3 por moléculas de agua y biológicas, consecuencia de un bajo coeficiente de fricción [114]. La alúmina tiene dos grandes ventajas entre todas las cerámicas avanzadas: el bajo costo del material y la facilidad para ser sinterizada, este último debido a la rara capacidad que tiene de poder ser sinterizada sin presión alcanzando una densidad total en el aire [55].

Los ocho métodos más importantes en el mundo para la creación de piezas con alúmina son: Prensado uniaxial (uniaxial die pressing), Prensado isostático en frío (CIPing), moldeo por inyección de polvo (PIM), Tape casting, Slip casting, Extrusión, Mecanizado verde y Fabricación aditiva (impresión 3D). Otros métodos especializados de formación de alúmina a nivel industrial son gel casting, thixotropic casting y fuse casting. Finalmente, algunos ejemplos comunes que contienen alúmina incluyen: bujías, arandelas, sellos de bombas, sustratos electrónicos, medios de molienda, baldosas resistentes a la abrasión, herramientas de corte, biocerámica, aplicaciones ortopédicas y dentales, armaduras corporales, artículos de laboratorio y piezas de desgaste para las industrias textil y papelera [6, 55].

3.4.2 Carburo de silicio

El carburo de silicio, SiC, es un material cerámico estructural que tiene una alta resistencia a temperaturas elevadas y al desgaste. De forma natural se encuentra como el mineral de moissanita en meteoritos, sin embargo, se hallan en muy bajas cantidades [115]; por tanto, el material de SiC se sintetiza a partir de sílice y coque mediante técnicas industriales [25]. Los métodos de síntesis se iniciaron en los años 1885 por Cowless y en 1892 por Acheson [25, 26]. A partir del desarrollo de la técnica de sinterización sin presión para SiC, por la empresa General Electric, este material se comenzó a utilizar en el sector industrial en una amplia gama de aplicaciones como material estructural [25].

La unidad estructural fundamental de carburo de silicio es un tetraedro coordinado primario unido covalentemente, ya sea como SiC_4 o CSi_4 , es decir, cada átomo de Si está unido tetraédricamente a cuatro átomos de carbono y cada átomo de carbono está unido tetraédricamente a cuatro átomos de silicio. Los cuatro enlaces se encuentran dirigidos a los vecinos teniendo un carácter casi puramente covalente; según la fórmula de Pauling, la contribución iónica de enlace es aproximadamente del 12% [26].

El carburo de silicio cristaliza en diferentes tipos de estructuras cristalinas que varían según su forma de apilamiento, este fenómeno se le conoce como politipismo (en inglés, *polytypism*) [25, 27, 116]. La estructura cristalina del SiC presenta una serie de secuencias de ordenamiento unidimensionales diferentes sin ninguna variación estequiométrica, cada una de estas estructuras se le denomina “politipo”. Cada politipo de SiC se especifica según el número de bicapas de SiC en la celda unitaria y el sistema cristalino,

conocida como notación de Ramsdell: C para cúbico, H para hexagonal y R para romboédrico [27]. Existen más de 200 politipos de SiC, los más importantes y estudiados son el 3C-SiC, 4H-SiC y 6H-SiC. La densidad de SiC se encuentra en el rango de 3.166 a 3.24878 g/cm³ dependiendo del politipo, estos datos son medidos mediante datos de rayos x [117]. Es aceptado referirse al politipo cúbico como β -SiC, y a todas las estructuras no cubicas (hexagonal y romboédrica) como α -SiC. Los parámetros de red del cristal de α -SiC es $a=b=3.078 \text{ \AA}$ y $c= n \times 2.518 \text{ \AA}$ ($n>2$), donde n representa la frecuencia observada [26].

El SiC tiene un enlace químico altamente covalente lo que impide la producción de cuerpos densos por metalurgia de polvo. Además, presenta un coeficiente de autodifusión extremadamente bajo, de modo que la densificación de este material solo es posible a presiones y/o temperaturas altas [115, 116]. Para densificar el carburo de silicio es necesario utilizar aditivos de sinterización. Esta técnica de sinterización se conoce como *Sinterización en fase líquida* (LPS), en la que los aditivos utilizados ayudan a las partículas de interés a coalescer para formar cuerpos densos de cerámicos estructurales. Las temperaturas de sinterización de SiC superan los 2000°C, por lo cual los aditivos tienen como objetivo disminuir la temperatura de sinterización y mejorar o preservar las propiedades mecánicas más relevantes [115].

El carburo de silicio es un elemento ligero a causa de que está compuesto de elementos ligeros, C y Si, además debido a su alta fuerza de enlace interatómico tiene un bajo coeficiente de expansión térmica ($4.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), cuenta además con una alta conductividad térmica, el cual depende directamente de las impurezas que contenga el material actuando como aislante eléctrico o semiconductor, alta resistencia y alta dureza; estos últimos puntos son de relevancia para sus aplicaciones en herramientas abrasivas y de corte. El carburo de silicio se emplea desde el área de medicina, en prótesis y dispositivos electrónicos, como en la ingeniería de componentes, en turbinas, turbogeneradores, reactores de fusión entre otros, además la cantidad de aplicaciones incrementan año con año [26, 115, 116].

3.4.3 Titanio

La extracción de titanio se realiza principalmente a través de los minerales ilmenita (FeTiO_3) o rutilo (TiO_2), posteriormente pasa por un proceso de purificación, el cual tiene un costo elevado, para la fabricación de las diferentes aleaciones de titanio [118]. A la temperatura de 882°C, el titanio sufre un cambio de estructura cristalina, es decir, un cambio alotrópico. El titanio tiene una estructura cristalina hexagonal (hcp) a temperatura ambiente, denominada α -Ti. Una vez que se superan los 882°C, la estructura se transforma en cúbica centrada en el cuerpo (bcc), llamada β -Ti. La estructura hexagonal no permite la maleabilidad lo que causa fragilidad. Dependiendo de los elementos aleantes, se pueden obtener aleaciones con microestructuras del tipo α , β o α/β [118–121].

Durante el enfriamiento del titanio a partir de la fase β -Ti, se produce la microestructura más común conocida como acicular o lamelar α . Como resultado, las múltiples orientaciones de α adquieren una forma de tejido de canasta o widmanstatten. Otro tipo de microestructura que se puede formar en el titanio es la martensita α , la cual se trata de una estructura tipo α sobresaturada no equilibrada consecuencia de la transformación de β sin difusión [119].

El oxígeno es el principal elemento de aleación del titanio comercialmente puro, seguido de pequeñas cantidades de elementos estabilizadores [119]. Además, al ser un metal de transición, el titanio tiene una capa incompleta en su estructura electrónica lo que le permite formar soluciones sólidas con una gran cantidad de elementos, siempre y cuando el factor de tamaño se encuentre en el rango de $\pm 20\%$ [122]. En general, el titanio es un elemento altamente reactivo, así que tiene una alta afinidad con el oxígeno. Como resultado, esta facultad le proporciona capacidad de formar una capa de óxido impermeable que lo protege de la corrosión (pasivación). La densidad del titanio es de 4.506 g/cm^3 , lo que demuestra su gran ligereza, además cuenta con excelentes propiedades mecánicas, físicas y química [118, 122].

3.4.4 Material de aporte amorfo base níquel

El término de material de aporte es empleado en la soldadura fuerte para referirse a la aleación que forma la unión; este es puesto entre los materiales base, al calentarse las piezas el material de aporte se funde y posteriormente se solidifica estableciendo la unión [15, 123]. Los metales de aporte pueden estar disponibles en diversas formas como lámina, pasta, polvo, alambre o varilla [124]. Al elegir la forma del aporte se tiene en cuenta los materiales base a unir, así como el método de calentamiento de soldadura fuerte a emplear [12]. En la actualidad, existen un gran número de materiales de aporte para soldadura fuerte, clasificados en familias o clases según el elemento metálico principal que lo conforma [15].

Para la técnica de soldadura fuerte de alta temperatura generalmente se prefiere el uso de láminas de aporte de composición eutéctica. Este tipo de láminas de aporte amorfas son fabricados a través de la tecnología de solidificación rápida. De ahí que las láminas amorfas tienen un gran flexibilidad y ductilidad que facilitan su colocación sin importar el diseño de las piezas a unir [123, 125, 126]. Una de las ventajas de las láminas amorfas es su fusión instantánea que permite tiempos de soldadura cortos, esta característica es consecuencia de la distribución desordenada que tienen los átomos lo cual permite que recorran distancias más cortas para formar una fase líquida uniforme [126]. Comercialmente las láminas de aporte para soldadura fuerte producidas por el método de solidificación rápida se denominan láminas Metglas, designadas como series MBF-XX [123, 124].

La familia de materiales de aporte base níquel se utilizan para alta temperatura. No es común el uso de níquel puro como metal de aporte, debido a que tiene un alto punto de fusión (1455°C); solamente se emplea en casos especiales de unión a alta temperatura como para la soldadura de molibdeno y tungsteno. Para disminuir el punto de fusión del aporte, se agregan elementos depresores como boro, carbono, cromo, cobre, fosforo, manganeso, silicio y zinc; de ahí que se producen una gran variedad de metales de aporte con níquel. Así mismo, este tipo de aporte los puede emplearse tanto en metales base ferrosos y no ferrosos resistentes a la alta temperatura [8, 15, 124]. Entre las características destacables de los metales de aporte base níquel se encuentran una buena fluidez, alta ductilidad resistencia a la corrosión, presión de vapor, costo y disponibilidad accesibles. El aporte denominado como MBF-15 o BNi-1 (según la clasificación de la American Welding Society, AWS) pertenece a la clase de aleaciones amorfas de aporte base níquel y contiene Cr, Fe, B y Si. Los elementos de boro y silicio, además de reducir el punto de fusión, mejoran la fluidez y mojabilidad del metal de aporte; mientras que el cromo provee resistencia a la corrosión [8, 124].

Capítulo 4 Desarrollo experimental

La secuencia de las actividades realizadas durante el progreso del trabajo de investigación es primordial para comprender el alcance del trabajo. En este capítulo se describe el desarrollo experimental realizado durante el proyecto de investigación de doctorado.

4.1 Introducción

En la figura 4.1 se encuentra un esquema donde se resumen las principales etapas ejecutadas durante el proyecto. A continuación, las técnicas y equipos utilizados en cada etapa para la obtención de los resultados del proyecto son descritas en cada sección de experimentación.

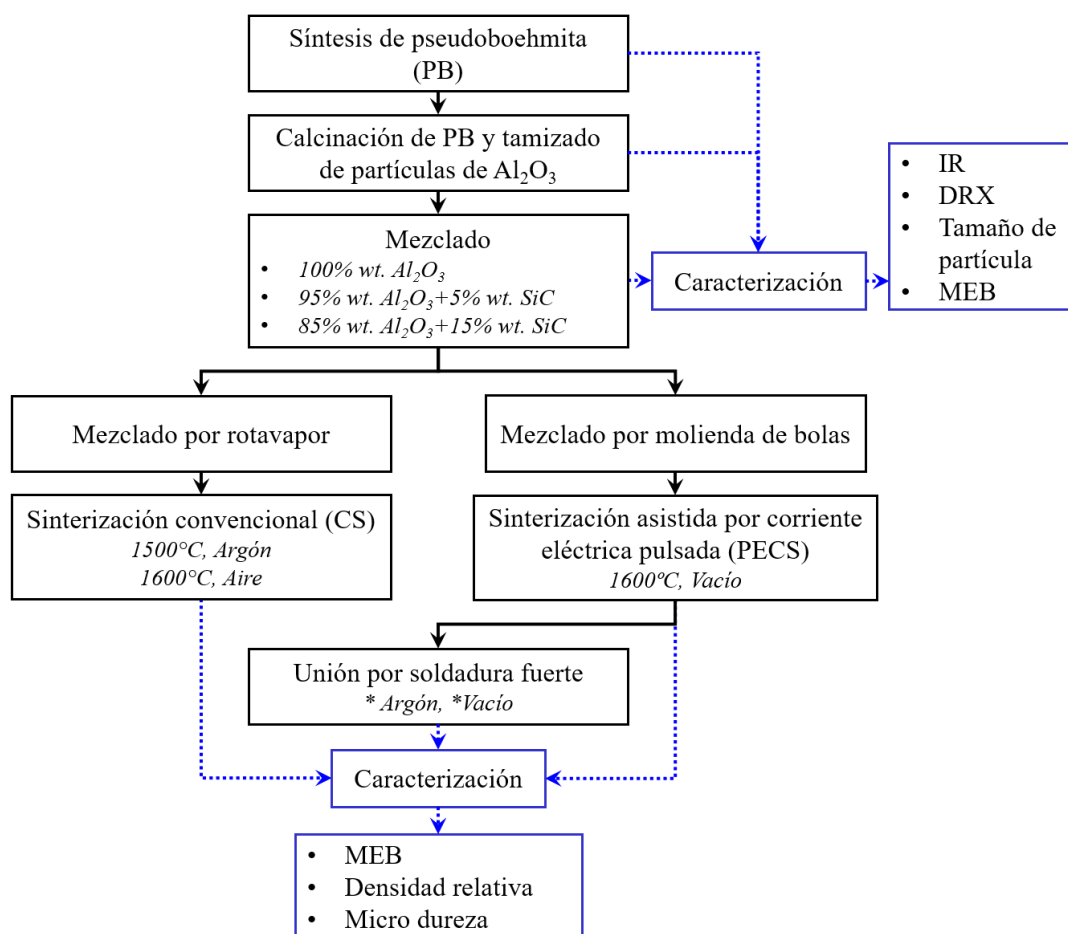


Figura 4.1 Diagrama general del desarrollo experimental.

4.1 Síntesis de pseudoboehmita y transformación a α - Al_2O_3

En la fabricación de los materiales compuestos Al_2O_3 -SiC se utilizó como matriz un polvo de Al_2O_3 sintetizado en el Laboratorio de materiales cerámicos del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales (IIMM) por la técnica de precipitación inversa para obtener un sol-gel particulado.

Para la producción de los polvos de Al_2O_3 se sintetizó la pseudoboehmita (PB) a partir de una solución de sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, REACTIVO MEYER) e hidróxido de amonio (NH_4OH 28.0-30.0% REACTIVO BAKER ACS). En primer lugar, se inició con la preparación de una solución de sulfato de aluminio en agua destilada en una concentración de 0.5M, dicha solución se agitó durante 24 horas hasta que las sales de sulfato se disolvieron completamente; los cálculos correspondientes para la preparación de la solución se encuentran en el anexo A. Posteriormente, la síntesis se llevó a cabo en la cual en un vaso de precipitado se colocó una cantidad determinada de hidróxido de amonio (25-30% en vol.) que se calentó hasta alcanzar los 60°C . A continuación, usando una bomba peristáltica, la solución de sulfato de aluminio se bombeó mediante goteo hacia el vaso de precipitado con el hidróxido de amonio previamente determinado; el goteo se realizó de forma lenta y constante, cuando el sulfato de aluminio entra en contacto con el hidróxido de amonio el agua se torna turbio de color blanco. Se aseguró que la solución se mantuviera a una temperatura de 60 - 65°C y con un pH por encima de 10, posteriormente la solución se mantuvo con una agitación vigorosa durante 1 hora. Para incrementar el pH en la solución, además de mantener la temperatura recomendada, se agregó con una pipeta 5 ml de hidróxido de amonio y enseguida se realizó la prueba con una tira de pH para observar los cambios. En esta etapa del proceso se está llevando a cabo una reacción de hidrólisis selectiva, por lo cual los reactantes involucrados deben mantenerse en contacto íntimo y para lograrlo se utiliza una agitación magnética alta. La reacción produce un sol de óxido hidratado de aluminio, la cual macroscópicamente se observa como una solución de aspecto lechoso. Esta etapa de la experimentación es primordial para obtener el material deseado.

Enseguida, cuando se finalizó el goteo mediante la bomba peristáltica, el líquido se filtró utilizando un embudo Büchner con papel filtro que fue colocado en un matraz Kitasato, con el objetivo de separar el gel de la solución por vacío, mediante una bomba de extracción. Finalmente, se obtuvo una torta de color blanco a la que se le realizó 6 lavados sucesivos con agua destilada a una temperatura de 60°C y con agitación magnética vigorosa, cada lavado se ejecutó por espacio de 1 hora para eliminar los iones remanes. Las últimas 7 gotas del embudo entre cada lavada se recogieron para realizar una prueba de sulfatos, cuando dichas gotas se ponen en contacto con una solución de cloruro de bario (BaCl_2) y se forma turbiedad indica que aún hay sulfatos (BaSO_4) en la torta de pseudoboehmita. Una vez que la prueba no formó turbiedad, la torta se retiró a un contenedor (caja de Petri). La torta de pseudoboehmita se secó a 100°C durante 24 horas,

los aglomerados sólidos obtenidos después del secado se trituraron en un mortero para obtener un polvo blanco de pseudoboehmita. En la etapa de producción de pseudoboehmita el material sintetizado fue caracterizado por infrarrojo (IR) y microscopia electrónica de barrido (MEB). Un resumen del proceso de síntesis de pseudoboehmita se muestra en la figura 4.2.

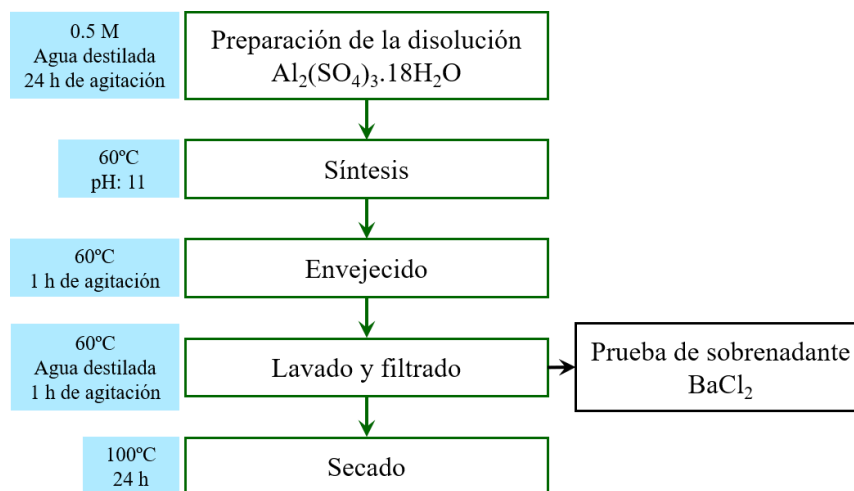


Figura 4.2. Diagrama del proceso de síntesis de pseudoboehmita.

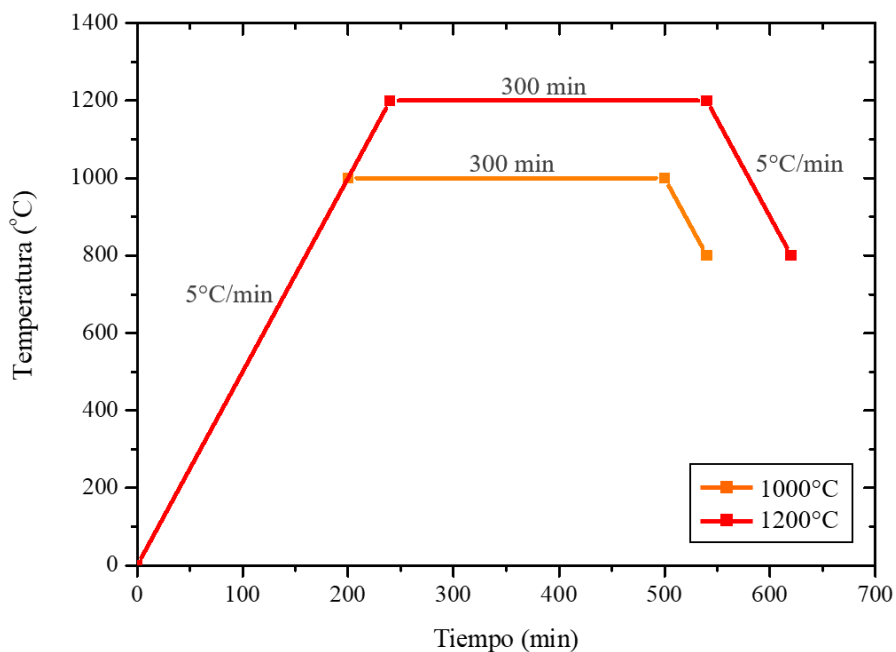


Figura 4.3. Rampa de calcinación de polvos de pseudoboehmita.

El polvo de pseudoboehmita fue tamizado a través de una malla de 400 mesh ($\sim 37 \mu\text{m}$), posteriormente se llevó a calcar en un horno de alta temperatura Thermo Scientific F46110DCM-33 a 1000°C y 1200°C

por 5 horas en atmósfera de aire, dicha rampa se muestra en la figura 4.3. Los polvos obtenidos se caracterizaron por DRX y MEB para corroborar su transformación de pseudoboehmita a α - Al_2O_3 .

4.2 Fabricación de compactos de Al_2O_3 y compuestos Al_2O_3 -SiC

Los compuestos de matriz cerámica generalmente se fabrican a través de procesos relativamente complejos a partir de materia prima de alta pureza, generalmente se seleccionan tamaños pequeños a micro o nanoescala como material de partida con el fin obtener una buena resistencia mecánica, térmica, eléctrica o química [16]. En esta investigación para la fabricación de compactos cerámicos y para la matriz de los materiales compuestos se utilizaron los polvos de óxido de aluminio producidos a partir de la pseudoboehmita. Como material de refuerzo para los compuestos se seleccionaron polvos comerciales de carburo de silicio, ALDRICH Chemistry $\geq 97.5\%$, con un tamaño de partícula de 400 mesh ($\sim 37 \mu\text{m}$). Los polvos seleccionados como matriz y refuerzo se analizaron por la técnica de granulometría en el equipo Coulter LS 100Q y Horiba Capa-300.

4.2.1 Mezclado de polvos

Para comenzar, los polvos de matriz y refuerzo fueron pesados en una balanza analítica para obtener mezclas con 5% y 15% en peso de SiC, los cálculos correspondientes se presentan en el anexo B. En este proyecto, se realizaron las mezclas por dos técnicas distintas como se observa en la figura 4.4.

En el IIMM las mezclas se realizaron a través de un evaporador rotativo o también conocido como rotavapor; este equipo fue diseñado por el equipo de trabajo del Laboratorio de Unión de Materiales del IIMM. El solvente utilizado para la mezcla fue alcohol isopropílico (isopropanol, MEYER 99.9%). Primero, los polvos se mezclaron con el alcohol (1:3) durante 1 minuto utilizando ultrasonido. Posteriormente, el mezclado continuó en el evaporador rotativo en un baño maría a una temperatura de 80°C durante un periodo de 30-40 minutos, garantizado que el alcohol isopropílico se eliminó completamente en dicho tiempo. En la figura 4.4a se muestra un esquema representativo del mezclado de polvos por rotavaporación.

Por otra parte, en el Laboratorio de Materiales de Alta Temperatura de Nagaoka Institute of Technology (NUT), el mezclado de Al_2O_3 y SiC se realizó en un molino de bolas, un modelo del equipo se muestra en la figura 4.4b. Los polvos se mezclaron usando como solvente alcohol etílico (etanol, 99.5%) dentro de un frasco de poliuretano, usando como medio de molienda esferas comerciales de Al_2O_3 de 5 mm de diámetro. El tiempo de mezclado fue de 1 h. Posteriormente la suspensión líquida de la mezcla obtenida se secó en un horno a 80°C durante 24 h. En la figura 4.4c se observa un mapeo elemental realizado en MEB en la

cual se observa una excelente dispersión de las partículas de refuerzo de SiC en los polvos de alúmina a través del mezclado por rotavapor, además no se encuentran contaminantes dentro en dicha muestra.

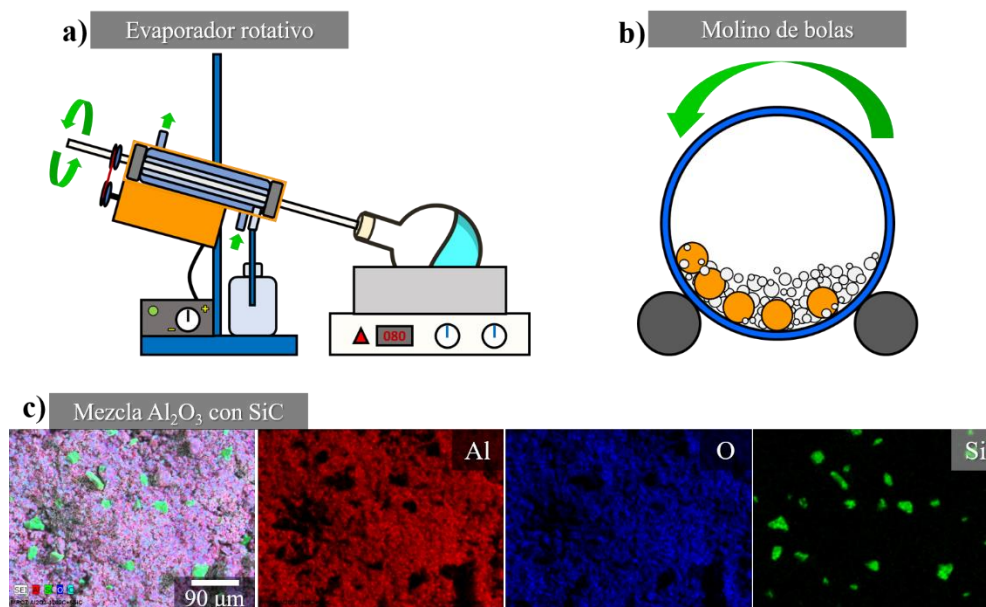


Figura 4.4. a) Modelo de evaporador rotativo y b) de molino de bolas para mezclado de polvos; c) imágenes obtenidas de MEB de la mezcla de polvos en rotavapor de Al_2O_3 con 5% en peso de SiC.

4.2.2 Sinterización por la técnica convencional

Por la ruta de sinterización convencional primero se fabricaron compactos en verde de Al_2O_3 y con la mezcla de Al_2O_3 + 5% en peso de SiC, denominadas CV- Al_2O_3 y CV-5SiC respectivamente. A través de una prensa japonesa modelo NT-5H, los polvos se compactaron por prensado uniaxial a 60, 125, 190, 250, 315 y 440 MPa para producir compactos con un diámetro $\frac{1}{4}$ de pulgada y 3 mm de espesor, posteriormente estos compactos se analizaron para observar el efecto de la presión sobre ellos. Posteriormente, se seleccionaron los compactos prensados a 125 MPa para ser sinterizados a alta temperatura. Para analizar el proceso de densificación se utilizó el Dilatómetro vertical Linseis L75 los compactos se sinterizaron a 1500°C por 2 horas bajo una atmósfera inerte de argón. Mientras que para producir compactos en masa se utilizó el horno de alta temperatura Thermo Scientific F46110DCM-33, llevando a cabo la sinterización en atmósfera de aire a 1500°C por 2 h. En una etapa previa al proceso de sinterización en aire, una serie de compactos en verde CV- Al_2O_3 y CV-5SiC fueron calcinados al aire hasta los 1200°C por 6h en el horno horizontal Carbolite STF 1500, donde dichos compactos se protegieron con una capa ligera de nitruro de boro (NB) para disminuir los efectos de la descomposición de las partículas de SiC. La rampa del proceso de sinterización se muestra en la figura 4.5.

Las muestras sinterizadas por la ruta convencional se denominaron CS- Al_2O_3 y CS-5SiC, es decir, compactos sinterizados de Al_2O_3 monolítica y Al_2O_3 con 5% en peso de SiC de refuerzo respectivamente. Los compactos sinterizados se montaron en resina de secado rápido, se cortaron transversalmente, y después fueron desbastados superficialmente con lijas de SiC de forma consecutiva desde el #100 a #1500, enseguida se pulieron a espejo utilizando una suspensión de alúmina de 1 μm . Finalmente, las muestras se limpiaron con agua desionizada en una tina de ultrasonido durante 5 minutos, se secaron con aire caliente y se analizaron por MEB y a través de la prueba de dureza Vickers. Por otra parte, una serie de los compactos sinterizados en aire se fracturaron, y se metalizaron para ser observados en MEB.

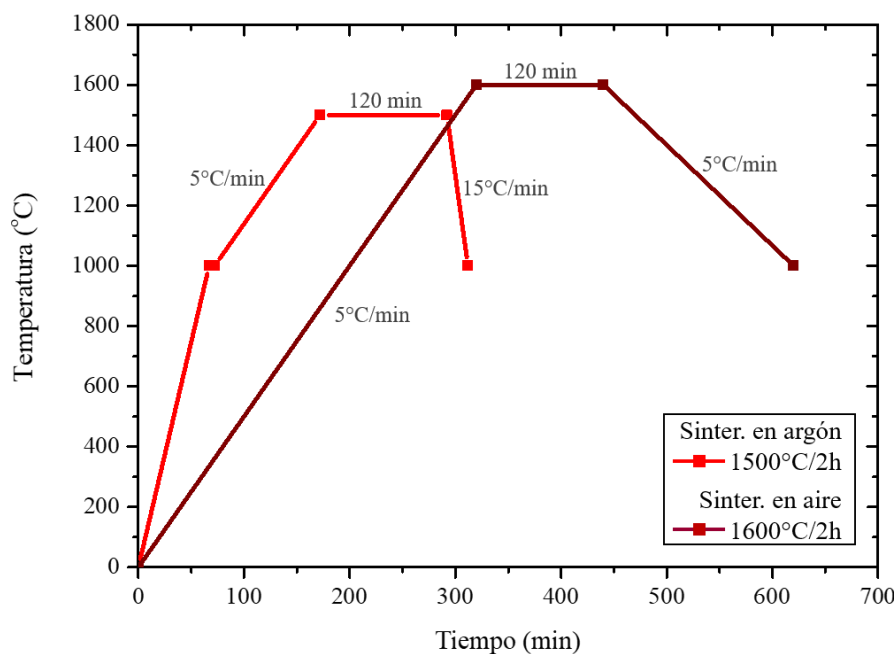


Figura 4.5 Ciclos de sinterización en horno Linseis L75 utilizando una atmósfera protectora de argón y en horno Thermo scientific realizado en aire.

4.2.3 Sinterización de los polvos por PECS

Se utilizó la ruta no convencional para la sinterización de los compactos de Al_2O_3 con 0, 5 y 15% de refuerzo de partículas de SiC. Los equipos empleados para la sinterización asistida por corriente eléctrica pulsada (PECS) fueron el equipo *Labox-210* del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. (IPICYT), México, y el equipo *Labox-1550* de Nagaoka University of Technology (NUT), Japón; ambos de la compañía Sinter Land Inc. Japan. Los parámetros utilizados durante el proceso de sinterización de los compactos se encuentran en la tabla 4.1.

Por la técnica de PECS se utiliza un troquel (dado) de grafito con dos émbolos dentro de la cámara del horno para sinterizar a alta presión y temperatura. Primero se coloca una hoja de grafito para cubrir las

paredes internas del dado, enseguida se acomoda uno de los émbolos dentro del troquel e inmediatamente se vierte el polvo a sinterizar. Después se coloca un segundo émbolo para sellar los polvos dentro del troquel y posteriormente a través de prensado uniaxial se ajustan los émbolos dentro del troquel. El proceso de sinterización se realizó en vacío a una presión constante de 30.5 MPa, es decir a 2.4 kN y 5.04 kN según el diámetro de troquel de 10 mm y 15 mm respectivamente. Durante el proceso de sinterización se alcanzaron los 1600°C. En la figura 4.6 se muestra la rampa programada en los equipos PECS. Las muestras cilíndricas obtenidas después de la sinterización se nombraron como PECS-Al₂O₃ cuando el material no tiene refuerzo, mientras que se denominaron como PECS-5SiC y PECS-15SiC las muestras con 5% y 15% en peso de partículas de SiC, respectivamente.

Tabla 4.1 Parámetros de sinterización por PECS.

Equipo	México Labox-210	Japón Labox-1550
Diámetro del dado (mm)	10	15
Temperatura (°C)	1600	1600
Presión uniaxial (kN)	2.4	5.4
Velocidad de calentamiento (°C/min)	100	100
Tiempo (min)	1	1
Voltaje (V)	3.9	4.1
Atmósfera	Vacío	Vacío
Presión de vacío (Pa)	10.5	6.0
Altura final (mm)	7	3

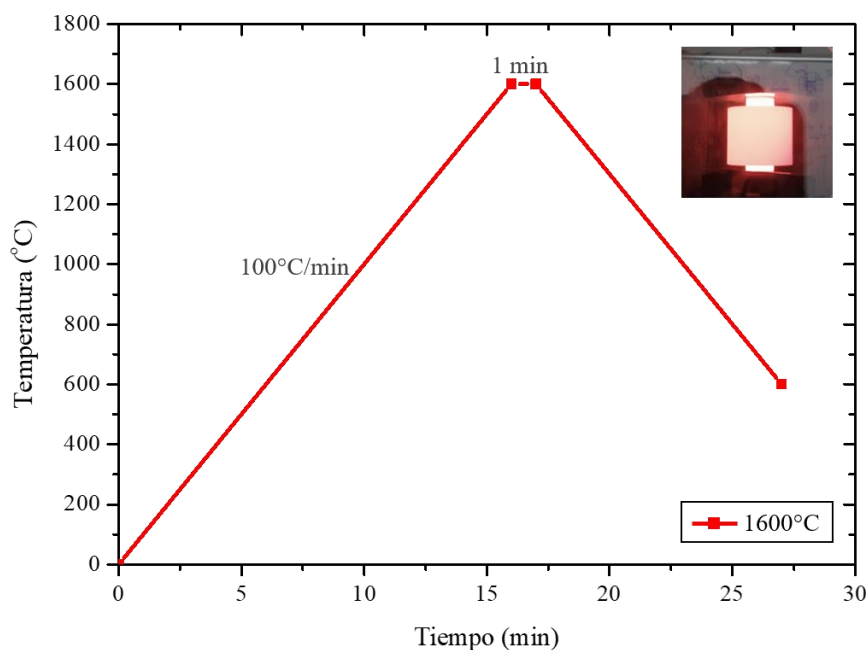


Figura 4.6. Ciclo de sinterización programado para los equipos Labox-210 y Labox-1550.

Las muestras se limpiaron del residuo de grafito superficial a través del desbaste superficial, estos remanentes provinieron de la hoja de grafito dentro del troquel usado durante el proceso de sinterizado, después las piezas se cortaron con disco de diamante de baja densidad y se limpiaron en ultrasonido durante 10 minutos en una solución de alcohol. Posteriormente, mediante las normas ASTM C-20-00 se realizaron los cálculos de densidad de bulto a cada serie de piezas, los resultados completos se presentan en el anexo C. Además, las piezas de las series PECS- Al_2O_3 , PECS-5SiC y PECS-15SiC se prepararon para realizar los ensayos de dureza. Previo al proceso de indentación, las muestras se montaron en una resina acrílica de secado rápido, enseguida se llevó a cabo el desbaste superficial con lijas de diamante desde grano #100 a #1000, posteriormente se pulieron con pasta de diamante de 7, 3 y 1 micra y, se limpiaron con agua desionizada. Las indentaciones preliminares se realizaron a 0.5, 1 y 2 kg para seleccionar la carga ideal para dichas muestras. Posteriormente se realizaron un perfil de indentaciones a 1 kg de carga y 100 μm de distancia entre cada huella en las anteriormente mencionadas. Finalmente se recopilaron los datos de las pruebas de dureza con la ayuda del software integrado en el equipo y se observaron las huellas en MEB.

4.3 Producción de uniones mediante soldadura fuerte

La recopilación de la información geométrica y del origen de los materiales mencionados se encuentra en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Materiales de partida y dimensiones.

Material	Forma	Dimensiones (mm)			Proveedor
		Espesor	Radio	Largo	
PECS- Al_2O_3 PECS-5SiC PECS-15SiC	Semicilindro	2	5	-	Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.
	Cuadrado	2	-	5	Nagaoka University of Technology
MBF-15	Lámina	0.038	-	6	Metglas®
Titanio	Cilindro	2.5	3.175	-	Alfa Aesar A. Johnson Matthey Company

Para realizar las uniones disímiles, como materiales base se seleccionaron los materiales sinterizados por PECS: Al_2O_3 (monolítico), y los compuestos Al_2O_3 -SiC con 5 y 15% en peso de refuerzo. Las piezas sinterizadas median 10 mm y 15 mm de diámetro según el equipo utilizado para la sinterización (ver, sección 4.2.3), por lo cual para llevar a cabo las uniones se cortaron en semicilindros y cuadrados respectivamente. Como para la parte metálica de las uniones se seleccionó una aleación de titanio de alta pureza, Alfa Aesar 99.7%, en este caso se cortaron piezas cilíndricas de 2 mm de espesor. Los cortes se realizaron con disco de diamante de baja densidad. Por otra parte, como elemento o material de aporte de

unión se utilizó una aleación comercial base Ni denominada MBF-15 ($\text{Ni}_{76.5}\text{Cr}_{13}\text{Fe}_{4.2}\text{Si}_{4.5}$), la cual se trata de una lámina amorfa de 38 μm de espesor. Posteriormente todas las piezas cortadas se limpiaron con alcohol en una tina de ultrasonido durante 5 minutos.

Así mismo, previo al proceso de unión, los materiales base se analizaron a través de difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido; en el caso de DRX se utilizó un paso de 0.02° y un tiempo de medida de 2.0/s en el rango de 10 a 90° .

4.3.1 Preparación superficial antes del proceso de unión

Las superficies de los materiales base (CMC, cerámico y metal de Ti) se prepararon desbastando una de sus caras con lijas de carburo de silicio comercial, desde el tamaño de grano #100 hasta el #1000. Enseguida las piezas se lavaron con alcohol isopropílico en una tina de ultrasonido durante 5 minutos y se secaron con aire caliente. Además, con el fin de eliminar la presencia de suciedad u óxidos superficiales, las láminas de aporte metálicas se pulieron con alúmina de 1 μm durante 5 minutos, se lavaron en ultrasonido con alcohol isopropílico y se secaron pieza por pieza con aire caliente. Los materiales base, se rayaron superficialmente con lija de carburo de silicio de grano #280 con el objetivo homogeneizar la rugosidad de las superficies y que sea más factible la reproducción del proceso en los experimentos posteriores.

4.3.2 Proceso de unión

El montaje de las muestras se realizó en un arreglo tipo sándwich como se muestra en la figura 4.7. La disposición de cada pieza se realizó usando pinzas de precisión de acero inoxidable antiestáticas. Entre los materiales base se colocó la lámina metálica de aporte (MBF-15). Las uniones se realizaron bajo una atmósfera de argón en un horno horizontal Carbolite STF-1500 (Instituto de investigación en Metalurgia y Materiales, IIMM, México), y en atmósfera de vacío en un horno eléctrico vertical (Nagaoka University of Technology, NUT, Japón) como se muestra en la figura 4.8.

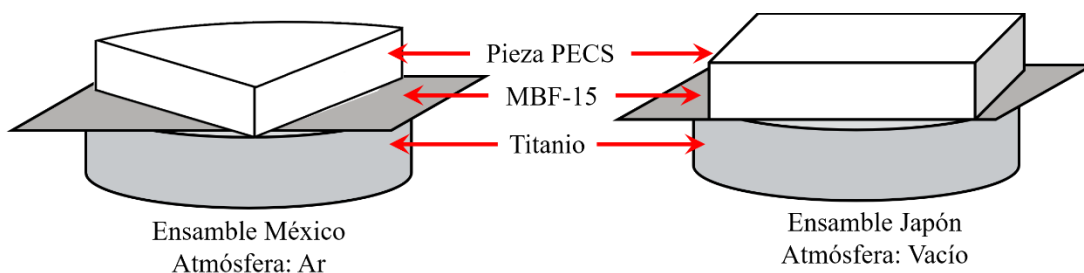


Figura 4.7. Montaje tipo sándwich empleado para la unión de los materiales.

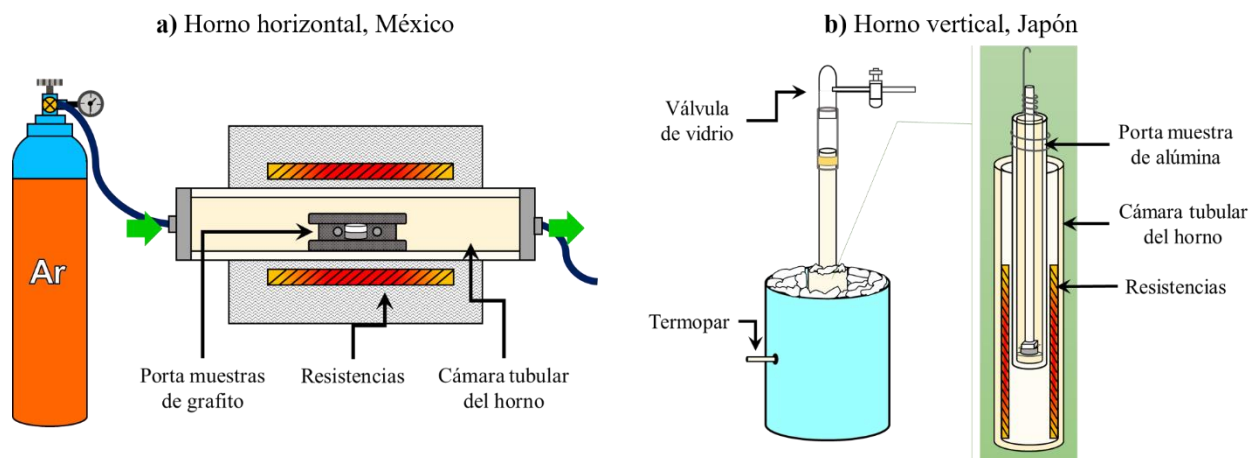


Figura 4.8 Esquema de los hornos utilizados para la unión por soldadura fuerte, a) horno horizontal utilizando atmósfera de argón y, b) horno vertical utilizando atmósfera de vacío.

En el caso de los ensambles producidos en horno horizontal Carbolite STF 1500, el montaje tipo sándwich se realizó dentro de un dado de grafito recubierto con nitruro de boro (NB), posteriormente el dado se colocó en el centro de la cámara del horno. La protección con polvo de NB tiene el objetivo de evitar la descomposición del dado de grafito y la contaminación debido reacciones indeseables entre los elementos a unir con el grafito durante la unión a alta temperatura. La cámara del horno tubular se selló en ambos extremos y, enseguida se purgó el aire dentro de ella con gas de argón. Durante el proceso de unión, el gas se mantuvo en circulación para proteger de la oxidación a los materiales a unir. Por otra parte, en el caso del horno eléctrico vertical, el montaje tipo sándwich se llevó a cabo en un portamuestras de alúmina. A dicho portamuestras se le incorporó una válvula de vidrio o trampa de vacío, y posteriormente se utilizó una bomba mecánica de vacío durante 30 minutos dentro de la cámara sellada del portamuestras. El portamuestras se encontraba suspendido en el centro de la cámara tubular del horno a través de un brazo metálico ajustable.

En la figura 4.9 se describen los ciclos de calentamiento programados a través del controlador electrónico de cada equipo. Considerando que el titanio posee una transformación alotrópica a alta temperatura y la contracción térmica de los metales involucrados en los ensambles, para la programación de las rampas se consideró el control de la velocidad de calentamiento y enfriamiento a una velocidad de 4.75-6°C/min. Las uniones tuvieron un tiempo de permanecía de 1 y 10 minutos a 1135 °C, y durante 1 min a 1200°C.

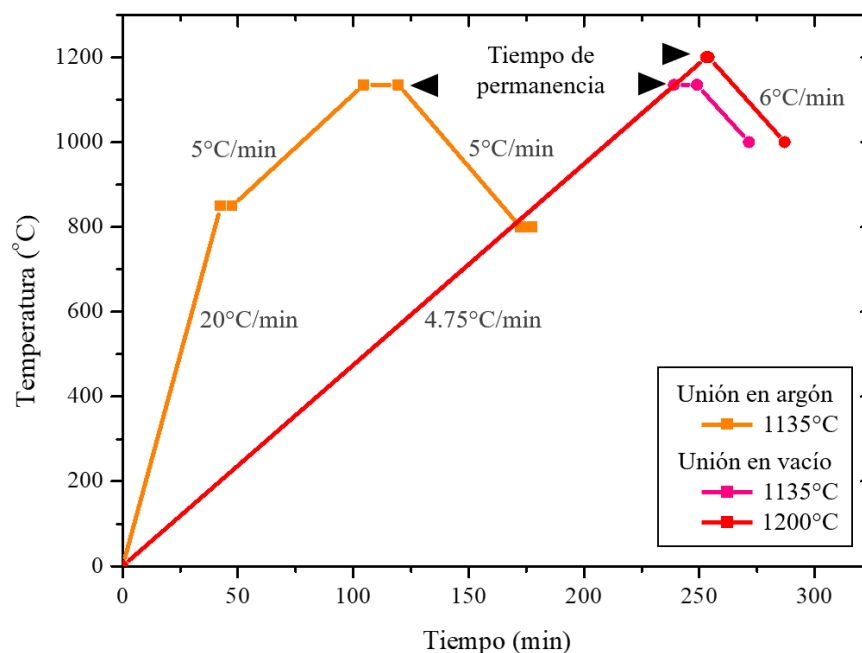


Figura 4.9 Ciclo de calentamiento programado para la unión por soldadura fuerte en atmósfera de argón y vacío.

4.3.3 Preparación interfacial de las uniones para análisis por microscopía

Una vez finalizado el proceso de unión, se extrajeron los portamuestras dentro de la cámara del horno horizontal y vertical, respectivamente, enseguida los ensambles fueron retirados cuidadosamente con pinzas antiestáticas. Los ensambles unidos se montaron en resina acrílica de secado rápido (SamplKwick, Buehler) y en resina epóxica de secado por 12 h (SpeciFix Resin, Struers) en México y Japón, respectivamente, para facilitar la manipulación de las muestras durante la etapa de caracterización. Posteriormente, los ensambles se cortaron transversalmente en una cortadora IsoMet Buehler (México) y Refine Tec Ltd. (Japón) con disco de diamante de baja densidad.

Las muestras se prepararon cuidadosamente para pulir a espejo considerando la sensibilidad a la fractura y resistencia al desgaste de la parte cerámica y del CMC. En el IIMM en México los ensambles se desbastaron manualmente con lija de diamante del #400 posicionando al ensamble en dirección del metal al cerámico o CMC, con el propósito homogeneizar el nivel de las superficies de los materiales. Luego, en una pulidora manual las muestras se pulieron con una suspensión alúmina de 1, 0.3 y 0.05 μm en la misma dirección (metal a cerámico o CMC), por ciclos cortos de tiempo (1-15 minutos) dependiendo la sensibilidad al desgaste de la interfase de unión formada. Por otra parte, en el NUT en Japón se utilizó una pulidora automática para desbastar las muestras con lija de diamante del #600 y lijas de SiC del #800 al

#2000 por tiempos cortos (3-10 min). Asimismo, se llevó a cabo el pulido espejo con alúmina de 1, 0.3 y 0.05 μm .

Una vez finalizado el pulido, los ensambles se lavaron con jabón comercial y agua, hasta formar espuma abundante con ayuda de una escobilla de laboratorio, las cerdas sintéticas son lo bastante suaves para limpiar la interfase de unión sin dañarla. Posteriormente, los ensambles se enjuagaron con agua destilada y alcohol isopropílico, y se secaron con aire caliente evitando la formación de manchas superficiales con la ayuda de una gasa o paño. Finalmente, las uniones fueron atacadas con un reactivo Kroll (1-3 ml HF, 2-6 ml HNO₃, 100 ml H₂O bajo la norma ASTM No. 192), el cual se preparó en el laboratorio de Análisis Químico del IIMM y en el Laboratorio de Materiales de Alta Temperatura del NUT. El tiempo de ataque de las uniones fue de 20-30 s, inmediatamente se cortó el ataque lavando las muestras con agua destilada y se procedió a realizar la limpieza de las muestras con una escobilla de laboratorio como se describió anteriormente. Las muestras se observaron en el microscopio óptico y el microscopio electrónico de barrido.

4.4 Técnicas de caracterización

A continuación, se describen las distintas técnicas usadas para llevar a cabo la caracterización de las muestras realizadas en este trabajo de investigación.

4.4.1 Infrarrojo

Se utilizó un equipo Bruker Tensor 27 para obtener los espectros de infrarrojo (IR) durante la etapa de producción de pseudoboehmita. Este equipo tiene una resolución de 1 cm^{-1} y una velocidad de escaneo de 1.6 mm/s. Los polvos de pseudoboehmita se mezclaron con KBr y, posteriormente se compactaron para formar una pastilla y realizar el análisis en el equipo. La espectroscopía IR analiza los estados vibratorios de la composición molecular de muestras que pueden ser gases, líquidos, sólidos en bulto o en polvo. Las propiedades físicas y químicas del material, así como la intensidad de la radiación utilizada, darán como resultado un espectro característico para cada material. El espectro de infrarrojo consta de una secuencia de bandas o picos de absorción en un intervalo de frecuencias dentro del infrarrojo, en el que cada pico obtenido representa un tipo de vibración que se presentó en un enlace atómico cuando incidió el haz de infrarrojo en la muestra.

4.4.2 Distribución de tamaño de partícula

Para analizar el tamaño de partícula de los polvos cerámicos de Al₂O₃ y SiC, realizó un análisis de granulometría en el equipo COULTER®LS 100Q y Horiba Capa-300. El análisis se realizó por la técnica húmeda la cual consiste en mezclar vigorosamente las partículas de interés con agua desionizada, esto con

el propósito de dispersarlas y evitar la aglomeración durante la prueba. El análisis en el equipo tiene una duración de 30 a 90 segundos y es capaz de detectar partículas de 0.4 μm a 900 μm . Los datos recolectados durante la se graficaron para su análisis.

4.4.3 Densidad

La densidad de los compactos sinterizados se realizó mediante principio de Arquímedes, basado en la norma ASTM C-20-00, las cual está enfocadas en el análisis de densidad de bulto para refractarios sinterizados. En primer lugar, se tomaron 5 muestras representativas de cada serie de compactos sinterizados de Al_2O_3 (CS- Al_2O_3 y PECS- Al_2O_3) y de los materiales compuestos Al_2O_3 -SiC (CS-5SiC, PECS-5SiC y PECS-15SiC) para realizar la prueba de densidad. A continuación, se muestra el procedimiento realizado:

- a. Para eliminar la humedad de los compactos se secaron en un horno convencional a 100°C durante 1 hora. El peso en seco, D, se obtuvo al pesar las muestras usando una balanza analítica.
- b. Los compactos fueron sumergidos en agua destilada hirviendo durante 1 h, posteriormente, las muestras se mantuvieron sumergidas en el agua destilada durante 24 h para obtener una mayor penetración del líquido dentro del cuerpo sólido. Para tomar el peso de los compactos suspendidos (S) en agua destilada, en el caso del Laboratorio de unión de materiales del IIMM, se utilizó un kit de determinación de densidad Precisa Serie XB; mientras que en Laboratorio de Materiales de Alta Temperatura del NUT, se empleó una un kit de determinación de densidad casero.
- c. Con una gasa húmeda se retiró el exceso de agua encontrada en la superficie de los compactos. Enseguida se determinó la masa saturada (M) de cada muestra con el kit de determinación de densidad.

Con los datos obtenidos en cada etapa de la prueba, es posible determinar la porosidad aparente, absorción de agua y densidad en bulto. La densidad en bulto consiste en tomar el peso seco (D) y dividirlo entre el volumen exterior, el resultado incluye los poros que puede presentar el cuerpo. Los análisis correspondientes se presentan en el anexo C.

4.4.4 Difracción de rayos X (DRX)

Los polvos cerámicos, los compactos sinterizados tanto de Al_2O_3 como de los compuestos de Al_2O_3 -SiC, producidos por sinterización asistida por corriente pulsada (PECS) y sinterización convencional (CS) y las uniones disímiles fueron caracterizados por DRX los difractómetros Bruker D8 Advance Da Vinci y MiniFlex600 Rigaku para identificar las fases presentes en las muestras. La fuente de rayos X en dicho equipo la constituye un tubo de cerámica con ánodo de Cobre ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). El rango de barrido utilizado fue de 10 a 90° con un paso de 0.02° y un tiempo de medida entre pasos de 2.0/s.

Así mismo, bajo los mismos parámetros se analizaron por DRX la superficie de los ensambles unidos. En este caso los ensambles se retiraron de la resina de montaje con ayuda de una placa de calentamiento, posteriormente se limpiaron con alcohol etílico y se secaron cuidadosamente. Finalmente, los ensambles se fijaron en el portamuestras de DRX, con vista en el corte transversal cerámico-interfase-metal, con ayuda de una masa moldeable especialmente utilizada para este equipo.

4.4.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para analizar las diferentes muestras en polvo, muestras sinterizadas de cerámico Al_2O_3 , compuestos de Al_2O_3 -SiC por las diferentes rutas de sinterización, y las uniones disímiles producidas, se utilizaron los microscopios JEOL JSM-7600F, JCM-600Plus Operation Digest y Model FlexSEM 1000II. Las muestras de polvos y piezas sinterizadas base cerámico no conductoras fueron metalizadas con carbón u oro para poder ser observadas en el microscopio. La metalización también fue requerida para la serie de uniones PECS- Al_2O_3 /Ti y PECS-5SiC/Ti y PECS-15SiC/Ti debido a la parte no conductora que conforma a dichos ensambles.

Se tomaron imágenes de las muestras a alta resolución, en un rango de amplificación que va desde 100x hasta 3000x según las necesidades de cada una de ellas. Se realizó un análisis elemental sobre la superficie de los materiales de interés para obtener la información de los elementos presentes en las muestras mediante electron microprobe analyzer, EMPA (microanalizador de sonda electrónica). Para complementar el estudio de los materiales se realizó un mapeo elemental, principalmente a las uniones producidas, en donde pudo analizar la distribución elemental de las fases presentes en las muestras. Asimismo, un escaneo lineal realizada a las uniones permitió observar la difusión de los elementos a través de la interfase de unión formada.

4.4.6 Microdureza Vickers (HV)

La dureza de los materiales sólidos fue analizada para conocer su resistencia a la penetración. Se realizaron pruebas de microindentación de los compactos sinterizados de Al_2O_3 (CS- Al_2O_3 y PECS- Al_2O_3) y de los materiales compuestos sinterizados de Al_2O_3 -SiC (CS-5SiC, PECS-5SiC y PECS-15), además de la evaluación de las uniones realizadas con ellos. Debido al pequeño tamaño de las muestras y a los requerimientos del durómetro, fue necesarios montar las muestras en una resina acrílica en un molde especial de silicón de 1 cm^3 . Posteriormente los materiales se pulieron hasta realizar un acabado con una suspensión de alúmina de $0.05\text{ }\mu\text{m}$, en el caso de los compactos de Al_2O_3 y compuestos Al_2O_3 -SiC se realizó un acabado extra de pulido con sílica coloidal, enseguida se limpiaron vigorosamente con agua destilada y jabón con ayuda de una escobilla de laboratorio, y finalmente se secaron con aire caliente.

Los equipos utilizados fueron Automatic hardness testing system AUTOVICK Mitutoyo HM-200, y Micro hardness tester MICRO-SA Matsuzawa Seiki Co LTD. El tiempo de indentación fue de 15 s para cada huella. Las cargas utilizadas para los compactos cerámicos (Al_2O_3) y los compuestos sinterizados (Al_2O_3 -SiC) fue de 500 g (0.5 kg) en el equipo Mitutoyo HM-200. Para el caso de la evaluación las uniones la zona del metal base y la interfase de unión fue evaluada a una carga 50 g (0.05 kg) en el equipo AUTOVICK Mitutoyo HM-200. Las diagonales de la huella obtenida fueron medidas con el microscopio integrado en el equipo de microdureza, y de forma automática se obtuvo el resultado de dureza. Mientras que en el equipo MICRO-SA Matsuzawa Seiki se realizó la evaluación de las uniones a 500g (0.5 kg). Este equipo no contaba con un microscopio óptico integrado al equipo, por lo que se utilizó por separado el microscopio Keyence VH-Z100UR para medir las diagonales de la huella de indentación. Finalmente, todos los datos de dureza fueron recopilados y graficados para su análisis y discusión.

Capítulo 5 Producción de materiales compuestos

Los resultados experimentales del proyecto se describen en dos capítulos: capítulo 5 y capítulo 6. El capítulo 5 que corresponde a la fabricación de los polvos de α - Al_2O_3 y la fabricación de compactos densos de este material; mientras que el capítulo 6 se enfoca en lo respecto a las uniones disímiles. La primera sección del capítulo 5 corresponde el análisis del proceso de fabricación de pseudoboehmita hasta su transformación en Al_2O_3 . Mientras, la segunda parte del trabajo se enfoca en la sinterización de Al_2O_3 y de los compuestos Al_2O_3 -SiC por las dos rutas de sinterización, sinterización convencional y no convencional, que fueron descritas en la sección de desarrollo experimental. Y finalmente la última sección corresponde a las uniones disímiles realizadas con los compactos sinterizados de Al_2O_3 y de los compuestos Al_2O_3 -SiC unidos por la técnica de soldadura fuerte al metal de titanio.

5.1 Caracterización de polvos de Pseudoboehmita y Al_2O_3

La producción de polvos cerámicos de α - Al_2O_3 se desarrolló en varias etapas experimentales. En consecuencia, fue indispensable analizar cada uno de los lotes de pseudoboehmita producidos por el método sol-gel antes y después de la calcinación a alta temperatura. A continuación, se presentan los resultados de los 2 lotes preliminares desarrollados para controlar el proceso de síntesis por la técnica de sol-gel y la calcinación de pseudoboehmita para obtener α - Al_2O_3 , denominados 1PB y 2PB.

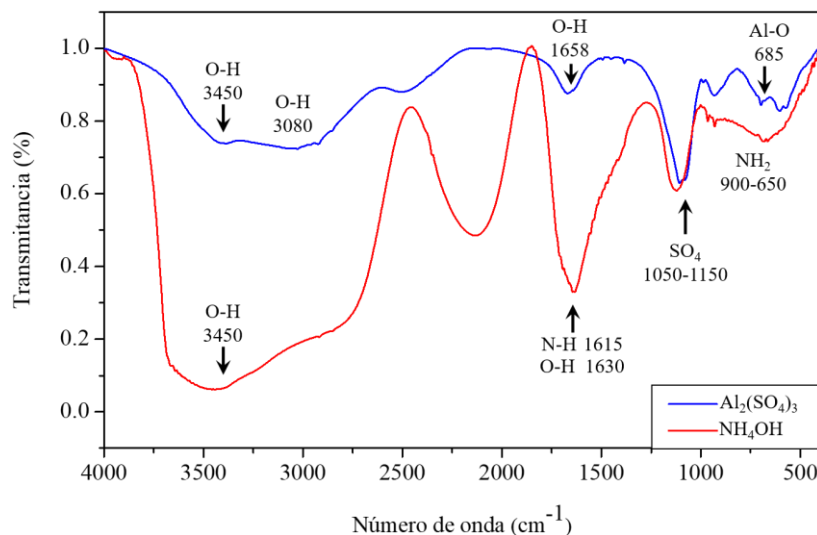


Figura 5.1 Espectros IR de los materiales precursores para la producción de pseudoboehmita.

En primer lugar, se analizaron los espectros IR de los materiales precursores, es decir la sal de sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e hidróxido de amonio (NH_4OH). Dichos resultados se muestran en la figura 5.1. La

banda presentada a 685 cm^{-1} para la línea de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (línea azul) corresponde al estiramiento de Al-O [127]. Los espectros IR muestran que las bandas ubicadas a 3450 , 3080 y 1658 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento O-H [128], es decir se trata del agua presente en los materiales precursores. El espectro de infrarrojo del agua se presenta en dos bandas de absorción, la primera a una intensidad de $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ que corresponde al estiramiento del enlace O-H, y la segunda cercana a 1650 cm^{-1} que pertenece al enlace H-O-H [129–131]. Cuando el material se encuentra en estado líquido o semilíquido el espectro IR que se presenta suele cubrir el rastro de otros compuestos que están en menor concentración, por lo cual se dificulta la identificación de picos de adsorción, tal es el caso de la presencia del agua como solvente [129, 130, 132]. Para la solución de NH_4OH las bandas características se presentan entre $1640\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$ y 1422 cm^{-1} [45], además es posible identificar un estiramiento del enlace N-H entre $650\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ [132].

La figura 5.2 corresponde a los espectros IR de las dos pruebas preliminares del material sintetizado por la técnica sol-gel a partir de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y NH_4OH , llamados 1PB y 2PB. Las bandas características para O-H del $\text{Al}(\text{OH})_3$ se encuentran entre 1110 cm^{-1} y 1120 cm^{-1} , mientras que las bandas 980 y 1120 cm^{-1} se asocia a Al-OH [131]; a 614 cm^{-1} se detecta un pequeño espectro de SO_4 de los iones remanentes [131]. La banda a 1647 cm^{-1} se relaciona al estiramiento del enlace H-O-H [130, 131]. Estas bandas son similares tanto a sulfato de aluminio como a pseudoboehmita [128, 130, 132]. Cuando se analiza solamente el espectro IR de pseudoboehmita se aprecia en gran medida el grupo hidroxilo del agua [45, 131, 132]. Según lo observado en los espectros de absorción de IR, aparentemente no hay residuos de sulfato de amonio ni hidróxido de amonio sin reaccionar después de la etapa de lavado y secado del gel obtenido en la síntesis; sin embargo, debido a la presencia de grandes cantidades de agua en la estructura cristalina de la pseudoboehmita, los espectros obtenidos podrían cubrir las bandas que presenten una baja intensidad.

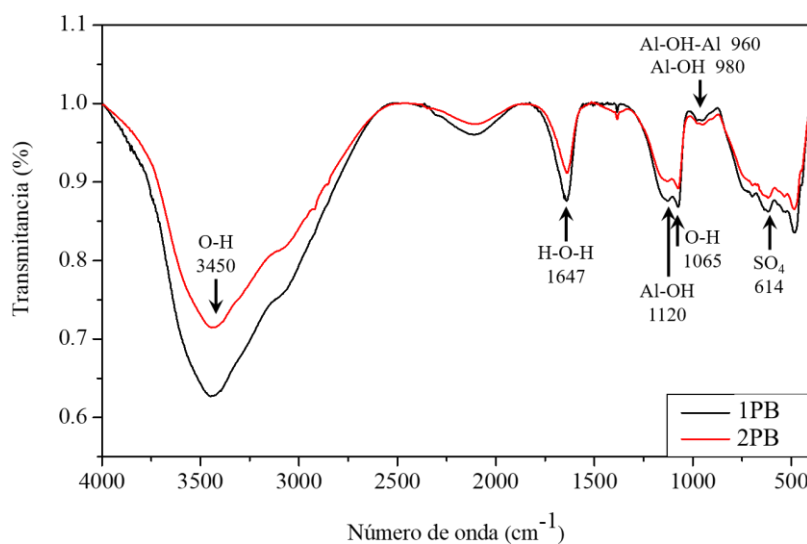


Figura 5.2 Espectros IR de lotes preliminares de pseudoboehmita 1PB y 2PB secados a 100°C .

En la figura 5.3 se presentan los espectros de DRX la serie preliminar 2PB después de secar el gel a 100°C (2PB) y después de la calcinación del mismo a 1200°C durante 5 horas (2PB-1200°C), esta fue la segunda prueba realizada por el método sol-gel. Se identifica la fase $\text{AlO}(\text{OH})$, monohidróxido de aluminio, con la tarjeta 00-021-1307 en el difractograma correspondiente a la muestra de polvo triturado de pseudoboehmita 2PB; los espectros de esta fase se relacionan a 5 picos intensos a 14.4°, 28.1°, 38.3°, 49.2° y 64° los cuales son característicos de la pseudoboehmita. Cuando se habla de pseudoboehmita se hace referencia a un gel de monohidróxido de aluminio sintético pseudo-cristalizado; es decir, se describe como una fase poco cristalizada con un alto contenido de agua [43, 45, 133]. El patrón de DRX de la pseudoboehmita es similar al de la boehmita, en ambas se trata de una celda ortorrómbica, pero con diferencias en las intensidades relativas de los picos [133]. La baja cristalinidad de la pseudoboehmita se observa en el ensanchamiento de los picos y el desplazamiento la reflexión hacia ángulos inferiores; consecuencia de la presencia las capas intermedias de agua que modifican las distancias interplanares de la estructura cristalina. [17, 43, 133]. Para la muestra 2PB- Al_2O_3 1200°C de la figura 5.3 se identificaron varias fases. La fase principal encontrada en dicha muestra es $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, correspondiente a la tarjeta 04-004-2852 la cual se trata de una estructura cristalina hexagonal. El resto de las fases identificadas son $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_3$ (sulfamato de amonio), $\gamma\text{-AlH}_3$ (hidruro de aluminio), e hidrato de óxido de aluminio ($\text{Al}_{10}\text{O}_{15}\cdot\text{H}_2\text{O}$), identificados con las tarjetas 00-042-0659, 04-015-1049 y 00-022-1119, respectivamente. Se deduce que estas fases se tratan de los remanentes de las interacciones químicas entre los materiales precursores durante la síntesis, donde la mayor parte del sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) se transformó en monohidróxido de aluminio ($\text{AlO}(\text{OH})_2$). En el lote 2PB se tuvieron algunos contratiempos durante la experimentación que no fueron detectados a tiempo, como consecuencia un imperceptible descenso en la temperatura y una disminución de la agitación vigorosa del sol condujo a un descontrol del pH (<9), durante la etapa de precipitación de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Según Rodríguez-Páez y col. [131], la aparición de alguna de las diferentes especies hidratadas de aluminio depende de la concentración del precursor, es decir del pH de la solución. Asimismo, Trejo-Arroyo [38] menciona en su trabajo de tesis que cuando el pH tiene un valor de 7 se obtienen un gel amorfo con precipitados de sales de aluminio impuro, que contiene altas cantidades de aniones. Cuando se realiza la precipitación a un pH más alcalino, es decir con un PH de >9, se obtiene un gel más puro. Durante el proceso de mezclado de los precursores, la forma más factible para controlar el pH es mediante la adición de NH_4OH , como lo mencionan Jiansirisomboon y MacKenzie [42] en su investigación sobre el proceso sol-gel para Al_2O_3 . Las impurezas en el lote 2PB lo descartaron para ser utilizado en las etapas posteriores, en concreto la fabricación de este lote defectuoso ayudó a tener en cuenta los problemas y cuidados que pueden presentarse durante el proceso sol-gel y corregirlos oportunamente durante la fabricación de los lotes posteriores.

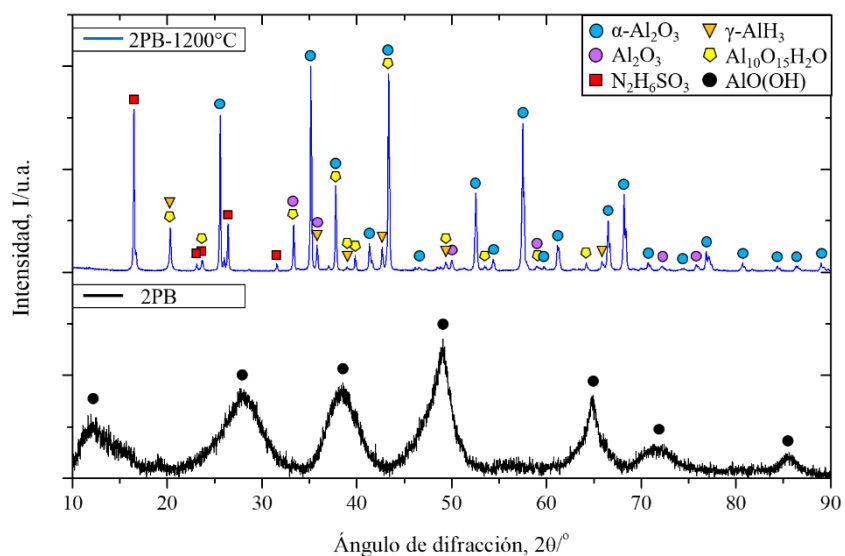


Figura 5.3 Patrón de DRX de los polvos del lote 2PB antes y después de la calcinación a 1200°C.

Los resultados de DRX del primer lote producido de pseudoboehmita se encuentran en la figura 5.4. En dicha figura se encuentran la muestra 1PB antes y después de la calcinación a 1000°C y 1200°C durante 5 horas. Para la muestra 1PB que fue obtenida después del secado del gel se identificó la fase $\text{AlO}(\text{OH})$. En estos patrones de DRX se encuentran los picos representativos para la pseudoboehmita y se observa el ensanchamiento de los mismos debido al agua contenida dentro de la estructura cristalina, como fue explicado para la muestra 2PB de la figura 5.3. Enseguida, en el patrón de la muestra 1PB- Al_2O_3 1000°C, fueron halladas las fases $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ descritas con las tarjetas 00-035-0121, 00-046-1131 y 00-029-0063, respectivamente. La fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ indica la presencia de una celda monoclinica, la fase $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ se trata de una celda tetragonal y para la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se encuentra una celda cúbica. Las transiciones de fases producidas por el tratamiento térmico del hidróxido de aluminio finalizan en la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ entre los 800-1200°C, durante el incremento de la temperatura se transforma en las fases γ , δ y θ de óxido de aluminio de forma secuencial al incrementarse la temperatura [17, 133, 134]. Durante el tratamiento térmico para la obtención de alúmina, el primer producto de descomposición de la boehmita ($\gamma\text{-AlOOH}$) es la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cual se describe como una espinela cúbica defectuosa o no estequiométrica [17, 31]. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es un producto obtenido por encima de los 450°C, el proceso de transformación tiene una pérdida de porosidad vía sinterización en el material que se va incrementando hasta llegar a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [134]; la boehmita es el único hidróxido de aluminio que por deshidroxilación térmica produce la serie de transición γ [133]. Sobre los 650-800°C comienza la transformación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, no obstante, se presenta una fase intermedia llamada $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ entre los 500-600°C la cual se trata de una superestructura de espinela tetragonal, que se sospecha consiste en un ordenamiento parcial de los iones de Al en sitios octaédricos [31, 134]. Como menciona Takashi S. [17], varios autores consideran que la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ es una estructura

intermedia entre el empaquetamiento cúbico y el empaquetamiento hexagonal compacto del corindón. Según los resultados de 1PB-1000°C, no se formó la fase estable de α -Al₂O₃ a pesar del térmico tratamiento a 1000°C. El principal constituyente en esta muestra es la fase θ -Al₂O₃, además de γ -Al₂O₃ y δ -Al₂O₃ en menor medida; por lo tanto, queda claro que es necesario incrementar la temperatura para la transformación de pseudoboehmita en alúmina. Finalmente, el difractograma para la muestra 1PB-1200°C expuesto en la figura 5.4, se presenta la pseudoboehmita calcinada a 1200°C por 5 horas donde se observa la presencia de la fase α -Al₂O₃ descrita con la tarjeta 04-004-2852. Caso contrario al lote 2PB, en esta calcinación la pseudoboehmita del lote 1PB no presentó ningún contaminante y se obtiene con éxito la fase estable del óxido de aluminio: α -Al₂O₃. La temperatura de 1200°C y el tiempo prolongado de la calcinación resultó en lo apropiado para que todas las fases del óxido de aluminio de transición (γ , δ y θ -Al₂O₃) se transformen en la fase estable de α -Al₂O₃. Con dichos resultados se pudo replicar el proceso de fabricación de Al₂O₃ en los lotes subsiguientes que posteriormente se usaron sin inconvenientes para la fabricación de los compactos cerámicos y compuestos de matriz cerámica de Al₂O₃.

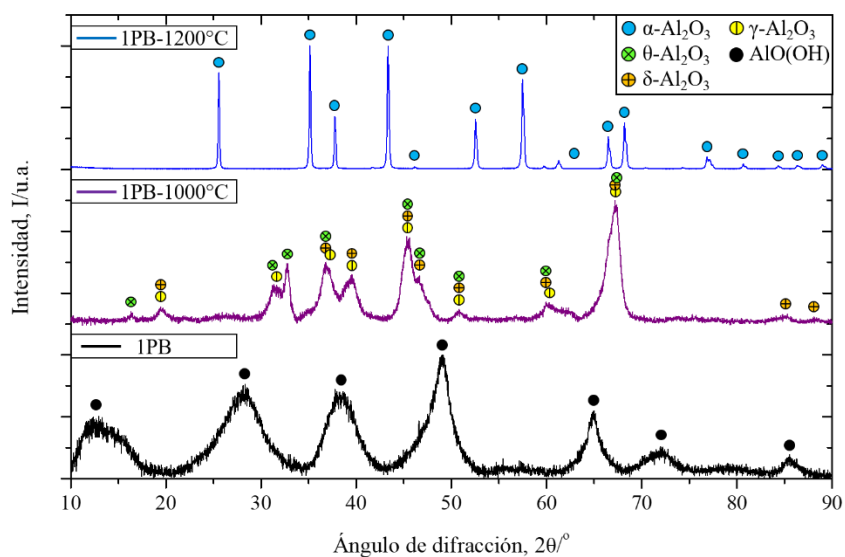


Figura 5.4. Patrón de DRX de los polvos del lote 1PB antes y después de la calcinación a 1000°C y 1200°C

En la figura 5.5 se muestra la distribución de tamaño de partícula que se realizó a los polvos de pseudoboehmita antes (PB) y después de la calcinación (α -Al₂O₃). Dichos análisis se realizaron en los equipos Coulter LS 100Q y Horiba CAPA-300 debido a que los equipos están limitados a detectar las partículas en el rango de 0.4-900 μ m, y de 0.04-300 μ m, respectivamente. La muestra PB (línea roja), corresponde al material triturado después del secado a 100°C que fue analizado en el equipo Coulter, como resultado se muestra una distribución de tamaño de partícula bimodal y los tamaños más frecuentes detectados en los polvos (moda) fueron 36 y 18 μ m. Posteriormente, la muestra de polvo PB se tamizó con

una malla de 400 mesh (apertura de 37 μm) y se calcinó a 1200°C por 5 h para su transformación a la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, denominándola simplemente como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La muestra $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (línea azul) analizada en el equipo Coulter LS 100Q muestra una distribución bimodal con dos modas de 12.49 y 21.69 μm . Mientras que, la muestra $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (línea morada) analizada en el equipo Horiba CAPA-300 presenta una moda de 2 μm . Según lo observado en la imagen 5.5 en ambas tendencias para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se presenta un amplio rango de partículas micrométricas, de ahí que se tendrían dificultades en ser detectadas con un solo equipo de análisis; por lo tanto, el rango real de la distribución de partículas es de 1-30 μm . Con el tamizado de los polvos se controló el tamaño de partícula a una escala menor a 37 μm y que después de tener el tratamiento térmico a 1200°C alcanzó un tamaño de partícula fino, fenómeno que se debió tanto a la eliminación del agua de la estructura cristalina de la pseudoboehmita como al cambio de las transiciones de fase del material.

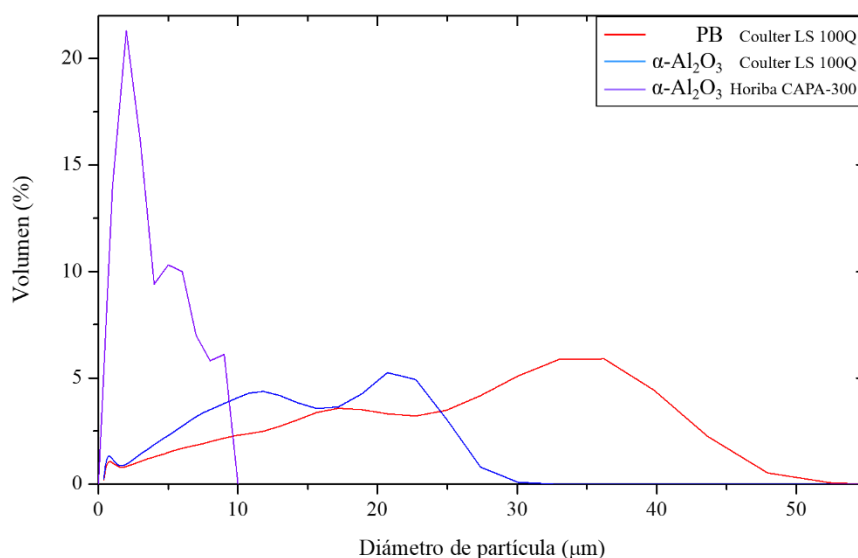


Figura 5.5 Distribución del tamaño de partícula de la muestra PB y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los polvos de pseudoboehmita y alúmina obtenidos por la técnica de sol-gel se analizaron en el microscopio electrónico de barrido (MEB); las imágenes de la figura 5.6 corresponden a las micrografías tomadas en cada etapa de la producción de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ descritas anteriormente. La imagen 5.6 a y a' muestra el sulfato de aluminio comercial (REACTIVO MEYER) que se utilizó para la síntesis de pseudoboehmita, se trata de una oxisal de color blanco soluble en agua, el tamaño de partícula fue de 10 a 1 mm con forma irregular. Es importante la agitación vigorosa de la sal para disolverla completamente para una interacción efectiva durante la etapa de síntesis. Se corroboró la composición química de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ con un análisis puntual, como resultado se detecta un alto contenido de O en la sal, no se encuentra el H debido a que se trata de un elemento ligero que el equipo no es capaz de detectar, los resultados se presentan en la tabla 5.1.

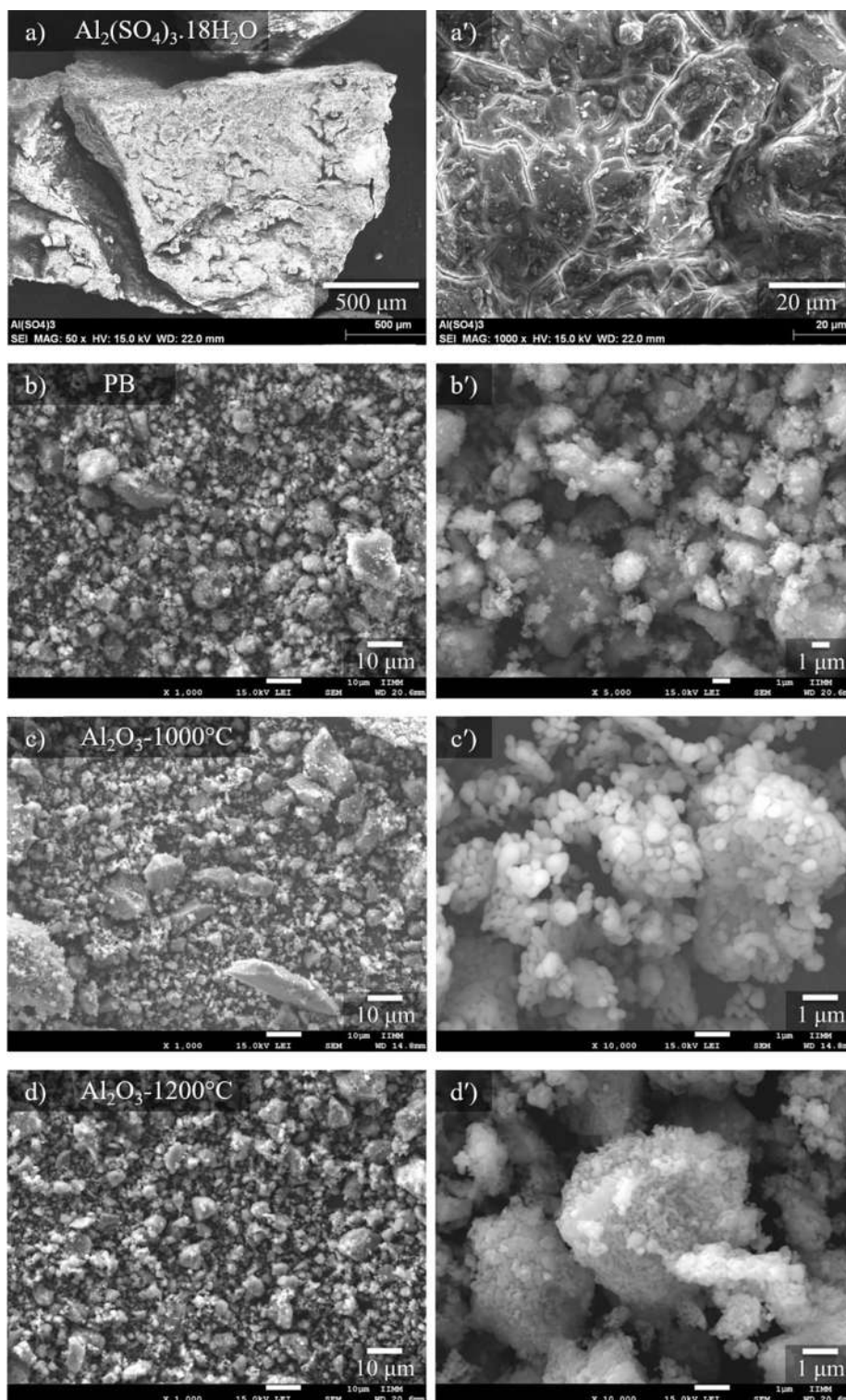


Figura 5.6 Imágenes de MEB del proceso de producción de α - Al_2O_3 , a) y a') muestra de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; b) y b') polvo triturado de PB antes del tratamiento térmico; c) y c') polvo de PB calcinado a 1000°C ; d) y d') polvo de PB calcinado a 1200°C para su transformación de Al_2O_3 .

Tabla 5.1 Análisis puntual correspondiente a las muestras de sulfato de aluminio, pseudoboehmita, Al_2O_3 obtenida después de la calcinación a 1000°C y 1200°C que se muestran en la figura 5.6.

Muestra	Composición química (%at.)		
	Al	O	S
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	2.50	93.29	41.21
PB	33.10	65.52	1.38
Al_2O_3 -1000°C	45.51	54.49	0
Al_2O_3 -1200°C	47.38	52.62	0

En la figura 5.6 b y b' se observan las partículas de pseudoboehmita obtenidas, PB. Este polvo de pseudoboehmita fue obtenido a partir del gel sintetizado, se secó a 100°C por 24 h y, posteriormente, se trituro y tamizó a 400 mesh. Cuando las partículas solo se trituran se presenta una morfología irregular con un tamaño de partícula que va desde 1 μm hasta fragmentos grandes $>35 \mu\text{m}$, como se exhibe en la gráfica de la figura 5.5. Una vez que PB es tamizado, en la figura 5.6 b, existe la presencia de muy pocas partículas de entre 30 y 20 μm , en general el tamaño de las partículas micrométricas es $<10 \mu\text{m}$ y poseen una morfología esférica, aunque varias de las partículas se encuentran aglomeradas (ver, figura 5.6 b'). El análisis puntual de la muestra PB de la tabla 5.1, muestra un bajo contenido de residuos de azufre, 1.38% at., el cual no afectó al material en los tratamientos térmicos posteriores. Por otra parte, a las muestras calcinadas tanto a 1000°C y 1200°C (ver, tabla 5.1) demuestran que no contienen impurezas, solo se presentan los elementos Al y O que forman parte del cerámico Al_2O_3 . Para la elaboración de cerámicos avanzados lo que se recomienda es que el material de partida tenga una pureza mayor a 99.5%, además la presencia de partículas finas contribuye a una densificación rápida y uniforme, cabe señalar que polvos con formas esféricas tienen una compactación eficiente [49]. La figura 5.6 c y c' expone los polvos de PB después de realizarse el tratamiento térmico a 1000°C, Al_2O_3 -1000°C, donde por DRX se detectaron las fases δ , θ , y γ . En dicha muestra se observa que las partículas mantienen una distribución de tamaño similar a la presentada para los polvos PB. Mientras que, en la figura 5.6 d y d', se presentan las partículas de polvo de la muestra calcinada a 1200°C, Al_2O_3 -1200°C; las partículas tratadas térmicamente a 1200°C presentan completamente la fase α - Al_2O_3 (ver, figura 5.4). En general, las partículas de Al_2O_3 -1200°C se constituyen de partículas micrométricas, sin embargo, al observar a mayor ampliación en realidad se tratan de aglomerados formados de partículas en el rango nanométrico ($<1 \mu\text{m}$). Según Tartaj y col. [135], estos aglomerados se tratan de microestructuras llamadas vermiculares, las cuales consisten en estructuras de poros interconectados que se obtienen al calcinar pseudoboehmita a 1200°C para transformarla en α - Al_2O_3 , donde las fuerzas impulsoras térmicas conducen a un engrosamiento de grano, una rápida sinterización y una redistribución de la porosidad dentro del material transformado. Cuando la estructura vermicular se presenta es necesario

por lo menos 1600°C para obtener cuerpos altamente densificados. Para prevenir la microestructura vermicular, debe adicionarse partículas semilla isoestructurales antes de la calcinación de la pseudoboehmita, las cuales permitirán disminuir la temperatura de formación de la fase α - Al_2O_3 y evitar el crecimiento de grano [38, 135].

5.2 Sinterización de óxido de aluminio y materiales compuestos Al_2O_3 -SiC

Antes del mezclado los polvos iniciales se llevó a cabo su caracterización. Como materia prima para producir los materiales compuestos utilizaron los polvos de alúmina (Al_2O_3) producida por el método sol-gel, los cuales se presenta su análisis en la sección anterior, mientras que para el material de refuerzo se emplearon polvos comerciales de carburo de silicio (SiC), ALDRICH Chemistry $\geq 97.5\%$. En la figura 5.7 se muestran los resultados de DRX para el polvo de SiC; en dichos resultados se identifica principalmente como la fase mosainita-6H y en menor proporción la fase mosainita-4H, ambas corresponden a una estructura hexagonal.

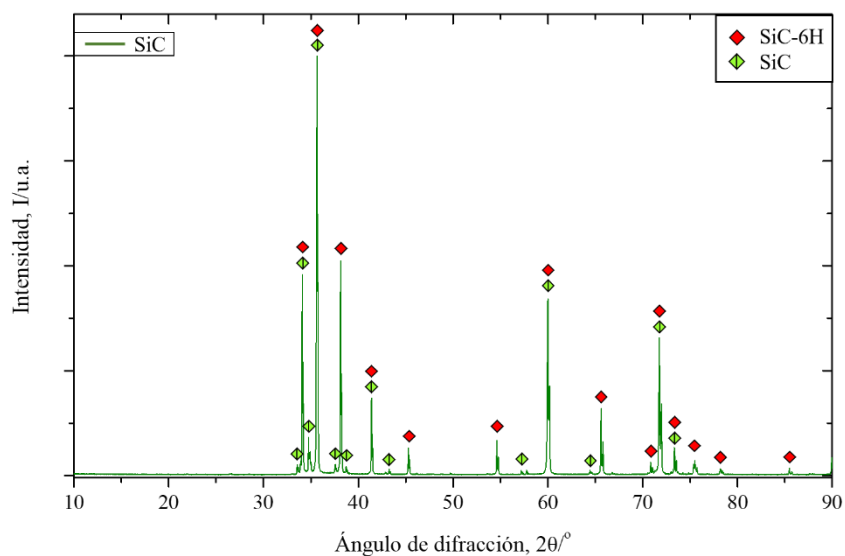


Figura 5.7 Patrón de DRX de los polvos comerciales de SiC.

Para complementar la caracterización del SiC se evaluó el tamaño de partícula y la morfología de los polvos por granulometría y MEB respectivamente. En la figura 5.8a se presenta la distribución de tamaño de partícula de SiC, el promedio (media) de los resultados fue de 20.68 μm , la mediana y la moda fueron de 21.31 μm y 21.69 μm , respectivamente. Por otra parte, en la figura 5.8b se observa la imagen del polvo de SiC la cual tiene una morfología angular e irregular, un análisis por EDS revela que los polvos no solo contienen Si y C, sino que presenta un 24.49% at. de oxígeno. De manera natural el carburo de silicio solo se encuentra en meteoritos, por lo que se fabrica artificialmente a través de diferentes técnicas como deposición física de vapor (PVT), deposición química de vapor (CVD), sol-gel, sinterización en fase líquida

(LPS), aleado mecánico (MA) o el proceso Acheson, este último es el método más utilizado para la fabricación de polvos de SiC comercial [25, 115–117, 136]. El proceso Acheson se desarrolla a través de una reacción en estado sólido entre arena de cuarzo y coque de petróleo a alta temperatura ($\sim 2500^{\circ}\text{C}$), en la cual dependiendo de la distancia entre el material y la fuente de calor se obtiene SiC diferentes colores asociados al grado de pureza obtenido. Generalmente, el producto obtenido por el método Acheson tiene un tamaño de grano grande y comúnmente puede encontrarse contaminado con oxígeno, nitrógeno y/o aluminio [115, 116]. Por ejemplo, el SiC de alta pureza puede pertenecer a la estructura 3C-SiC, que es de color amarillo, o bien puede tratarse de α -SiC, el cual es incoloro [117]. El polvo comercial de SiC que se utilizó en esta investigación posee un color negro debido a que presenta al oxígeno como impureza, este tipo de partícula se recomienda para uso abrasivo.

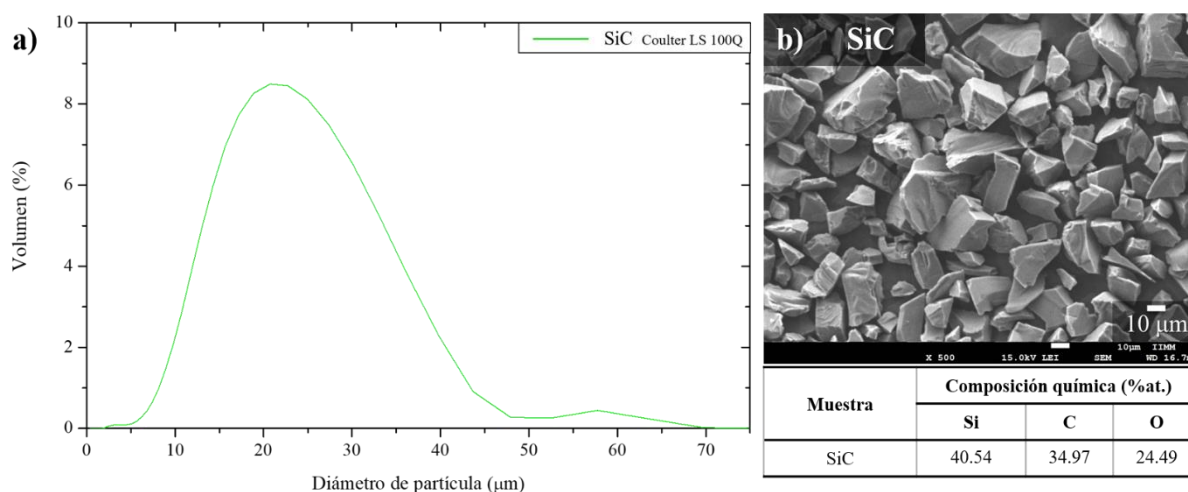


Figura 5.8 Polvo comercial de SiC, a) análisis de la distribución del tamaño de partícula y, b) análisis de imagen por MEB.

Posteriormente, se realizaron dos tipos de mezclas a través de rotavaporación. Como se mencionó en el desarrollo experimental, las mezclas se realizaron utilizando como matriz a Al_2O_3 producido de pseudoboehmita y como material de refuerzo polvo comercial de SiC. Las mezclas se denominaron como MROT-5SiC y MROT-15SiC cuando presentan 5% en peso y 15% en peso de SiC como material de refuerzo. La figura 5.9 muestra el análisis realizado para la identificación de fases por DRX, donde las fases principales que se identifican son α - Al_2O_3 y SiC mosainita-6H; en ambas mezclas la fase predominante es α - Al_2O_3 dado que se encuentra en mayor cantidad al tratarse de la matriz que conformará al material compuesto, mientras tanto, con picos de menor intensidad se identifica la fase SiC que es el refuerzo. La dispersión homogénea de las partículas de refuerzo es primordial en la fabricación de materiales compuestos, por lo cual en caso de que las partículas de refuerzo o de la matriz permanezcan aglomeradas y sin mezclarse uniformemente provocarán regiones de escasa densidad y bajas propiedades mecánicas en

la pieza final [23]. Algunos surfactantes que se utilizan para mezclar de Al_2O_3 con diferentes tipos de partículas de refuerzo son jabón líquido convencional (1% en peso) [137] y alcohol isopropílico (isopropanol) [138, 139]. Después del mezclado de los polvos con alcohol isopropílico, no se detectan restos de contaminantes ni ningún cambio de fase en los polvos; de manera que con el proceso de mezclado utilizado se garantiza la eliminación del solvente y un mezclado homogéneo de las partículas de refuerzo de SiC en la matriz cerámica de Al_2O_3 .

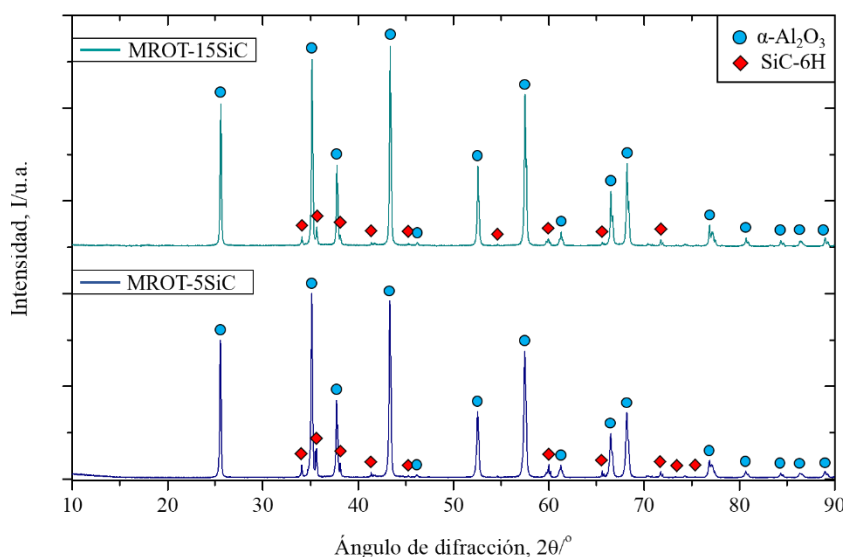


Figura 5.9. Patrón de DRX de mezclas Al_2O_3 con 5% y 15% en peso de refuerzo de SiC.

5.2.1 Sinterización convencional

La sinterización a través de la ruta convencional o sin presión se llevó a cabo en dos etapas. Durante la primera parte se realizó la producción de cuerpos en verde y en la segunda se desarrolló la sinterización a alta temperatura. Los compactos producidos en esta etapa se identificaron con las siglas CS.

5.2.1.1 Compactación de polvos cerámicos

Con respecto al prensado uniaxial, se realizaron pruebas de compactación para los polvos de Al_2O_3 producidos a partir de pseudoboehmita y la mezcla MROT-5SiC a diferentes cargas, las muestras fueron denominadas CV- Al_2O_3 y CV-5SiC, respectivamente (ver, figura 5.10). El empaquetamiento de polvos es una etapa fundamental para la compactación, pues la estructura del empaquetado afectará la densificación y el desarrollo de la microestructura durante la sinterización [140]. Asimismo, la distribución de la densidad en la compactación de polvos depende de la homogeneidad de la carga superficial aplicada y de las propiedades intrínsecas de reordenamiento del polvo utilizado [141]. Por tanto, para facilitar la producción de los cuerpos en verde a través del prensado uniaxial, se utilizó como apoyo una pieza metálica de $\frac{1}{4}$ de pulgada

y 2.5 mm de espesor (troquel) en la base del dado de acero usado para la compactación, además se tuvo una limpieza rigurosa del dado, la base y el punzón entre cada compactación de polvos; el tiempo de carga de compactación fue de 90 segundos.

En la figura 5.10a y 5.10b se observa que el incremento de la densidad en verde al aumentar la presión de compactación. Un alto rendimiento de compactación corresponde a tamaños de polvo micrométricos con una distribución de tamaño homogénea, por el contrario, si se utilizaran partículas muy grandes (estructuras de largo alcance) fácilmente causarían deformación o agrietamiento a los compactos en verde [140, 141]. En primer lugar, las muestras de CV- Al_2O_3 (ver, figura 5.10a) a 190 MPa presentaron un defecto importante de formación de tapas o delaminados (*end capping*), posteriormente cuando se incrementó la presión hasta 440 MPa se obtuvieron compactos con una gran cantidad de grietas y desprendimientos en los bordes del cuerpo en verde, por tanto, se desistió en el empleo de estas muestras defectuosas para la etapa de sinterización. Según los cálculos de la densidad en verde capturados a partir de las medidas geométricas del cuerpo en verde, a una presión de compactación de 125 MPa el cuerpo en verde de Al_2O_3 se alcanzó una densidad promedio en verde de 1.65 g/cm^3 , equivalente a 41.7% de densidad relativa. En segunda instancia, para CV-5SiC (ver, figura 5.10b) se alcanza 47.1% de densidad relativa a 440 MPa de presión de compactación, presentándose defectos menores sobre la superficie del cuerpo en verde, asimismo se observa dos cambios relevantes en la pendiente de la gráfica a los 190 MPa y 315 MPa que se atribuye al reacomodo de las partículas de refuerzo de SiC dentro de la matriz de polvo de Al_2O_3 . Al utilizarse la técnica de compactación uniaxial debe considerarse que las partículas cerámicas son rígidas, por lo tanto, para alcanzar la máxima densidad de empaquetamiento en los polvos se produce el mecanismo de reordenamiento de las partículas; como resultado el empaquetamiento de los polvos cerámicos es bajo respecto a la compactación de polvos metálicos [142]. Bajo modelos teóricos, partículas esféricas de monotamaño con estructuras cristalinas compactas (HCP o FCC) pueden alcanzar un empaquetamiento máximo del 74%, sin embargo, en la realidad el empaquetamiento es aleatorio por lo que el arreglo completamente regular se logra en dominios muy pequeños [55, 56]. A través del prensado uniaxial polvos de Al_2O_3 puede alcanzarse como máximo una densidad de empaquetamiento del 50% [55, 142], lo que es coherente con los resultados observados en la figura 5.10a. Experimentalmente puede incrementarse la densidad en verde a través del prensado uniaxial utilizando partículas esféricas uniformes en el recipiente de compactación y, enseguida someterlo a vibración (prensado vibratorio); o bien seleccionando óptimamente una mezcla de partículas bimodales donde las partículas más pequeñas se enfocan en llenar los intersticios que dejan las partículas más grandes y aplicando un buen mezclado mediante vibración [55, 56]. Según Yanai y col. [141], a través de prensado biaxial es posible alcanzar 55-59% de densidad relativa en Al_2O_3 aplicando cerca 400 MPa de presión en partículas submicrométricas sin aglomeración, además

dichos resultados se favorecieron lubricando la matriz cilíndrica y el punzón con ácido isoesteárico. Lee y Kim [143] compactaron a través de prensado isostático en frío polvos de Al_2O_3 y SiC, con tamaño de partícula de $0.4\ \mu\text{m}$ y $0.3\ \mu\text{m}$, respectivamente, ambos polvos cerámicos alcanzaron una densidad relativa cercana a 55% al aplicar una presión de 100 MPa atribuido a la fragilidad de los polvos cerámicos que se reordenaron, fragmentaron y deformaron plásticamente durante el proceso de compactación. En definitiva, los resultados de compactación de los cuerpos en verde de CV- Al_2O_3 y CV-SiC mostrados en las gráficas de la figura 5.10 son congruentes con las características de los polvos usados. En vista de que los polvos de Al_2O_3 contienen estructuras vermiculares, dichos agregados se fracturaron a altas presiones de compactación aconteciendo el reordenamiento de partículas. Además, es probable que para CV-5SiC presentó una fragmentación de las partículas de refuerzo de SiC a partir de 315 MPa que es observado en el cambio de pendiente.

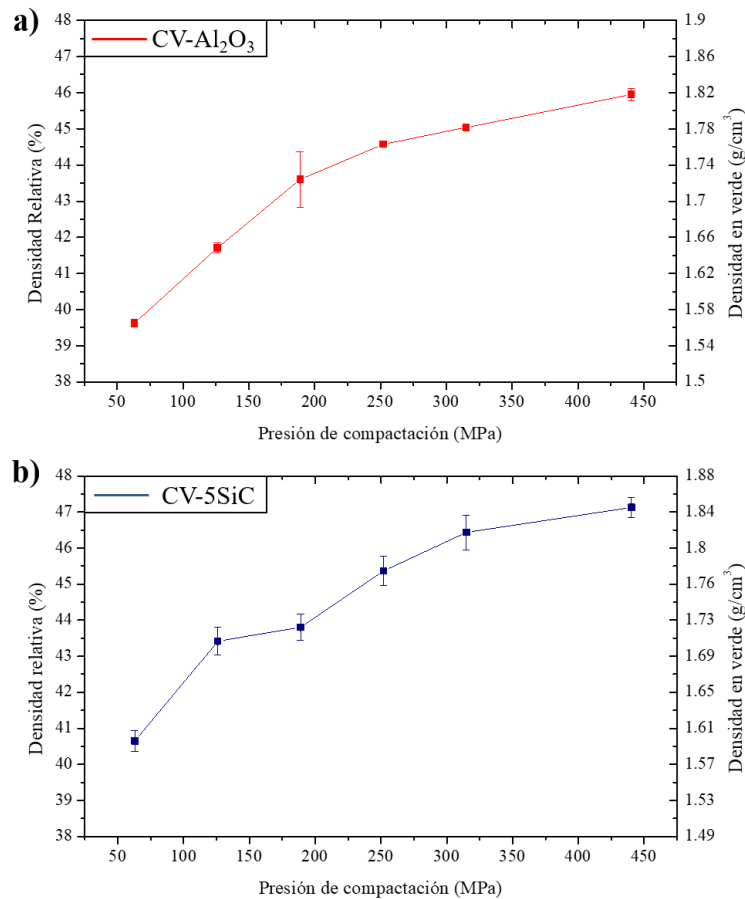


Figura 5.10 Curvas de compactación de los polvos de a) Al_2O_3 y, b) Al_2O_3 con 5% en peso de SiC.

Durante el prensado uniaxial la falla sobreviene cuando las tensiones cortantes de eyección en los compactos exceden la resistencia del cuerpo verde, en concreto ocurre cuando el compacto se expande al salir de la matriz, este fenómeno aumenta al incrementar las presiones de compactación [56]. Para polvos

cerámicos compactar a presiones altas causa delaminación y contracción no uniforme por cocción, presiones bajas a moderadas con formas delgadas y simples son la mejor opción para una compactación segura. Para matrices cerámicas comúnmente las presiones usadas son de 20-50 MPa, por lo que se recomienda presiones de 100 a 200 MPa como el límite máximo [1, 55, 56]. Aunque a simple vista la alta presión de compactación no afectó a los cuerpos en verde para CV-5SiC, pueden producirse defectos en las muestras después de la sinterización, por lo tanto, para ambos tipos de compactos se seleccionaron los producidos a 125 MPa de presión para ser sinterizados a alta temperatura.

5.2.1.2 Sinterización en atmósfera inerte (Ar)

Se consideran tres tipos de compactos con los que se trabajaron en esta etapa en el dilatómetro Linseis L75 bajo una atmósfera de gas de argón. En primer lugar, los compactos CS-Al₂O₃ y CS-5SiC que fueron sinterizados a 1500°C por 2 h a partir de los compactos en verde CV-Al₂O₃ y CV-5SiC respectivamente, y el denominado CS-5SiC_{oxi} que se trata de los compactos CV-5SiC con un tratamiento térmico a 1200°C por 2h en atmósfera de aire y que posteriormente se llevó a cabo el proceso de sinterización a 1500°C por 2h. Debido a las limitaciones a la cantidad de muestras producidas en el dilatómetro, no se realizó la prueba de densidad por el método de Arquímedes.

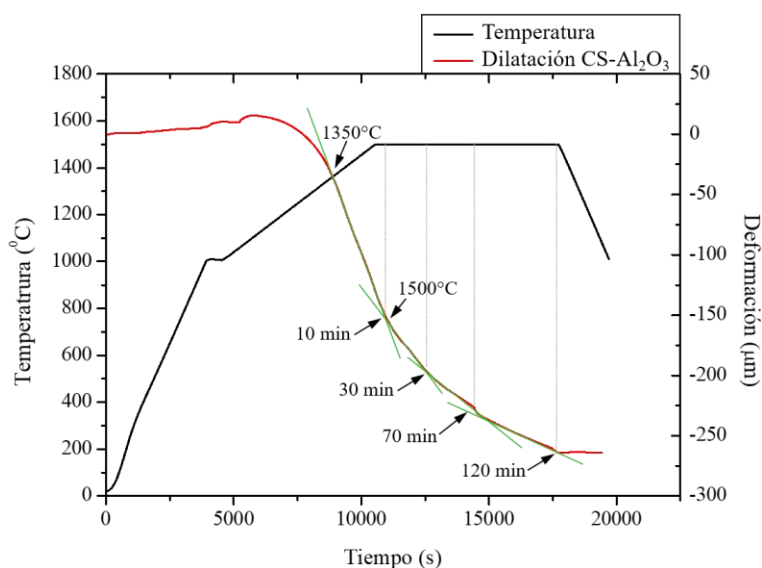


Figura 5.11 Curva de deformación y temperatura en función del tiempo de sinterización de la muestra CS-Al₂O₃.

En la figura 5.11 se muestra el desarrollo del proceso de densificación obtenido por dilatometría para la muestra sin refuerzo, CS-Al₂O₃. En la primera parte de la gráfica, se observa una ligera dilatación de 15 μm al alcanzar los 1100°C que se presenta habitualmente al inducir el calentamiento. Cerca de los 1260°C comienza la contracción de la pieza, es decir, este primer punto de inflexión se presenta el cambio en la

deformación indica el inicio de la sinterización del material [144]. Aunque es entre los 1350°C y 1500°C cuando se alcanza la mayor velocidad de densificación; la coalescencia por sinterización entre partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aumenta a temperaturas mayores de 1200°C [1, 17]. Posteriormente, la densificación continua, pero a una velocidad de densificación que disminuye a los 30 y 70 minutos de tiempo de permanencia a los 1500°C, la densificación se detiene una vez se finaliza el periodo de sinterización programado a los 120 minutos. Como resultado, debido a que la contracción de la curva no se estabiliza en ningún punto de la gráfica, la muestra CV- Al_2O_3 no alcanza la máxima densidad posible lo cual se corrobora con la gráfica de densificación de la figura 5.12 obtenida con los datos recopilados en el dilatómetro durante el proceso de calentamiento.

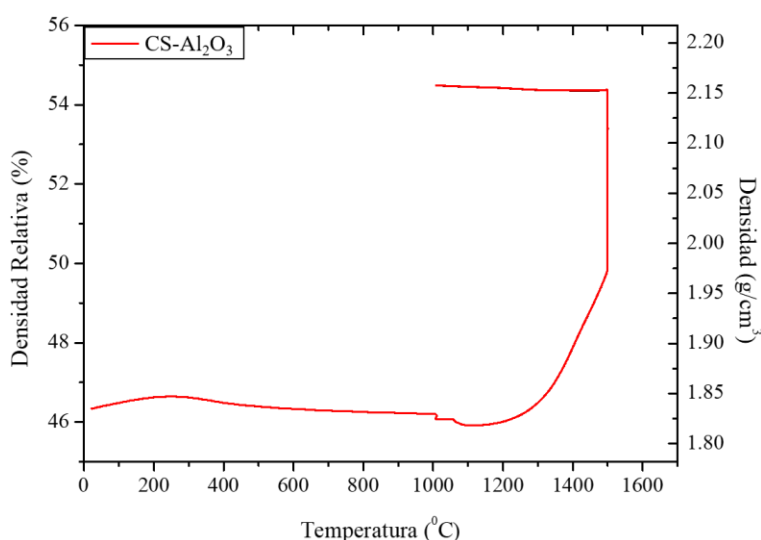


Figura 5.12. Desarrollo de la densificación durante el proceso de sinterizado de la muestra CS- Al_2O_3 .

La densidad final para la muestra CV- Al_2O_3 al finalizar el proceso es de 2.15 g/cm³ (ver, figura 5.12), considerando a la densidad teórica de Al_2O_3 como 3.96 g/cm³, a dicha muestra le corresponde un 54.3% de densidad relativa. Sin embargo, el equipo considera la contracción longitudinal y transversal del cuerpo sinterizado como proporcionales, por lo cual para corroborar la información se calculó la densidad a partir de las dimensiones geométricas de CV- Al_2O_3 obteniendo una densidad de 2.49 g/cm³ que corresponde al 63% de densidad relativa. Con ambos resultados se deja en claro la baja densidad obtenida en dicha muestra. En definitiva, el proceso a 1500°C solo alcanza la etapa intermedia de sinterización, donde aún se lleva a cabo la difusión en el límite de grano y difusión de volumen [144]. Cabe destacar que los polvos Al_2O_3 producidos de pseudoboehmita tuvieron un tratamiento de calcinación para poder transformarse en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, este tipo de tratamientos térmicos incrementa el tamaño de los cristales primarios que lo conforman y, tienen un efecto contrario a la molienda: tendrá un área superficial específica baja, un tamaño de cristalito grande y necesitará una temperatura de sinterización muy alta [55]. Por consiguiente, es posible incrementar

la densidad del compacto si se incrementa la temperatura de sinterización y el área superficial por molienda, además el Al_2O_3 tiene un mejor rendimiento a través de la densificación al aire. Los resultados analizados a partir de la curva de la figura 5.12 revela una contracción longitudinal de aproximadamente 14%, coherente con la contracción lineal de 10 al 20% reportada para la alúmina [55].

En la curva de deformación de la figura 5.13, se presentan los compactos con 5% en peso de refuerzo de SiC: CS-5SiC y CS-5SiC_{oxi} sinterizadas en atmósfera de argón. Durante las etapas iniciales de calentamiento la dilatación máxima que presenta el compacto CS-5SiC es de 25.2 μm a los 1050°C, mientras que CS-5SiC_{oxi} tiene 22.5 μm de dilatación máxima a los 1000°C. La gráfica de la muestra CS-5SiC presenta una contracción importante a partir de los 1250°C y al alcanzar los 1450°C se incrementa la velocidad de densificación (ver, figura 5.13). Enseguida, a los 10 y 35 minutos de alcanzar la temperatura de permanencia de 1500°C se observan dos cambios de pendiente, esto indica una disminución en la velocidad de densificación de CS-5SiC; una vez finalizada la prueba existe una relajación de esfuerzos y la pieza llega a su estado final alcanzando una contracción longitudinal de 4-5%. Por otra parte, la gráfica que corresponde a CS-5SiC_{oxi} en la figura 5.13 muestra una densificación mayor y más rápida que para la muestra sin tratamiento térmico, CS-5SiC. En este caso, el compacto CS-5SiC_{oxi} inicia la contracción relevante cerca de los 1300°C, entre los 1450°C y 1500°C la densificación se acelera, de modo que en el caso de seguir incrementando la temperatura la densificación continuaría aumentado. Asimismo, una vez mantenida la muestra CS-5SiC_{oxi} a la temperatura de permanencia de 1500°C, se observan tres cambios de pendiente a los 10, 35 y 68 min; por tanto, con el paso del tiempo descende la velocidad de densificación. La contracción longitudinal alcanzada en CS-5SiC_{oxi} es de 5-6%, lo cual es un poco mayor que el CS-5SiC.

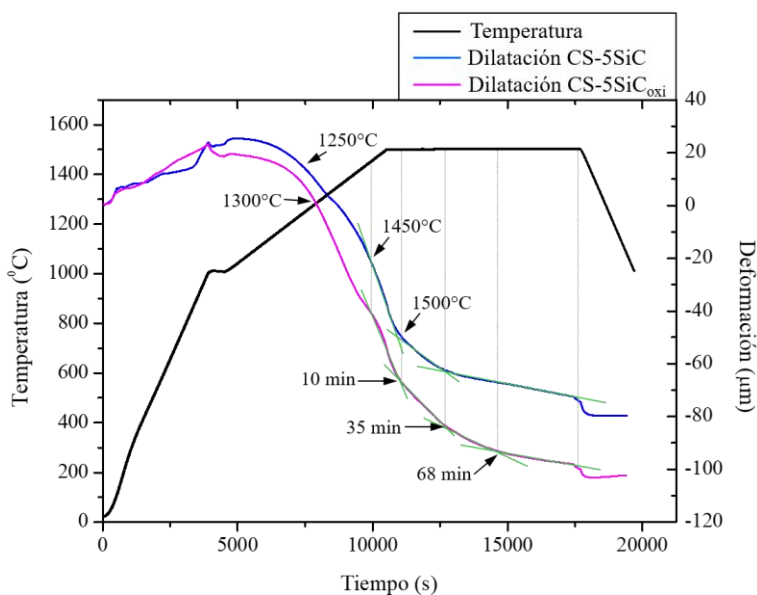


Figura 5.13 Curva de deformación y temperatura en función del tiempo de sinterización de las muestras CS-5SiC y CS-5SiC_{oxi}.

La figura 5.14 se muestran los cambios de densidad de los compactos CS-5SiC y CS-5SiC_{oxi} durante el proceso de sinterización, la densidad teórica utilizada como referencia para el compuesto Al₂O₃ con 5% en peso de SiC es de 3.9225 g/cm³. A partir de los 1000°C se observan cambios notables en la densificación para ambas muestras. Al analizar la curva correspondiente del compacto CS-5SiC (color azul), el proceso de densificación continua lentamente a los 1500°C y se detiene al finalizar el calentamiento; la muestra sinterizada alcanza una densidad de 1.93 g/cm³ y densidad relativa de 49.39%. Además, para el compacto CS-5SiC_{oxi} expone una curva (color magenta) que en una primera etapa tiene poco incremento en la densidad entre los 1050°C y 1250°C, enseguida se tiene una aceleración de la densificación hasta que se alcanza la permanencia a 1500°C; la densidad para CS-5SiC_{oxi} es de 1.96 g/cm³ que corresponde al 50% de densidad relativa. Según los cálculos geométricos, la densidad de las muestras es de 2.11 y 2.14 g/cm³ equivalente a 54% y 54.05% de densidad relativa para CS-5SiC y CS-5SiC_{oxi} respectivamente. En ambos casos, queda claro que no existe una diferencia significativa entre los resultados ni se alcanza una alta densidad en los compuestos sinterizados. Una baja densidad relativa en el compacto en verde indica una alta cantidad de espacios vacíos entre las partículas y, resulta difícil eliminar dichas porosidades durante la sinterización a baja temperatura [141], dicho fenómeno puede atribuirse a la baja densidad obtenida en los compactos con refuerzo de SiC. Por otra parte, cuando no se utiliza una atmósfera inerte durante la sinterización, se presenta una dilatación del material debido a la ganancia de masa atribuido a la formación de mullita primaria a partir de los 1000°C y de la fase cristobalita a los 1300-1400°C [145]. En conclusión, por la ruta de sinterización convencional lo más conveniente es alcanzar una alta compactación en verde de los polvos para facilitar el proceso de sinterización, además un alto flujo de gas inerte (argón) durante el proceso de sinterización previene la descomposición excesiva de las partículas de refuerzo de SiC.

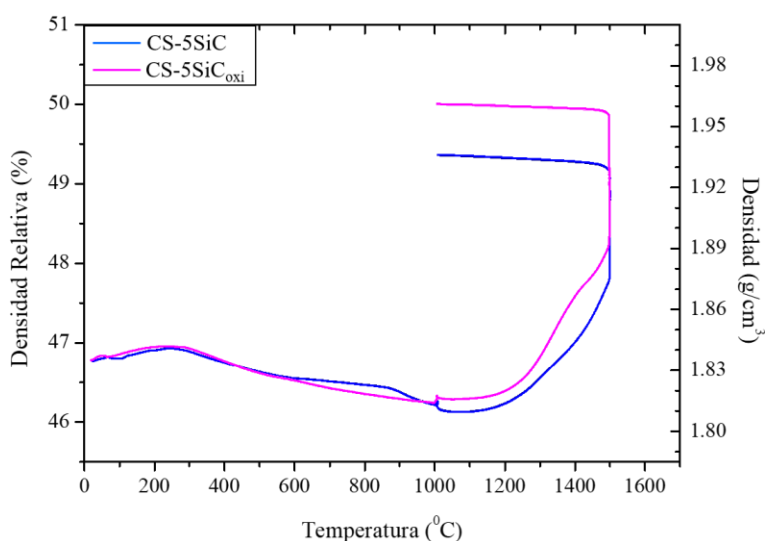


Figura 5.14 Desarrollo de la densificación durante el proceso de sinterizado de las muestras CS-5SiC y CS-5SiC_{oxi}.

En la figura 5.15 se examina la microestructura de la pieza de óxido de aluminio sinterizado, CS- Al_2O_3 . La estructura cristalina de la alúmina hexagonal es causante que las partículas estén ligeramente alargadas, es decir, que sean anisotrópicas, con una relación de aspecto de 1.5 [140]. La pieza obtenida tiene una microestructura porosa, similar a lo reportado por Hirata y col.[146] al compactar a 19 MPa y sinterizar desde 500 a 1000°C en aire; en dicho trabajo alcanzan densidades relativas de 60% donde el desarrollo de límite de grano es muy bajo. Durante una etapa temprana del proceso de sinterización, las partículas cerámicas entran en contacto e inicia el crecimiento de un cuello a través del movimiento atómico de corto alcance, y algunos de los granos comienzan a formar límites de granos, pero aún se encuentran los poros abiertos [60]. Enseguida comienza el facetado de las partículas [146], es decir la formación de polígonos con límites de grano planos en las caras de contacto como es observado en la figura 5.15b; sin embargo, entre los bordes de grano se forma una matriz tridimensional de poros en el material [60]. La microestructura revelada en la figura 5.15a se le denomina vermicular [147], se presenta por la baja nucleación intrínseca y se forman granos de un solo cristal de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a escala micrométrica rodeadas por canales de poros continuos. Dicho lo anterior, se corrobora que la muestra CS- Al_2O_3 permanece en una etapa previa a la sinterización completa del material por lo cual la densidad en la muestra fabricada es baja.

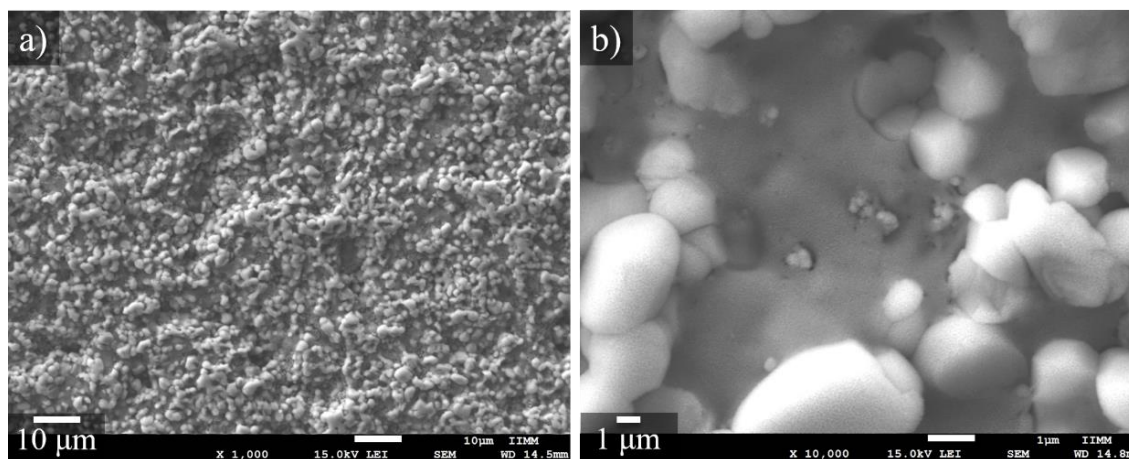


Figura 5.15 Imágenes de MEB del compacto CS- Al_2O_3 sinterizado a 1500°C/2h en atmósfera de argón, a) 1000x y, b) acercamiento a 10000x.

El análisis del compuesto CS-5SiC en la figura 5.16 muestra 3 zonas del compacto sinterizado: parte superior, parte central y la parte inferior. La parte superior de CS-5SiC es la zona que se encuentra expuesta directamente al flujo de gas argón durante el proceso de sinterización, en ella se observan la pérdida de las partículas de refuerzo de SiC dejando poros en la matriz de Al_2O_3 . Según lo mencionado por German [59], hay una gran cantidad de poros y poca unión sólida en etapas iniciales del proceso de sinterización, los poros se encuentran interconectados y se engrosan, de manera que permitiría el acceso de la atmósfera (argón y aire) entre las partículas de la matriz y refuerzo de SiC dentro del compacto reaccionando con

estas últimas y provocando su descomposición. Conforme lo observado en el mapeo (ver, figura 5.16), en la parte central de la pieza CS-5SiC se conservan todas las partículas de refuerzo rodeadas de la matriz de Al_2O_3 , la matriz que tiene una microestructura vermicular además no se observan daños superficiales o volumétricos (agrietamiento); tampoco se observa la formación de una interfase de reacción entre la matriz y el refuerzo que puedan afectar a la muestra. La parte inferior del compacto CS-5SiC es la base donde se apoyó la muestra durante el proceso de sinterización, de ahí que al no estar expuesto directamente al flujo de gas y temperatura se perdieron solamente las partículas de SiC que quedaron expuestas sobre la cara externa del compacto. Además, dentro del compactos se presenta un ligero redondeamiento y disminución de tamaño de las partículas de SiC debido a la transferencia de masa que ocurre durante el proceso de sinterización.

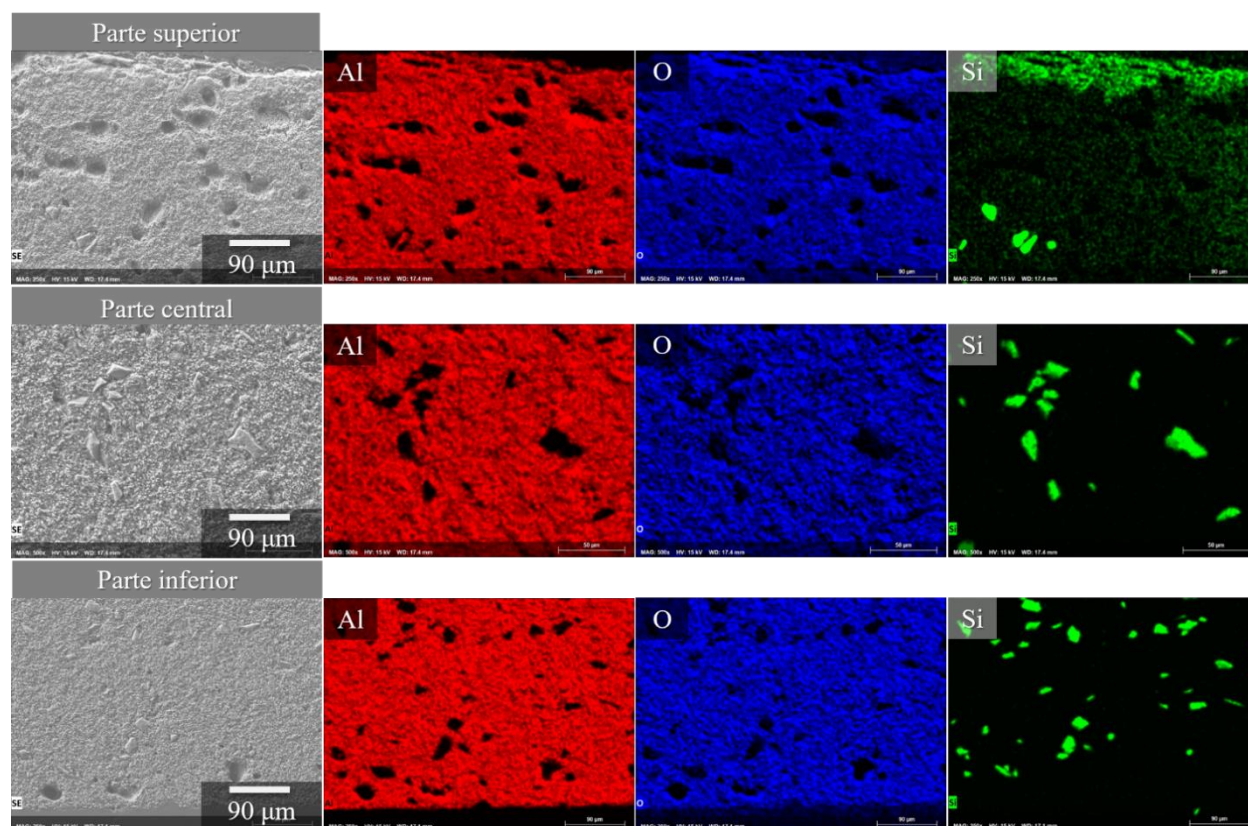


Figura 5.16 Imágenes de mapeo elemental realizado en MEB de la muestra CS-5SiC sinterizado a 1500°C/2h en atmósfera de argón.

La figura 5.17, muestra un mapeo elemental realizado en MEB para la muestra CS-5SiC_{oxi} que se calcinó a 1200°C antes de la sinterización en dilatómetro. En la parte superior de dicha muestra se observan las partículas de SiC que permanecen dentro de la matriz, pero con un tamaño inferior al original (21.69 µm) y un deterioro de las partículas más expuestas a la superficie del compacto. Mientras tanto, en la parte central las partículas permanecen sin ningún cambio dentro de la matriz, además Al_2O_3 en la matriz presenta

la estructura vermicular que indica una baja densidad como se mencionó anteriormente. Con respecto a la parte inferior se conservan las partículas de refuerzo sin daños perceptibles, solamente se presenta con una disminución de tamaño y redondeamiento de las partículas de SiC. Los polvos comerciales de SiC utilizados para la fabricación de los compuestos tienen un tamaño promedio de 20 μm con su morfología angular e irregular, en la parte central del compacto se mantiene sin cambios dichas características, pero en la parte superior e inferior se exhibe una reducción del tamaño. El decrecimiento y redondeamiento de las partículas de refuerzo probablemente ocurrió durante la oxidación del compacto en verde a 1200°C, teniendo en cuenta que el carburo de silicio al ser un material sin óxido es altamente susceptible a la oxidación a altas temperaturas [148]. Asimismo, el silicio puede formar una capa de dióxido de silicio (oxidación pasiva) sobre su superficie para suprimir la oxidación adicional [149]; es decir a muy bajas velocidades de difusión se forma una capa protectora de SiO₂ que impide que demora la descomposición de SiC. En la oxidación pasiva la difusión de oxígeno se acelera con la presencia de impurezas y aditivos de sinterización residuales que llegan a afectar la microestructura de la capa superficial de SiO₂ [148].

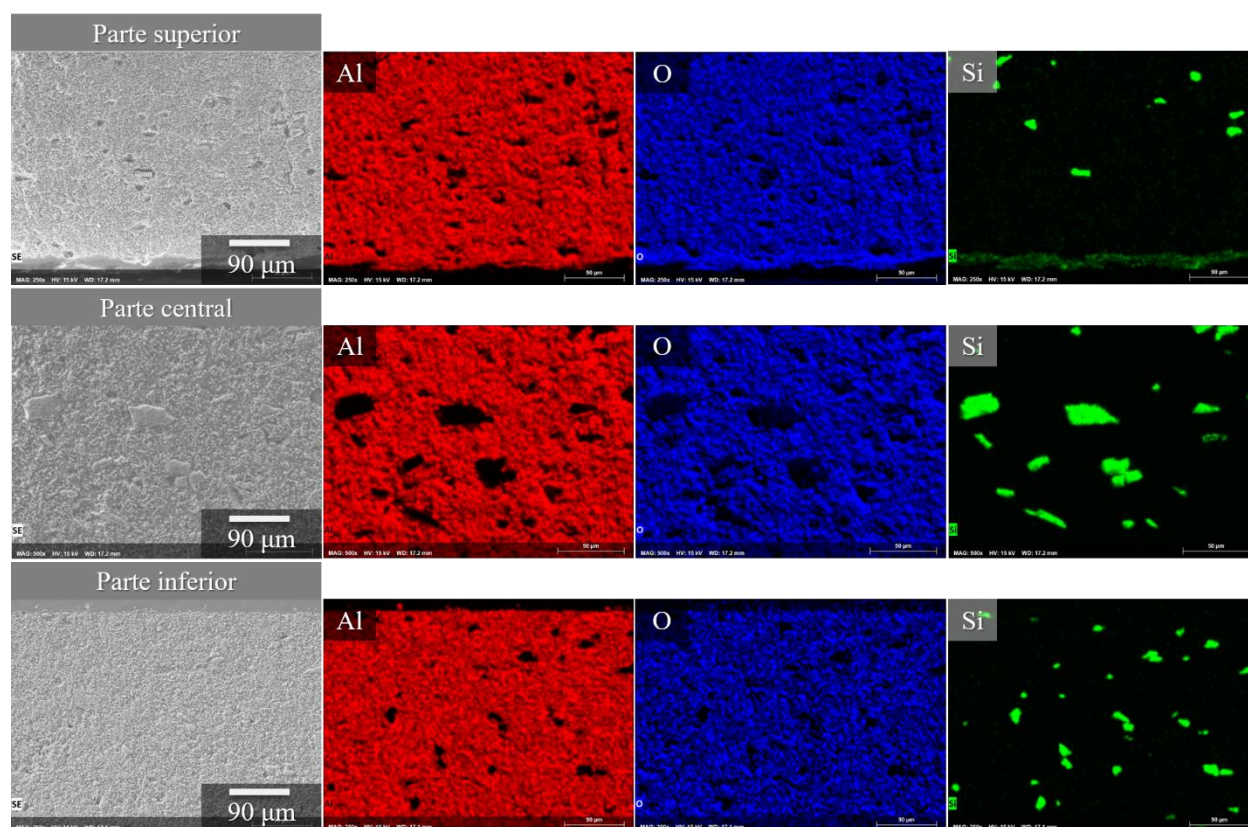


Figura 5.17 Imágenes de mapeo elemental realizado en MEB de la muestra CS-5SiC_{oxi} sinterizado a 1500°C/2h en atmósfera de argón.

Un análisis puntual de las partículas de SiC en la parte superior y central del compuesto CS-5SiC_{oxi} se muestran en la figura 5.18 y la tabla 5.2, donde los puntos 1 y 2 corresponden al análisis del compacto en

la parte superior mientras que los puntos 3 y 4 a la parte central. De acuerdo a los resultados de los polvos comerciales de SiC (ver, figura 5.8), las partículas contienen pequeñas cantidades de oxígeno debido a su proceso de fabricación lo cual las vuelve menos susceptible a la oxidación [150], después de la oxidación y sinterización de CS-5SiC_{oxi} se observa que las partículas tienen la misma tendencia para evitar su descomposición completa (ver figura 5.18). El punto 1 describe a la partícula de SiC expuesta a la atmósfera de oxidación a 1200°C y posteriormente sinterizada a 1500°C en argón, la cual contiene 40.17% at. de Si, 45.38% at. de C, 11.72% at. de O y solo 2.73% at. de Al. Por otra parte, el punto 2 tiene Al y O en un 36.85% y 51.38% at., respectivamente, además se detecta 11.73% at. de C proveniente del recubrimiento de carbono para la observación de muestras no conductoras por MEB. En la zona superficial se observa que la partícula de SiC no se descompone totalmente, sin embargo, en la periferia de la matriz se observa un material poroso y frágil (estructura vermicular) producto de la baja densidad. Después el punto 3 muestra a la partícula de SiC en la parte central de la muestra, con un contenido rico en silicio de 64.94% at. Y el punto 4 describe a la matriz cerámica de óxido de aluminio con 35.35% at. de Al y 52.6% at. de O. La etapa de oxidación antes de la sinterización de los compuestos previene la formación abruptas de porosidades debido a la factible formación de SiO₂ superficial. Además, aunque se perdieron algunas partículas superficiales del refuerzo durante la oxidación en aire no se ven afectadas las partículas de SiC que se encuentran en el centro del compacto. Por otra parte, el Al₂O₃ de la matriz ayuda a disminuir el deterioro de la superficie del compacto al ganar resistencia durante la sinterización en el dilatómetro, que se puede atribuir a la disminución de la densificación a 1450°C en las curvas de la figura 5.13.

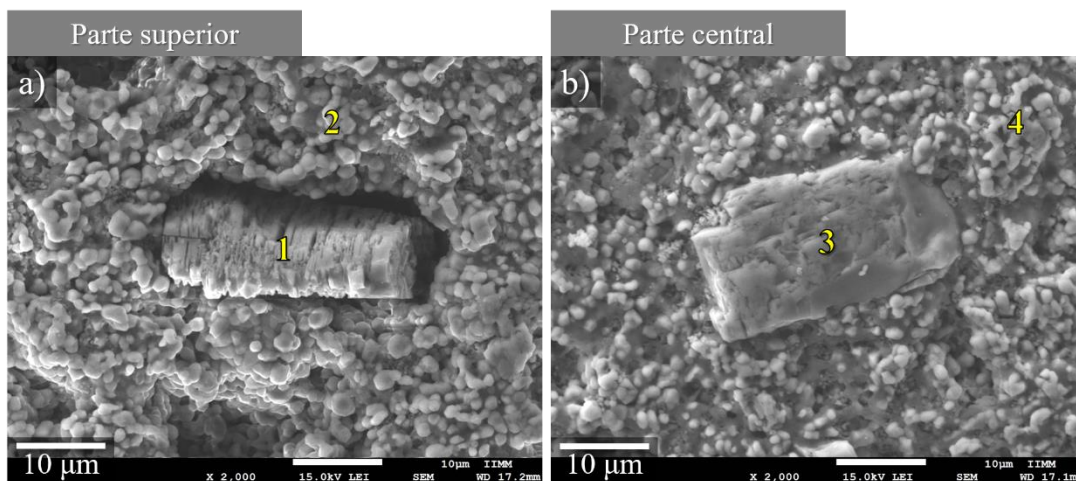


Figura 5.18 Análisis puntual del compuesto CS-5SiC_{oxi}, a) parte superior y, b) parte central.

Tabla 5.2 Análisis puntual correspondiente a la muestra CS-5SiC_{oxi} de la figura 5.18.

Punto	Composición química (%at.)			
	Al	O	Si	C
1	2.73	11.72	40.17	45.38
2	36.85	51.38	0	11.77
3	0.39	16.22	64.94	18.45
4	35.36	52.6	0	27.66

5.2.1.3 Sinterización en atmósfera de aire

Para la producción de muestras en atmósfera de aire se utilizó el horno Thermo Scientific F46110DCM-33; por esta ruta no hubo limitaciones para la cantidad de muestras producidas, de ahí que la alta cantidad de piezas permitió realizar las pruebas de densidad y dureza con confiabilidad. Por esta vía se fabricaron tres tipos de muestras denominadas CS-Al₂O_{3oxi}, CS-5SiC_{oxi} y CS-5SiC, los dos primeros tuvieron un tratamiento a 1200°C y posteriormente la sinterización a 1600°C, mientras que para CS-5SiC solamente se llevó a cabo la sinterización a alta temperatura. Antes de la sinterización, los compactos en verde con partículas de refuerzo de SiC (CV-5SiC) fueron recubiertas con una ligera capa de NB sobre su superficie para minimizar los efectos del oxígeno en la descomposición de dichas partículas.

En primer lugar, se calculó la densidad aparente o volumétrica a partir de la geometría y peso de las piezas sinterizadas, posteriormente se realizaron las pruebas de densidad por el método de Arquímedes, descrito por las normas ASTM C-20-00 enfocado en piezas cerámicas (ver, anexo C). Los resultados de densidad volumétrica muestran que los compactos de CS-Al₂O_{3oxi} alcanzan una densidad de 3.53 g/cm³ que equivale al 89.39% de densidad relativa, mientras que para los compuestos CS-5SiC_{oxi} y CS-5SiC obtienen la densidad de 2.62 g/cm³ y 2.18 g/cm³ respectivamente, lo cual corresponde al 66.8% y 55.6% de densidad relativa. Los resultados completos de las pruebas de densidad por el método de Arquímedes a CS-Al₂O_{3oxi} y CS-5SiC_{oxi} se reportan en el anexo C, las muestras CS-5SiC sin tratamiento térmico no se pudieron medir por esta técnica debido a que los compactos sufrieron desprendimientos y fracturas de material importantes durante dicha prueba. A través de los resultados la densidad de bulto es de 3.45 g/cm³ y 2.62 g/cm³ para CS-Al₂O_{3oxi} y CS-5SiC_{oxi} respectivamente, equivalente a 87.1% y 66.7% de densidad relativa, dichos resultados presentan una tendencia similar a los resultados obtenidos geoméricamente, pero completamente fiables. En consecuencia, CV-Al₂O₃ y CV-5SiC tienen una mayor densificación por la ruta de sinterización convencional en aire a 1600°C respecto a la sinterización bajo atmósfera inerte, no obstante, en ninguno de los casos se alcanza la máxima densificación. Los polvos que no son óxidos y poseen enlaces

covalentes, como el caso de SiC, son difíciles de sinterizar en estado sólido porque el transporte de masa por difusión es bajo incluso a altas temperaturas [1], de ahí que se obtiene una mayor densificación en los compactos de alúmina sin refuerzo.

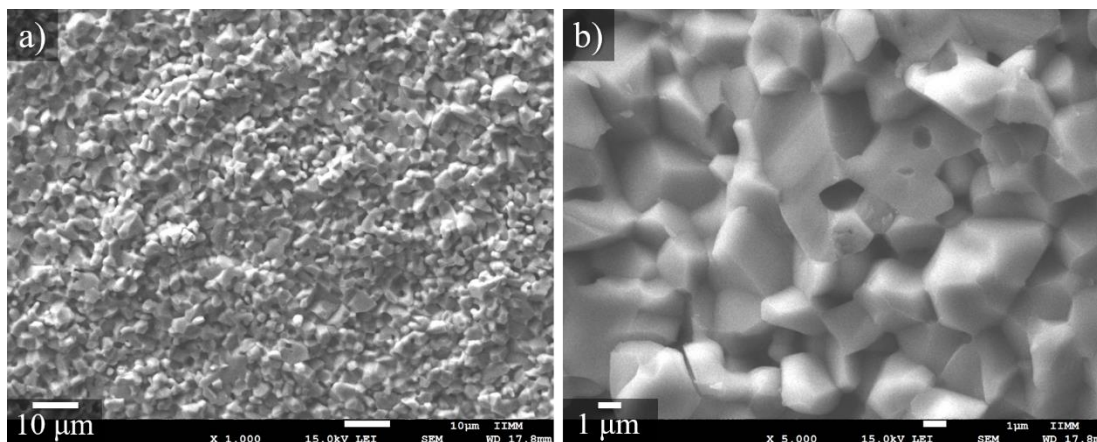


Figura 5.19 Imágenes de MEB del compacto CS-Al₂O₃ sinterizado a 1600°C/2h en atmósfera de aire, a) 1000x y b) acercamiento a 5000x de la superficie de fractura.

La microestructura de la figura 5.19 revela a través de la fractura transgranular de la muestra de CS-Al₂O_{3oxi} granos equiaxiales facetados, así como la presencia de poros cerrados micrométricos en los límites de grano, esto se corrobora con los resultados de la prueba de densidad con 9.6% de porosidad aparente y solamente 2.8% de absorción de agua (ver, anexo C). Durante la sinterización, la porosidad pasa gradualmente de un 100% de porosidad abierta a un 100% de porosidad cerrada e idealmente a una porosidad de cero; la evolución de la porosidad cerrada en la alúmina generalmente comienza alrededor del 15% de porosidad (85% de densidad relativa) [55]. Como resultado es evidente la diferencia de microestructura entre las muestras sinterizadas en argón y aire. Bajo la sinterización en aire para CS-Al₂O₃ posee el facetado y engrosamiento de grano característico de alúmina densa (>90% de densidad relativa) [146, 147, 151]. Según lo descrito sobre la microestructura por parte de Rowthu y col. [151], cuando el crecimiento de grano del óxido de aluminio es isotrópico, forma granos equiaxiales y submicrométricos, estos son fácilmente revelados mediante la fractura intergranular al preparar la muestra, como se obtuvo para CS-Al₂O₃ (ver, figura 5.19). En el caso de Yalamac y col. [147] cuando utilizan un calentamiento de 6.6°C/min en α -alúmina de 0.42 µm se obtiene 91.2% de densidad relativa mientras que a 1°C/min alcanza hasta 94.2%, por consiguiente, una velocidad de calentamiento lenta incrementa la densidad final del compacto de alúmina. Comparando dicho estudio, en la muestra CS-Al₂O₃ se tiene una tendencia semejante en los resultados alcanzando el 87.1% de densidad relativa al calentarse a una velocidad de 5°C/min, a pesar de que se partió de partículas y aglomerados vermiculares de 1-30 µm. La reactividad del polvo de óxido de aluminio depende del tamaño de partícula y la presencia de aglomerados; menor tamaño de partícula mejora

la reactividad de la superficie, incrementa el número de sitios de nucleación, acorta la distancia de difusión y mejora la homogeneidad [145].

En la figura 5.20 se observa la microestructura del compacto fracturado CS-5SiC_{oxi} teniendo una coalescencia incompleta entre las partículas alúmina que conforman a la matriz cerámica, Yalamac E. y col. [147] denominan a este tipo de protuberancias detríticas como microestructura vermicular. Por consiguiente, CS-5SiC_{oxi} se trata de una pieza poco densa donde las partículas de refuerzo de SiC afectan la densificación cuando la sinterización se realiza bajo atmósfera de aire. Para obtener un compacto con alta densidad debe minimizarse la aparición de la microestructura vermicular, en la ruta de sinterización sin presión esto es posible por encima de los 1600°C [135, 147]. El cambio de la microestructura depende del tamaño relativo de los poros, debido a que al incrementarse la cantidad y tamaño de los poros se dificulta el transporte de masa [59]. La presión de compactación busca reducir la aparición de poros dentro del sistema, al incrementar el empaquetamiento de las partículas aumenta el área de contacto entre ellas, posteriormente los contactos crecen durante el calentamiento y con ello la resistencia del compacto; sin embargo, al aumentar la resistencia se rechaza la densificación hasta que se alcanzan temperaturas más altas y se logra impulsar el ablandamiento térmico [60]. Es así que el dilema de la baja densificación para CS-5SiC_{oxi} se atribuye tanto a una baja la temperatura de sinterización según las características de la alúmina utilizada, así como a la descomposición de las partículas de refuerzo de SiC bajo atmósfera de aire.

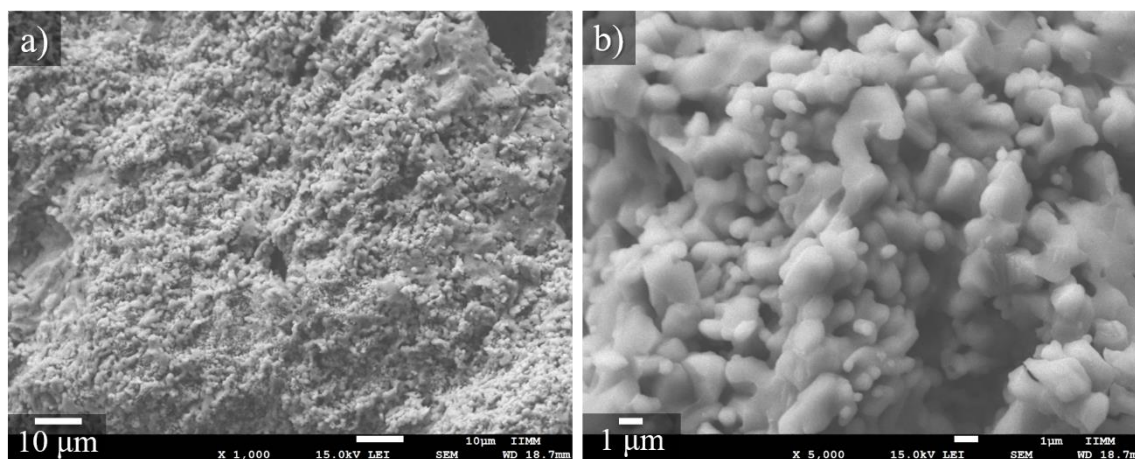


Figura 5.20 Imágenes de MEB del compacto CS-5SiC_{oxi} sinterizado a 1600°C/2h en atmósfera de aire, a) 1000x y b) acercamiento a 5000x.

A través de MEB se realizó un mapeo elemental para identificar las partículas de refuerzo de SiC en la muestra CS-5SiC_{oxi}. En la figura 5.21, se observa que parte de las partículas de SiC se volatilizaron y reaccionaron con la matriz de óxido de aluminio, perdiendo su forma angular y tamaño original. Dado que CS-5SiC_{oxi} obtuvo una baja densidad ($\rho_r = 66.7\%$) con una porosidad aparente y absorción de agua de

27.21% y 10.48% respectivamente (ver, anexo C), demuestra que tiene un alto porcentaje de porosidad abierta. Por consiguiente, aunque superficialmente estaba protegido de la oxidación a través de NB, los poros abiertos permitieron que el oxígeno del ambiente penetrara dentro de la pieza afectando la estabilidad del refuerzo de SiC. Chawla [22] indica que en ambientes oxidantes cualquier silicio libre en el carburo de silicio es susceptible a la oxidación, especialmente a temperaturas altas. Al descomponerse, el refuerzo de SiC forma espacios vacíos o bien cuando una fibra de SiC contiene oxido se forma una fase vítrea intergranular que produce un ablandamiento del refuerzo. Asimismo, cuando dentro de los poros del material permanece gas atrapado resulta contraproducente puesto que el gas se hincha con la temperatura, además si la atmósfera es insoluble los poros se resisten a la densificación [59]. De modo que ambos fenómenos contribuyeron a disminuir el índice de densificación de los compactos.

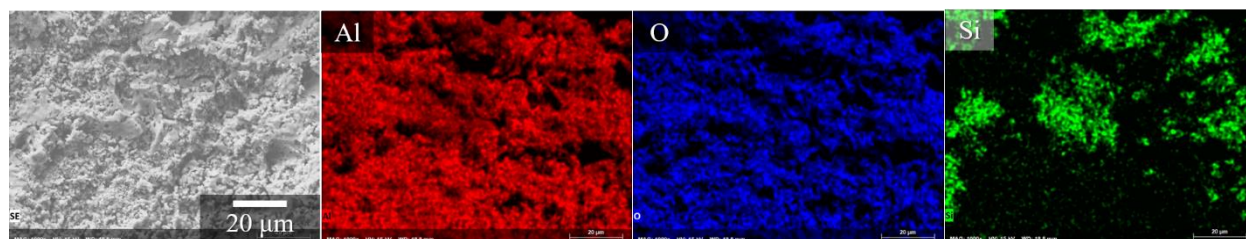


Figura 5.21 Imágenes de mapeo elemental realizado en MEB de la muestra CS-5SiC_{oxi} sinterizado a 1600°C/2h en atmósfera de aire.

La microestructura de CS-5SiC de la figura 5.22 expone resultados similares a los de la muestra CS-5SiC_{oxi}, en el análisis de la imagen se muestra fractura intergranular y transgranular, siendo esta segunda la más frecuente. Cuando un material cerámico policristalino se rompe habitualmente la superficie fracturada presenta tanto fractura intergranular como transgranular, esto indica que el avance de la grieta no ocurre de forma homogénea, sino que hay zonas de unión entre los bordes de grano de la fisura por detrás del frente de la grieta [152]. Este comportamiento es coherente a los resultados presentados por Rowthu y col. [151] en muestras mesoporosas de alúmina, en donde el análisis de microestructura de la alúmina sinterizada expone fractura intergranular y transgranular; revelando que una alta fracción de porosidad interviene más en la disminución de valores de resistencia a la flexión en comparación con el tamaño de grano promedio de la alúmina submicrométrica mesoposora. Por otra parte, como menciona Elyas y col. [139], las propiedades finales de los compuestos Al₂O₃-SiC están directamente ligadas a la microestructura inducida por la adición y sinterización de SiC; cuando se tiene el refuerzo en el material generalmente se presenta fractura transgranular, la microestructura se refina y la tenacidad a la fractura incrementa a mayor contenido de SiC. Pero, el mismo material de refuerzo puede generar poros y grietas en el material cuando no se completa la sinterización. Según el estudio de Mohankumar y Gopalakrishnan [153], utilizando partículas de alúmina de 3μm y de carburo de silicio de 1μm produjeron compuestos densos de Al₂O₃-SiC a través de

la ruta de sinterización convencional y en microondas ($\rho_r > 95\%$), las partículas de refuerzo de SiC llegan a bloquear el movimiento del límite de grano dificultando la densificación de Al_2O_3 , ya que dicho refuerzo se fija en el límite de grano. Además, por la ruta de sinterización convencional, al incrementar el contenido de SiC se incrementan los poros en el compuesto y disminuye el porcentaje de densidad relativa. En alúmina monolítica la fractura es intergranular mientras que cambia a transgranular en compuestos, como reporta Parchoviansky. y col. [154], este comportamiento se atribuye al fortalecimiento de los límites de grano a través de tensiones de compresión residuales debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica (CTE) entre Al_2O_3 y SiC, debido a que SiC se incrusta en el límite de grano y es necesario una mayor energía de fractura de la interfase $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$. En consecuencia, para CS-5SiC la fractura frágil transgranular domina el sistema indicando directamente la presencia de material de refuerzo y también se influye por la alta porosidad en el material, esto último confirma la debilidad del compacto para soportar el desarrollo de las pruebas de densidad. Asimismo, se presenta una descomposición de las partículas de SiC más agresiva que lo descrito para compacto CS-5SiC_{oxi}, en definitiva, sin el tratamiento térmico preliminar a 1200°C el compacto se deteriora drásticamente durante la etapa de sinterización en aire; lo más adecuado es realizar la sinterización de CS-5SiC sin la exposición al oxígeno del medio.

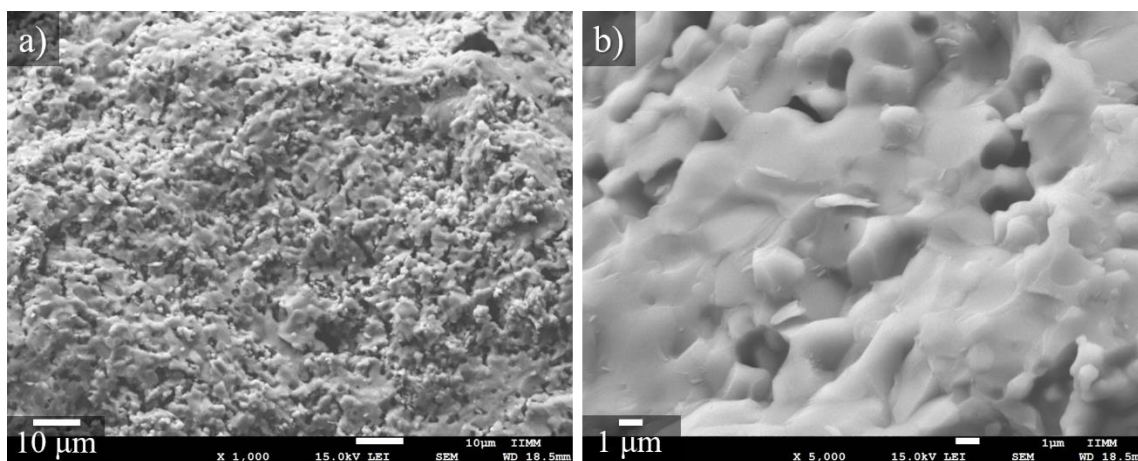


Figura 5.22 Imágenes de MEB del compacto CS-5SiC sinterizado a 1600°C/2h en atmósfera de aire, a) 1000x y b) acercamiento a 5000x.

En cuanto a la figura 5.23 se presenta los difractogramas de los compactos CS- Al_2O_3 y CS-5SiC sinterizados en aire. Para la muestra sin partículas de refuerzo solo se detecta la fase hexagonal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por otra parte, para el compuesto CS-5SiC se confirma la presencia de la fase corindón o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que se emplea como la matriz del compuesto, y se identifican las fases de mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) y óxido de silicio (SiO_2). Cabe señalar que no se detecta carbono en el análisis por DRX, esto significa que dicho elemento se liberó en forma de gas (CO) durante el proceso de sinterización [154]. Aunque SiC es una sustancia extremadamente estable, en el aire se oxida para formar una película de SiO_2 a tan solo 850°C [26, 136]. Al prolongar el

tiempo de sinterizado, los cristales de mullita se forman a partir de la capa de Al_2O_3 -SiC a expensas de la cristobalita (SiO_2) incrementando la velocidad de oxidación [149]. Durante el proceso de sinterización se presentan pérdidas en el material compuesto tanto en atmósfera de argón como de aire atribuido a la volatilización y descomposición del SiC, al igual que en los resultados de Parchoviansky y col. [154] al fabricar compuestos Al_2O_3 -SiC por presión en caliente; según su análisis el SiC puede reaccionar con Al_2O_3 de la matriz y producir gases como SiO, Al_2O y CO. Entre los inconvenientes de la sinterización convencional es que el material no pudo alcanzar la máxima densificación (99%) que, en este caso, principalmente se ve afectada por la volatilización del material de refuerzo. Para obtener altas densificaciones en las cerámicas sin óxido y mejorar las propiedades mecánicas es preferible realizar la sinterización asistida por presión, como la técnica de prensado isostático en caliente (HIP), sinterización por microondas, o sinterización asistida por corriente eléctrica pulsada (PECS) [1, 23, 153, 155, 156].

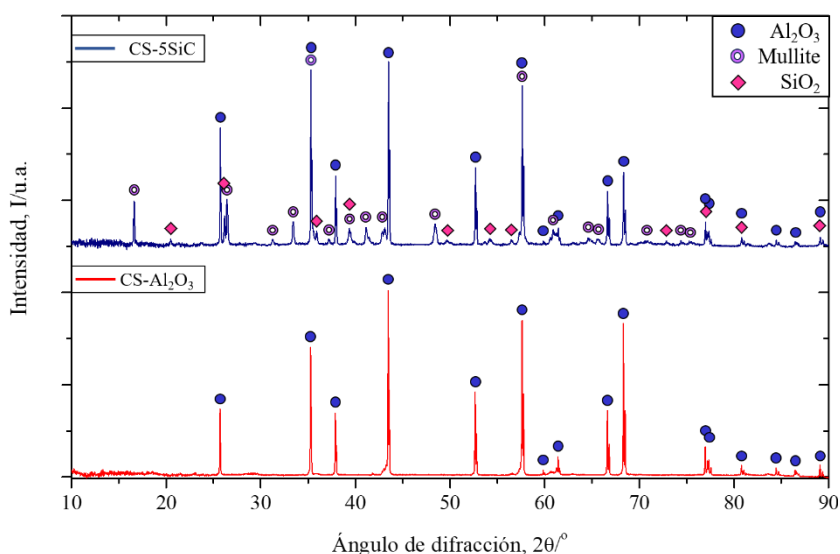


Figura 5.23 Patrón de DRX de compactos sinterizados por la ruta convencional de CS- Al_2O_3 y CS-5SiC.

5.2.2 Sinterización no convencional por PECS

Después de la sinterización de los polvos por la ruta no convencional se obtuvieron piezas densas recubiertas de grafito superficial proveniente de la hoja de grafito dentro del troquel utilizado en el proceso de sinterizado, el grafito se eliminó a través de desbaste superficial. Las muestras cilíndricas se nombraron como SPS- Al_2O_3 cuando el material no tiene refuerzo, SPS-5SiC y SPS-15SiC para las muestras con 5% y 15% en peso de partículas de SiC de refuerzo respectivamente.

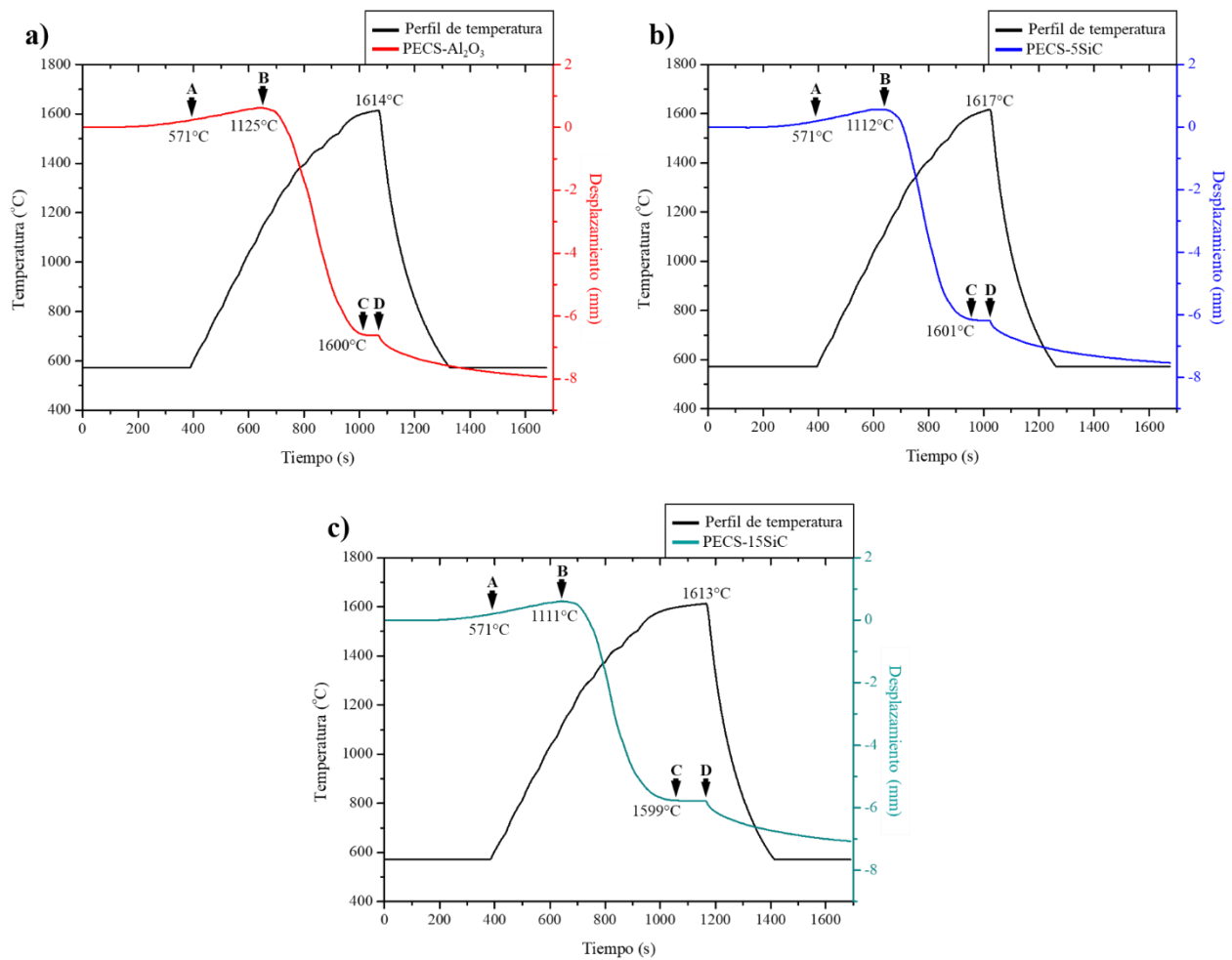


Figura 5.24 Proceso de sinterizado en PECS de las muestras: a) PECS-Al₂O₃, b) PECS-5SiC y c) PECS-15SiC.

Con los datos obtenidos en el equipo Labox 210, se obtuvo el proceso de sinterización de cada uno de los polvos hasta formar una pieza sólida de 10 mm de diámetro y 7 mm de largo que se muestra en la figura 5.24. Es necesario recalcar que en los equipos PECS se utiliza un termómetro infrarrojo para alta temperatura, por tanto, tiene dificultades para detectar temperaturas menores a 500°C, de ahí que la gráfica del perfil de temperatura de todas las muestras comienza hasta los 571°C (punto A). En la figura 5.24a se describe la muestra SPS-Al₂O₃, la línea negra corresponde al perfil de temperatura mientras que la línea roja corresponde a el desplazamiento ocurrido a dicha muestra. Según la curva de desplazamiento, desde el origen hasta el punto B al incrementarse la temperatura ocurre una dilatación del material hasta alcanzar su punto máximo de 0.628 mm a 1125°C, enseguida del punto B al C se estabiliza la compresión de los polvos a los 1600°C. En el punto D se observa un pequeño aumento en el desplazamiento, este comportamiento indica una dilatación de la muestra la cual ya se encuentra como una pieza densa consolidada. Este mismo desarrollo se observa en las figuras 5.24b y 5.24c para las muestras PECS-5SiC y PECS-15SiC, donde a

partir del punto B inicia el sinterizado de los polvos observado a través de la compactación; el proceso finaliza cuando se presenta la expansión térmica de la pieza sólida en el punto D.

La variación entre los tiempos o temperaturas de sinterización depende de las diferencias entre las cargas de compactación y la conductividad eléctrica, que a su vez dependen del tipo y forma del material de partida para el sinterizado [72]. Las muestras producidas en este trabajo usaron los mismos polvos cerámicos, por tanto, las mínimas variaciones que se observaron dependieron principalmente de la cantidad de material de refuerzo en la matriz de alúmina. Hay que mencionar además que la velocidad de densificación de los polvos es muy rápida en contraposición de la ruta convencional, todo el proceso de sinterización en PECS duró solamente 28 minutos. La muestra PECS- Al_2O_3 es la que experimenta la mayor contracción con 6.57 mm al alcanzar los 1600°C, y de 7.94 mm al finalizar el proceso de sinterización. Por otra parte, PECS-5SiC y PECS-15SiC alcanzan una contracción a los 1600°C de 6.17 mm y 5.77 mm respectivamente, y la una contracción final máxima de 7.53 mm y 7.07 mm respectivamente. Como fue mencionado anteriormente el refuerzo de SiC se ancla en los límites de grano de Al_2O_3 [153, 154], por lo tanto, entre mayor sea la cantidad de material de refuerzo se afectará en mayor medida la contracción de la matriz de alúmina.

Se realizó el análisis de la densidad a través de la prueba de densidad por el método de Arquímedes, basado en la norma ASTM C-20-00 orientada para materiales refractarios y cerámicos. Según los resultados para las muestras sinterizadas en el equipo Labox-210, las muestras alcanzan una alta densificación, >95% de densidad relativa; para todos los casos se presenta una porosidad aparente <1% y absorción de agua de 0.2% (ver, anexo C). El método de Arquímedes no mide la porosidad real ya que el método de absorción no puede ingresar a los poros cerrados, por lo tanto, la porosidad aparente mide los poros interconectados calculándola en términos de la densidad [157]. Durante la sinterización, la porosidad pasa gradualmente de un 100% de porosidad abierta a un 100% de porosidad cerrada e idealmente a una porosidad de 0%; la evolución de la porosidad cerrada en la alúmina generalmente comienza alrededor del 15% de porosidad (85% de densidad relativa) y al alcanzar el 5% de porosidad (95% de densidad relativa) toda la porosidad es cerrada [55]. Como resultado la porosidad dentro de las muestras sinterizadas se trata de porosidad cerrada y se verifica la alta densificación en las piezas mediante PECS. Por otra parte, las muestras sinterizadas en el equipo Labox-1550 poseen una densidad relativa del 99% con una porosidad aparente de 1.03%, 0.41% y 0.39% para las muestras PECS- Al_2O_3 , PECS-5SiC y PECS-15SiC respectivamente, por lo cual también presentan una pequeña cantidad de poros cerrados. Se infiere que la pequeña diferencia de densidad entre los resultados de ambos equipos depende del tamaño de los compactos sinterizados (ver, tabla 4.1), puesto que los sinterizados en el equipo Labox-210 (México) fueron más altos que los producidos en el Labox-1550 (Japón). La aplicación de presión y la alta temperatura por la ruta no convencional permite

alcanzar una alta densificación de los polvos cerámicos. La porosidad del material cerámico está vinculada a las propiedades básicas del mismo debido a que afecta no solo a la densidad y la permeabilidad, sino también, resistencia a la abrasión, dureza, tenacidad a la fractura y conductividad eléctrica de las piezas cerámicas [157, 158]. La densidad obtenida por PECS es mayor respecto a las mismas muestras producidas por la ruta convencional a 1500°C y 1600°C mostrados en la sección anterior, donde alcanzaron como máximo 87% de densidad relativa en la muestra de Al_2O_3 sin refuerzo. Por tanto, según las características de los polvos cerámicos de Al_2O_3 y SiC utilizados para este trabajo el método de sinterización por PECS es más adecuado para obtener un material con alta densidad.

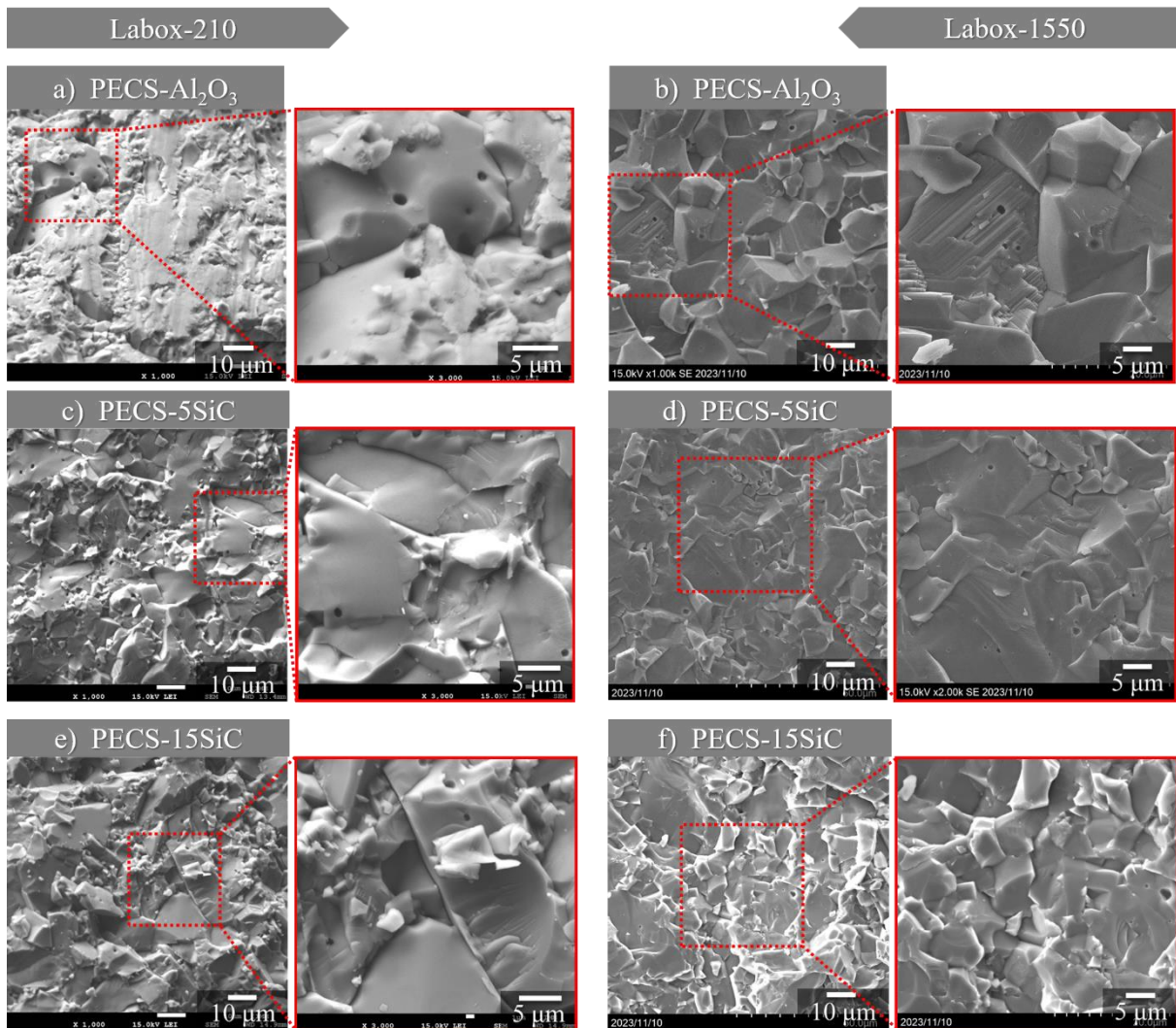


Figura 5.25 Imágenes obtenidas de MEB de la superficie de fractura de los compactos sinterizados a 1600°C por PECS según el equipo de utilizado. a) y b) muestra PECS- Al_2O_3 , c) y d) PECS-5SiC, e) y f) muestra PECS-15SiC.

En la figura 5.25 se muestra el análisis microestructural a través de la fractura de las piezas sinterizadas en los equipos Labox-210 y Labox-1550. La ceramografía consiste en analizar la superficie de fractura de la muestra de interés [159]. En todas las muestras se presentan fractura transgranular e intergranular, manifestándose en mayor medida esta última. Las fracturas intergranulares se propagan a través de los límites de grano que originan superficies lisas y rugosas que exponen cada grano. El tipo de fractura intergranular es común en los materiales cerámicos [152]. Para la muestra PECS-Al₂O₃ sinterizada en el equipo Labox-210 de la figura 5.25a se observa fractura frágil intergranular y transgranular por clivaje, dado que no se produce deformación plástica antes de la fractura, además se observa poros micrométricos cerrados dentro de los granos del material. Por otra parte, la muestra PECS-Al₂O₃ sinterizada en el equipo Labox-1550 de la figura 5.25b presenta una tendencia similar pero principalmente con fractura intergranular, también se exhiben poros en los granos, y además se observa el clivaje del grano de Al₂O₃ sobre los planos estructurales específicos que en el caso de la alúmina corresponde a la estructura hexagonal. Básicamente los microporos se tratan de porosidad cerrada entre los límites de grano de la pieza. La fractura del tipo transgranular presenta un aspecto suave con bordes poco afilados y no se encuentran claramente definidos los límites de grano en contraposición de una fractura intergranular [159]. Conviene subrayar que el tipo de fractura no depende del tamaño de los granos que conforman el material [152]. En ambos casos, PECS-Al₂O₃ presenta fractura mixta con pocos poros dentro de su estructura, corroborando los resultados de la prueba de densidad, así que se trata de un material con alta resistencia y dureza.

Con respecto a las muestras con partículas de refuerzo SPS-5SiC y SPS-15SiC, exhibidas en las figuras 5.25c al 5.25f, se comparan nuevamente los resultados según los equipos utilizados para la sinterización, pero no se encuentran diferencias significativas al utilizar equipos diferentes. En dichas muestras la fractura es mixta tendiendo más a fractura intergranular, no hay presencia de macroporos y descomposición del material de refuerzo como lo ocurrido en la ruta de sinterización convencional. Como se mencionó en la sección anterior, entre mayor sea la cantidad de refuerzo de SiC mayor será la fractura transgranular [151], es así que este tipo de fractura se presenta en mayor cantidad en la muestra PECS-15SiC como se observan en las figuras 5.25e y 5.25f. Salamon y Shen [160] indican que si se forma algún aglomerado en etapas tempranas del proceso de sinterización disminuye la densificación, por tanto, la mejor alternativa es aplicar una alta presión mecánica para romper los aglomerados y que se logre reordenar las partículas para una densificación completa cómo es posible en el equipo SPS/PECS. El incremento de la presión aumenta el contacto entre las partículas favoreciendo los mecanismos de difusión, obteniendo un mejor empaquetamiento del material y un aumento en la velocidad del proceso de sinterización [73]. Este fenómeno no ocurre en la ruta convencional donde primero se realiza un prensado uniaxial para obtener la

pieza en verde, las tensiones se acumulan de forma desigual en todo el cuerpo que al ser calentado para llevar a cabo la sinterización produce contracciones desiguales en él que pueden dañarla, además ocurre una descomposición del SiC aun en atmósfera inerte que perjudica los mecanismos de difusión. En definitiva, por la ruta PECS se logran obtener las piezas de alta densidad, muy cercana a la teórica.

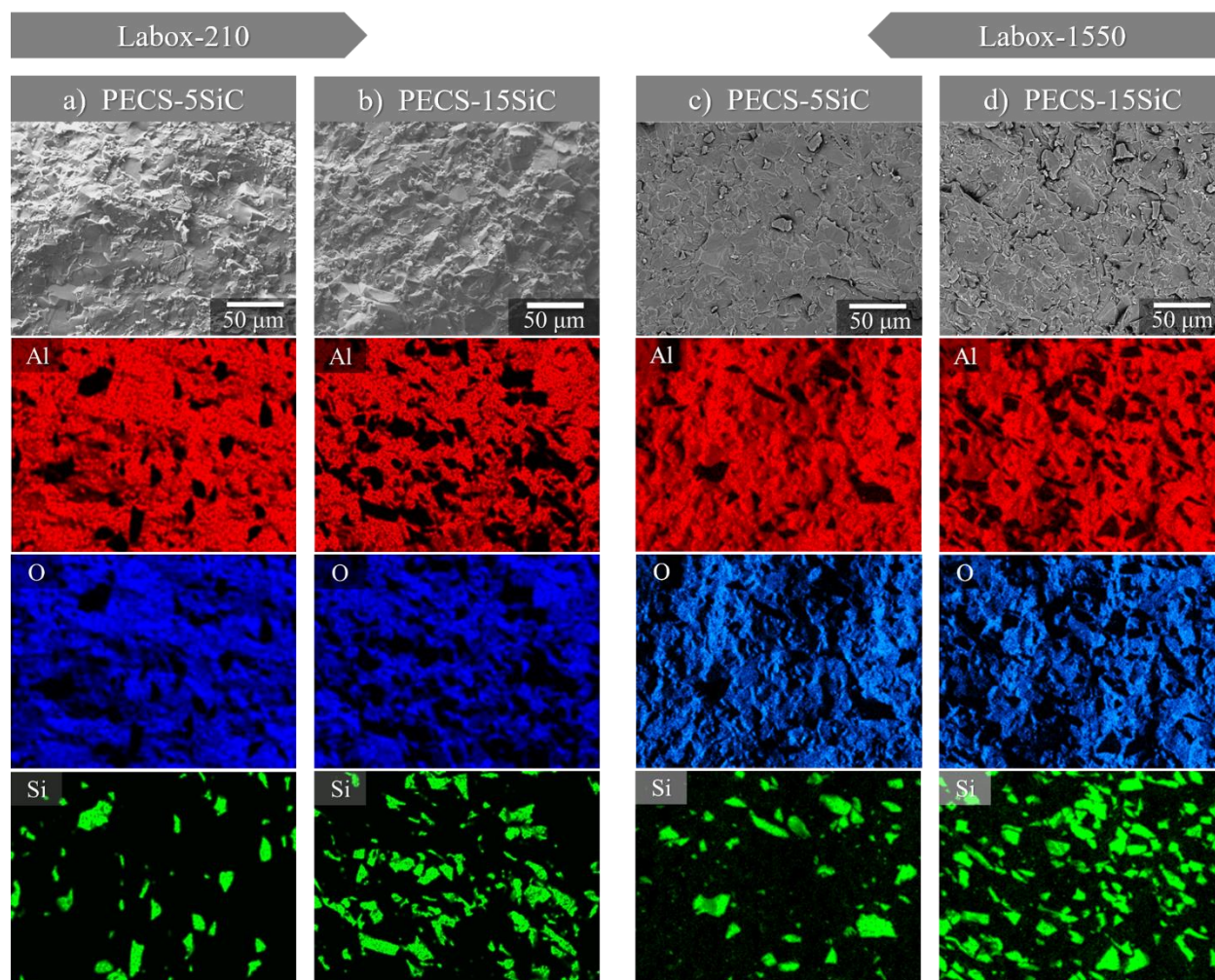


Figura 5.26 Imágenes de mapeo elemental realizado en MEB de las muestras sinterizadas en PECS en los equipos Labox-210 y Labox-1550.

Las imágenes de MEB por electrones retrodispersados revelan la topografía de la muestra, por lo cual no es posible distinguir fácilmente entre las partículas de la matriz de Al_2O_3 y el refuerzo de SiC, a través del análisis por mapeo de elementos químicos es posible su identificación de forma clara y precisa. En la figura 5.26 se muestran las imágenes de las muestras con refuerzo, PECS-5SiC y PECS-15SiC, obtenidas a través del análisis por mapeo con el fin de complementar el análisis de la figura 5.25. Las figuras 5.26a y 5.26c representan una vista general de las muestras PECS-5SiC, en las imágenes se observa la distribución homogénea de las partículas de refuerzo de SiC en todo el material, además se mantiene la misma cantidad

y forma de las partículas de refuerzo (5% en peso de SiC). Por otra parte, las figuras 5.26c y 5.26d presenta el mapeo químico de PECS-15SiC (15% en peso de SiC), en ellas se aprecia una mayor cantidad de las partículas de SiC respecto a PECS-5SiC además de una distribución homogénea de dicho refuerzo. La matriz de Al_2O_3 envuelve a las partículas de refuerzo homogéneamente obteniendo un cuerpo denso. No hay evidencia de la presencia defectos o imperfecciones en todas las muestras estudiadas, tampoco se observa la presencia de una interfase química entre el refuerzo y la matriz; por tanto, la interfase formada es seguramente una interfase mecánica. El enlace mecánico tiene una fuerza menor que el enlace químico, además mantiene las partículas de refuerzo sin cambios ni daños perceptibles [3, 22, 23].

La figura 5.27 muestra una partícula de refuerzo de SiC rodeada de la matriz de Al_2O_3 de la muestra PECS-5SiC. La partícula de refuerzo de SiC se encuentra en el límite de grano de la matriz de Al_2O_3 además que mantiene su tamaño y forma original, un diámetro promedio de 20 μm y la forma angular de las partículas, confirmando lo obtenido por Rowthuy col. [151] y, Mohankumar y Gopalakrishnan [153] anteriormente mencionado. Además, es clara la identificación de la fractura mixta, el Al_2O_3 presenta principalmente fractura intergranular y el SiC exhibe una fractura transgranular (ver, figura 5.27). En el caso de los materiales compuestos cuando ocurre el transporte atómico por procesos de difusión se forma una zona de reacción interfacial de refuerzo-matriz con cierto espesor [22]; en consecuencia, la química de la superficie cambia entre la interfase formada entre refuerzo y la matriz puede afectar la unión entre ambas y la tenacidad a la fractura [3, 22]. El mapeo corrobora que no existe una zona de reacción entre el refuerzo y la matriz, estos resultados contrastan con las muestras sinterizadas por la vía convencional donde si hay una descomposición de las partículas de SiC para formar SiO_2 que afectan la resistencia de la pieza.

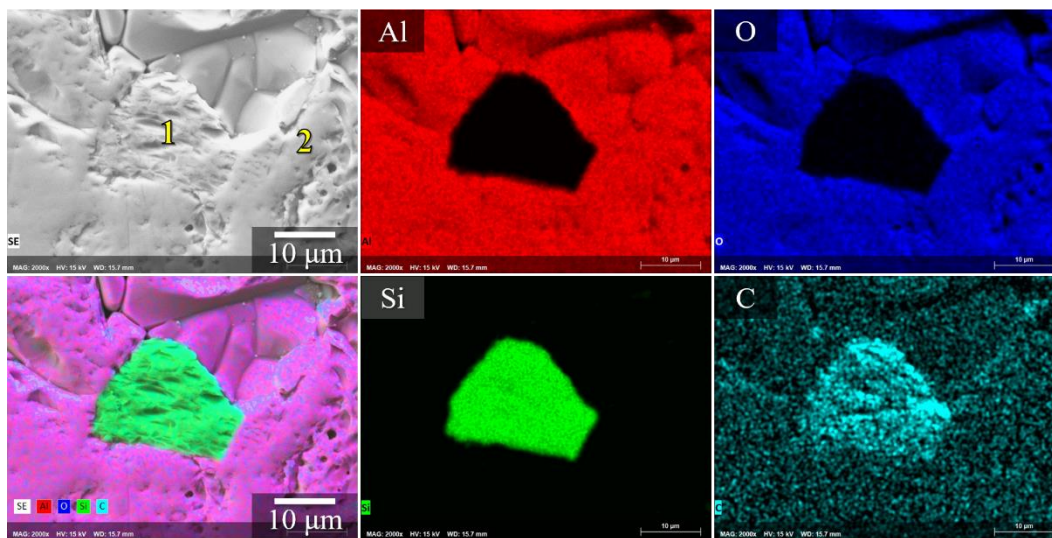


Figura 5.27 Imágenes de mapeo elemental realizado en MEB de la muestra PECS-5SiC.

Tabla 5.3 Análisis puntual correspondiente a la muestra PECS-5SiC de la figura 5.27.

Punto	Composición química (%at.)			
	Al	O	Si	C
1	0	5.72	75.52	18.76
2	45.21	51.52	0	3.27

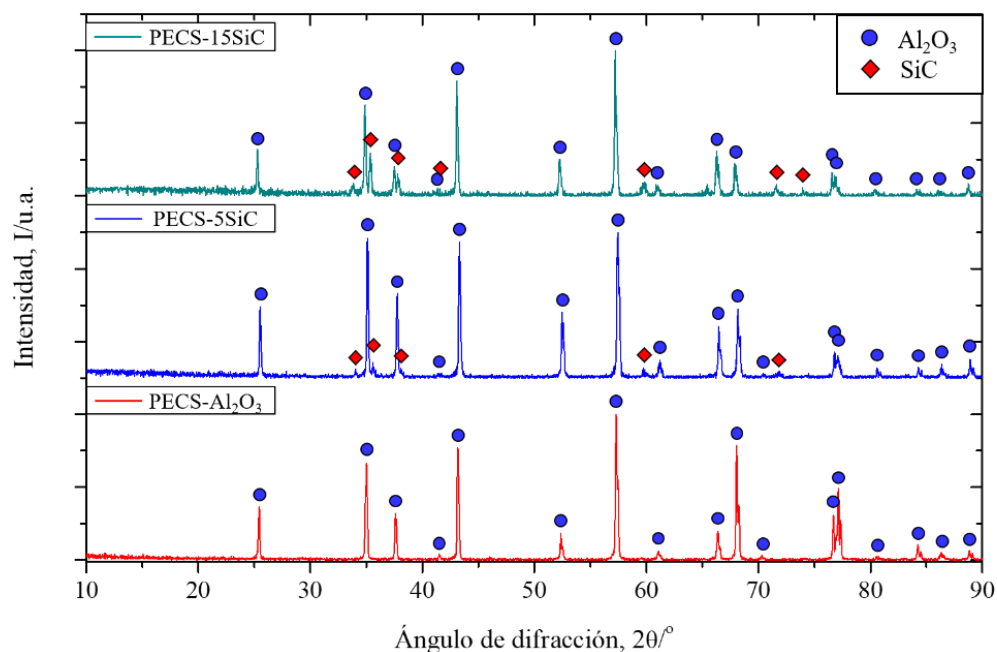


Figura 5.28 Patrón de DRX de compactos sinterizados por la ruta no convencional, muestras PECS- Al_2O_3 , PECS-5SiC y PECS-15SiC.

Finalmente, los compactos sinterizados por PECS se analizaron por DRX, los difractogramas obtenidos se encuentran en la figura 5.28. En relación con la muestra PECS- Al_2O_3 se identifica únicamente la fase corindón o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; a su vez las muestras PECS-5SiC y PECS-15SiC presentan la fase corindón que corresponde a la matriz del material compuesto, y en segundo lugar la fase mossainita (SiC) o 6H-SiC que pertenece al refuerzo. Dicho lo anterior al aumentar el contenido de SiC en cada muestra la intensidad de los picos para SiC incrementa. Los resultados reafirman que no se forma una interfase entre la matriz y refuerzo que pueda afectar las propiedades de la pieza. La superficie de un cristal sólido se considera un área truncada del cristal que consta de aniones y cationes de sitios coordinadamente insaturados, por tanto, cuando se expone a la atmósfera todos los sólidos quedan cubiertos por varios tipos de elementos adsorbidos como el oxígeno del ambiente [17, 22]. La atmósfera controlada durante el sinterizado evita la descarburación superficial de SiC, además de garantizar un resultado uniforme en la consolidación del material compuesto [27], por tanto, al utilizar una atmósfera de vacío por la ruta de sinterización no

convencional evitó que se afectaran las partículas de refuerzo. Gerhardt [136] recopila diferentes estudios que indican que compuestos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$, ya sea reforzados por partículas, nanopartículas, plaquetas o whiskers, cuando son producidos por sinterización sin presión solo pueden alcanzar la densidad completa a temperaturas superiores a 1700°C , donde normalmente implicará una pérdida de peso considerable por la formación de compuestos volátiles, es así que técnicas de sinterización asistidas por presión como prensado en caliente o PECS evitan tales limitaciones. En definitiva, con los resultados logrados queda claro que a través de la sinterización por la vía no convencional para la producción compuestos de matriz cerámica $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ se obtienen piezas con alta densidad sin pérdida del material de refuerzo debido a la aplicación presión y alta temperatura simultáneamente bajo una atmósfera de vacío.

5.3 Pruebas de dureza a compactos sinterizados

La micro-dureza de las muestras sinterizadas por la ruta convencional y no convencional se determinó mediante un ensayo de dureza Vickers, en el equipo Mitutoyo HM-200. El ensayo de dureza Vickers evalúa la resistencia del material a ser deformado, entre los requisitos para llevarla a cabo la prueba es asegurarse de que las superficies sean planas por lo que se prefiere pulir las muestras y limpiarlas antes de realizar las evaluaciones [152]. El indentador Vickers tiene forma de diamante piramidal cuadrado con un ángulo entre las caras opuestas de 136° [161, 162]. Cuando las cargas aplicadas son mayores de 1 kg nos referimos a la prueba como macro-indentación y para cargas menores de 1 kg se le denomina microdureza o micro-indentación. Los resultados de dureza Vickers son lecturas exactas de la prueba, la huella dejada por el indentador no es repetible, así que un promedio de una serie de indentaciones proporciona la dureza del material. Básicamente la dureza Vickers, HV, se calcula midiendo la longitud promedio de las diagonales de la base de la muesca formada por la indentación y relacionando la fuerza aplicada a dicha área [161, 163].

Las huellas de indentación son mostradas en la figura 5.29 y fueron realizadas con una carga de 1 kg en la parte central y el borde de los compactos. Es importante mencionar que las pruebas de dureza para las muestras sinterizadas por la ruta convencional solo se realizaron a $\text{CS-Al}_2\text{O}_3$ y CS-5SiC producidas en el horno a 1600°C durante 2h en atmósfera de aire. Por otra parte, no se presentaron dificultades para manipular las muestras producidas por PECS, y fue posible la evaluación de los tres tipos de muestra sinterizadas por la ruta no convencional. La figura 5.29a, muestra la línea de indentación realizada en la zona central de la muestra $\text{CS-Al}_2\text{O}_3$, la penetración de la punta piramidal se marca sin problema, resultando en una huella con diagonales de $45.82\text{ }\mu\text{m}$ por $44.81\text{ }\mu\text{m}$, que se miden con el equipo de dureza para obtener la dureza del material. Generalmente se acepta una carga de 1 kg para realizar pruebas de microdureza en óxido de aluminio puro [11]. Por otra parte, en la figura 5.29b se observa la indentación realizada al

compuesto CS-5SiC (5% en peso de refuerzo de SiC). El tipo de patrón de deformación que presenta el compuesto se le denomina “huella en forma de alfiler”, donde el material bajo la zona endurecida por deformación actúa como un colchón permitiendo el hundimiento, en el centro se espera el mayor hundimiento[163]. Comparando las muestras de sinterización convencional, se observa que las diagonales medidas en la huella de indentación son de mayor tamaño para CS- Al_2O_3 , por tanto, tiene una menor dureza que CS-5SiC. En otras palabras, cuando la penetración de la punta y las diagonales son pequeñas indica una alta resistencia a la penetración en la zona, por el contrario, cuanto más grande sea la huella dejada apunta a la baja dureza del material.

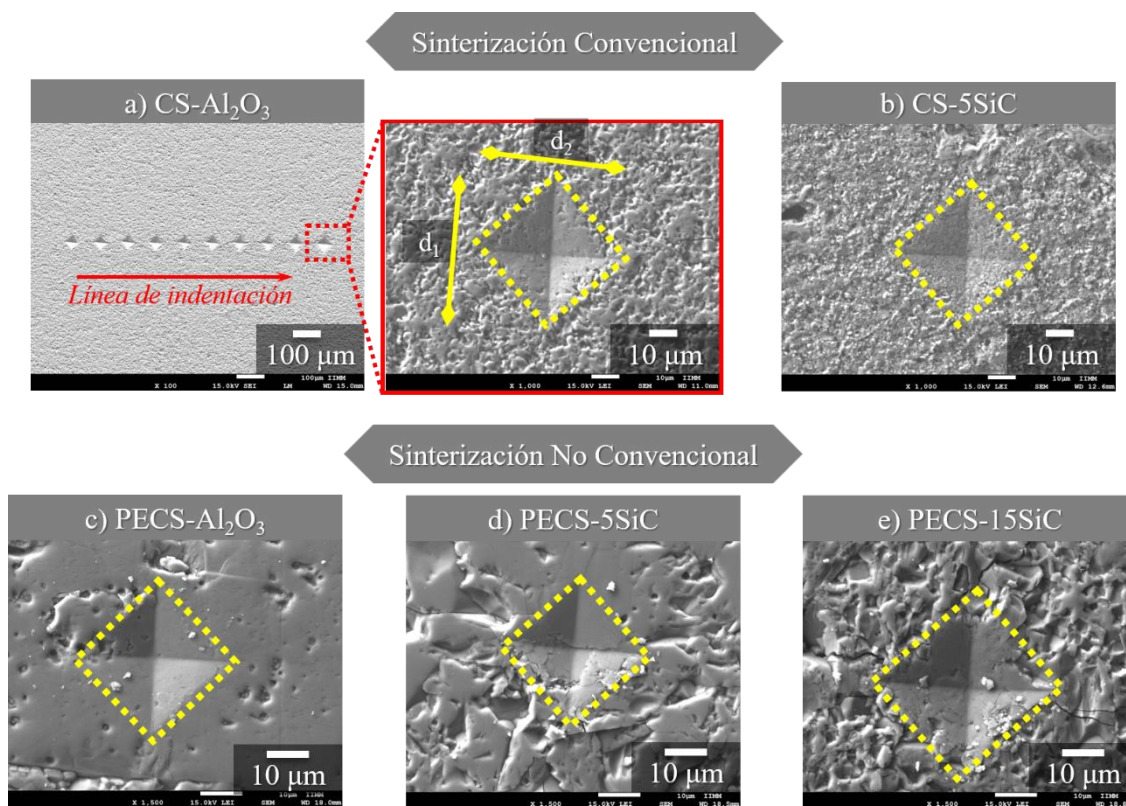


Figura 5.29 Pruebas de microdureza a los compactos producidos por la ruta de: a)-b) sinterización convencional, y c)- d) -e) sinterización no convencional.

Las figuras 5.29c, 5.29d y 5.29e muestran las indentaciones de las muestras PECS- Al_2O_3 , PECS-5SiC y PECS-15SiC respectivamente, todas las muestras se prepararon superficialmente a través de un pulido con pastas de diamante durante el mismo tiempo, pero se obtiene una superficie más rugosa entre mayor sea cantidad de partículas de refuerzo. Lo recomendado para materiales refractarios es una rugosidad inferior a $0.1 \mu\text{m}$ de raíz cuadrada media, aunque este resultado dependerá de la suavidad de la superficie para poder ser esmerilada y pulida. Los poros pequeños distribuidos no representan problemas para realizar las mediciones, sin embargo, si es un poro grande debe rechazarse [164]. En la figura 5.29c se observa las

diagonales que se midieron para la pieza PECS- Al_2O_3 , en dicha zona los resultados son aceptables, sin embargo, la superficie lisa no se mantiene en todas las zonas de la muestra donde se realizaron las indentaciones. Mientras que en el compuesto PECS-5SiC de la figura 5.29d se presenta hundimiento y deformación del material en la parte inferior de la huella; de igual modo, la muestra PECS-15SiC de la figura 5.29e también presenta defectos en el borde de la huella de indentación, de ahí que las gráficas de los resultados de indentación en las muestras reforzadas con carburo de silicio presentan una alta dispersión de datos de dureza Vickers.

La figura 5.30 muestra la recopilación de los resultados de las pruebas de dureza en gráficas lineales; se analizó el centro y el borde de cada pieza. En primer lugar, se analizan los resultados por la ruta de sinterización convencional, CS- Al_2O_3 y CS-5SiC, en las zonas de centro y borde según las figuras 5.30b y 5.30b. En las gráficas se observan variaciones o dispersión en los datos recopilados debido a la presencia de poros micrométricos superficiales y de partículas de refuerzo, en el caso de CS-5SiC, que dificultaron la penetración de las muestras. Los resultados demuestran claramente que las durezas más altas corresponden a CS- Al_2O_3 , donde en el centro y en el borde alcanza una dureza total promedio de 1360 y 1364 HV respectivamente que es equivalente a 13.3 GPa. En vista de que no se alcanza la máxima densidad (ver, sección 5.2.1) la dureza máxima tampoco puede lograrse (ver, tabla 5.4), la porosidad aparente de CS- Al_2O_3 es de 9.6% pero afecta en gran medida la resistencia a la penetración del material principalmente cuando se alcanza el borde de la muestra. Aunque dichos resultados son más elevados que los presentados por Marroquín [165] para alúmina porosa, pero son muy bajos cuando se compara con los resultados de Mohankumar y Gopalakrishnan [153] con dureza de 21 GPa en compactos de alta densidad (ver, tabla 5.4). Asimismo, en el caso de CS-5SiC solo se tiene una dureza total promedio de 207 HV (2 GPa) y 171 HV (1.6 GPa) en las zonas del centro y borde respectivamente. Como se ha dicho, la descomposición de las partículas de refuerzo por acción del aire afectó la densidad de la pieza CS-5SiC alcanzando una densidad relativa del 66.7% y una alta porosidad aparente del 27.2%, es así que se comprueba que la porosidad en el compacto afecta principalmente al área expuesta (borde) a la atmósfera de aire durante la sinterización al formarse la porosidad abierta y por tanto resultando en una baja dureza sin propiedades mecánicas favorables. Durante la sinterización el área superficial de vapor-sólido disminuye [60], pero se ve afectado por la unión de partículas en la preforma o compacto en verde, las energías interfaciales, el tipo de polvo y la temperatura para que la sinterización en estado sólido pueda formar un material denso [5]. Cuando se alcanza 92% de densidad relativa que los poros abiertos se transforman progresivamente a cerrados y cuando todos los poros están cerrados ($> 95\% \rho_r$) se mejoran las propiedades mecánicas del material densificado [60], lo que no fue logrado en esta serie de muestras sinterizadas por la ruta convencional.

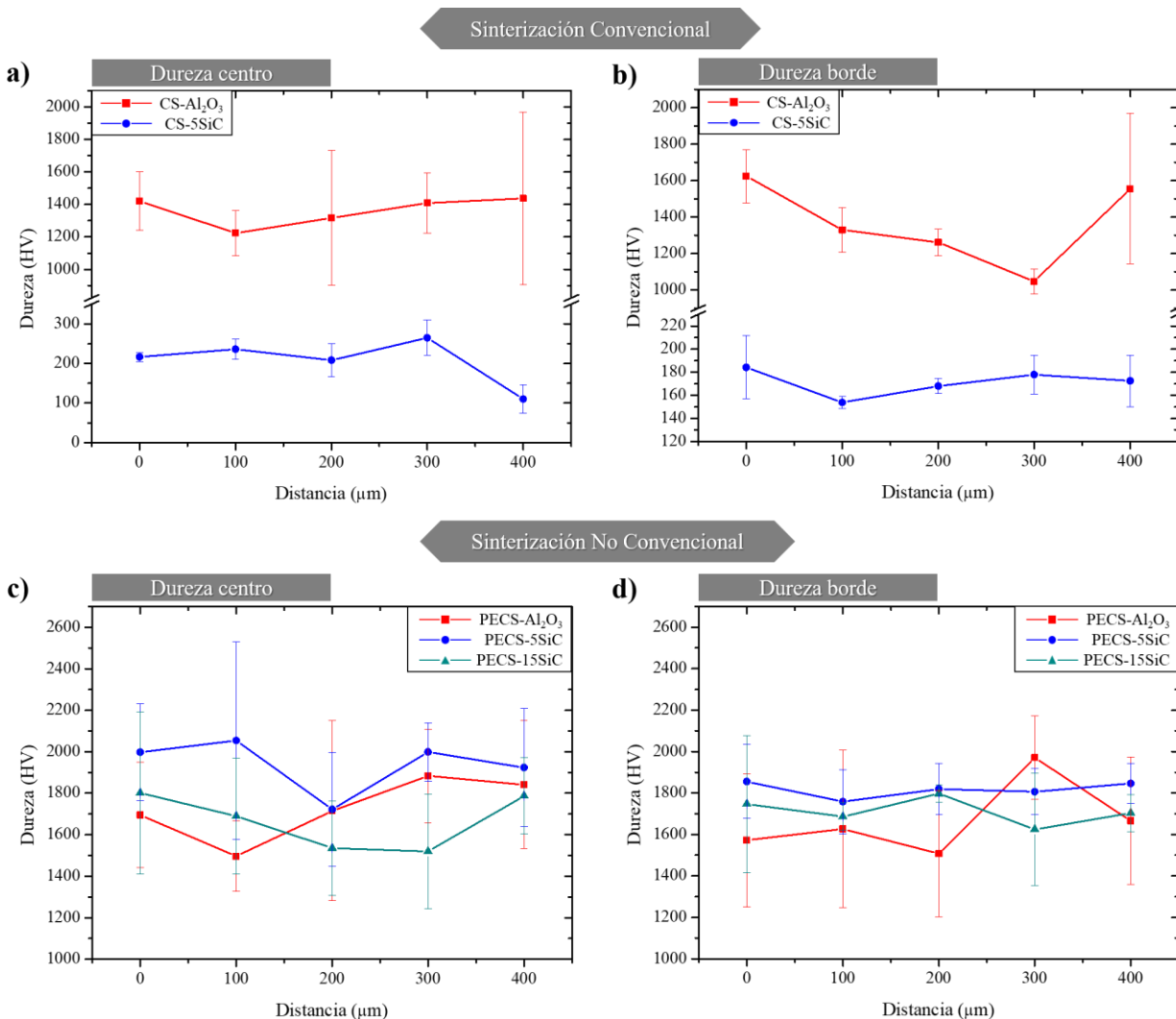


Figura 5.30 Gráficas de los resultados de la prueba de dureza a los producidos por la ruta de sinterización convencional, inciso a) y b), y por sinterización no convencional, inciso c) y d).

Las figuras 5.30c y 5.30d presenta las gráficas de los resultados del perfil de microdureza para la parte central y borde respectivamente de las 3 diferentes muestras fabricadas por PECS. En la parte central de la muestra PECS-Al₂O₃ la dureza total promedio alcanzó 1669 HV (16.38 GPa); mientras que en el borde se presenta una alta dispersión de los datos (ver, figura 5.30d), en dicha zona las huellas tuvieron dificultades para medirse de forma más precisa, alcanzando una total dureza promedio en el borde de 1726 HV (16.93 GPa). Cuanto más duro es el material, menor es el tamaño de la huella de indentación, por lo cual la incertidumbre de los resultados de dureza incrementa producto del error al medir de las longitudes diagonales [164]. No obstante, en esta investigación queda claro que la dureza de la alúmina sin refuerzo se incrementó por el método de fabricación PECS respecto al método convencional. La dureza de la alúmina completamente sinterizado ($\rho_r > 95\%$) fabricada por Prensado Isostático en Caliente (HIP) o Sinterización

por Plasma de Chispa (SPS/PECS) puede alcanzar desde 1530 HV (15GPa) hasta más 2000 HV (19.6 GPa) como se puede observar en la tabla 5.4 [22, 55, 155]; por tanto, los resultados para PECS- Al_2O_3 se mantienen dentro del rango esperado para compactos de alta densidad. Sin embargo, mejorando la preparación superficial de la muestra antes de la indentación se tendría una mayor confiabilidad en los datos recopilados y, por tanto, probablemente se alcanzaría una mayor dureza promedio. La muestra con 5% de refuerzo PECS-5SiC (ver, figuras 5.30c y 5.30d), tiene una dureza total promedio de 1817 HV (17.82 GPa) y 1940 HV (19.03 GPa) para la zona centro y borde respectivamente. Y en último lugar, la muestra con 15% de refuerzo PECS-15SiC (ver, figura 5.30c y 5.30d) tiene una dureza total promedio de 1284 HV (12.59 GPa) y 1666 HV (16.34 GPa) en las zonas centro y borde de la muestra. Como en los casos anteriores, se detecta una dispersión de datos considerable debido a que la superficie examinada no es completamente lisa por las características del tipo de muestra, además se observa que el refuerzo al 5% incrementa la dureza de la alúmina, pero cuando se alcanza el 15% de refuerzo la dureza disminuye.

Datos de dureza estudiados por diversos autores para los materiales de óxido de aluminio y de carburo de silicio se presentan de forma sintetizada en la tabla 5.4. Según Bahraminasab y col. [155] cuando se tienen un refuerzo en la matriz de óxido de aluminio la dureza Vickers disminuye en función de la fracción de volumen (regla de las mezclas), es decir, la dureza es mayor en el compuesto con menos refuerzo debido a que una mayor cantidad de refuerzo incrementa la presencia de tensiones internas residuales producidas por el desajuste de la expansión térmica de Al_2O_3 y SiC que afectan durante el proceso de sinterización. Por otra parte, conforme a los resultados de Mohankumar y Gopalakrishnan [153], quienes produjeron compuestos Al_2O_3 -SiC mediante microondas, obtuvieron densidad relativa del 99.7% alcanzando durezas de 21 GPa y 24 GPa con 5% y 15% de refuerzo de SiC respectivamente, siendo resultados más altos que las muestras producidas en este trabajo debido a que el refuerzo usado fue de SiC de alta pureza de $<1\text{ }\mu\text{m}$. Chawla [22] refiere que con 92% de densidad relativa se alcanza 19.7 GPa de dureza en Al_2O_3 . Las matrices cerámicas que se utilizan para producir compuestos buscan incrementar la tenacidad a la fractura [22], que es la resistencia a la propagación de las grietas, K_{IC} , y depende de la composición y microestructura de la matriz, distribución de esfuerzo, porosidad, etcétera. En definitiva, a través diversas técnicas es posible lograr a una alta densidad y dureza en los materiales compuesto, seleccionando la técnica adecuada según las características de los polvos iniciales.

Tabla 5.4 Dureza de Al_2O_3 y SiC en función de la densidad relativa alcanzada.

Material	Parámetros de sinterización	Densidad	Dureza (GPa)	Referencia
LSP-SiC	1840°C/ 1h 7% en peso de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	99.1%	23.04-1.67	Hanquin Liang y col. [166]
LSP-SiC	1850°C 14.9% en peso Al_2O_3 11.2% en peso Y_2O_3	98%	20.7	Abderrazak H.[115]
Al_2O_3	HIP 1500°C	-	17.2	Chawla [22]
Al_2O_3	1540°C	> 95%	15-20	Ruys A.[55]
Al_2O_3	SPS 1350°C	99%	19.76	Bahraminasab M. y col.[155]
Al_2O_3	1200-1350°C	42% (porosidad interconectada)	0.4-1	Marroquin García J.[165]
SiCw/ Al_2O_3	HP 1400°C	> 92%	19.7	Chawla.[22]
Al_2O_3 con 5% en peso de SiC	Sinterización convencional 1500°C/6 h	98%	21.5	Monhankumar M. y Gopalakrishnan P.[153]
	Sinterización por microondas 1500°C/15 min	99.7%	21.9	
Al_2O_3		96.2%	16.4-16.9	Resultados en este proyecto de investigación.
Al_2O_3 con 5% en peso de SiC	PECS 1600°C/1 min	97.9%	17.8-19	
Al_2O_3 con 5% en peso de SiC		95.9%	12.6-16.3	
Al_2O_3		87%	13.3	
Al_2O_3 con 5% en peso de SiC	Sinterización convencional 1600°C/ 2 h	66.7%	1.6-2	

Capítulo 6 Producción de uniones

En este capítulo se encuentra la discusión de los resultados de las uniones producidas por la técnica de soldadura fuerte. Los ensambles producidos se tratan de 4 sistemas principales: Ti/Ti, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, $5\text{SiC}/\text{Ti}$ y $15\text{SiC}/\text{Ti}$, en atmósfera inerte de argón y vacío. A continuación, se desarrollan los resultados observados.

6.1 Caracterización de los materiales precursores

Como materia prima para producir las uniones se seleccionaron como materiales base a una aleación de alta pureza de titanio, y los compactos de alta densidad sinterizados mediante PECS: Al_2O_3 y los compuestos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ (ver, sección 5.2.2). Además, como material de aporte se seleccionó la lámina comercial MBF-15, base Ni.

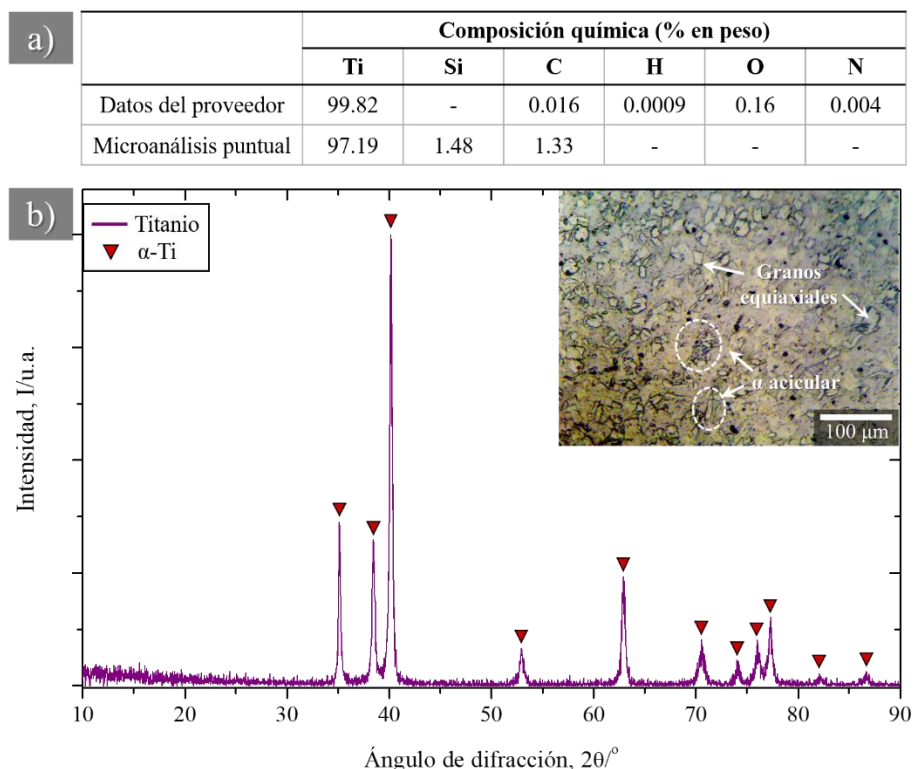


Figura 6.1 a) Tabla de análisis cuantitativo de los elementos químicos contenidos en el titanio, b) patrón de DRX de titanio e imagen por microscopia óptica de titanio atacado con kroll's reagent.

En primer lugar, para corroborar las especificaciones otorgadas por los proveedores, se realizó un microanálisis puntual por EDS al titanio comercial, el cual como se muestra en la figura 6.1a. Aunque el análisis puntual es semicuantitativo puede mostrar la presencia de impurezas u otros elementos dentro del titanio. En el análisis realizado al titanio se detectan los elementos de Si y C en su composición, el cual es

un resultado ligeramente diferente a lo reportado por Alfa Aesar, por tanto, se tiene la presencia de silicio en solución sólida dentro del titanio. En la figura 6.1b se muestra el análisis por difracción de rayos X del titanio, en los resultados encuentra exclusivamente la fase α -Ti que corresponde a la celda unitaria hexagonal. Además, a través de un revelado químico por Kroll's reagent fue posible observar la microestructura del titanio en la cual se presentan principalmente a granos equiaxiales y α acicular acorde a las características de titanio de alta pureza.

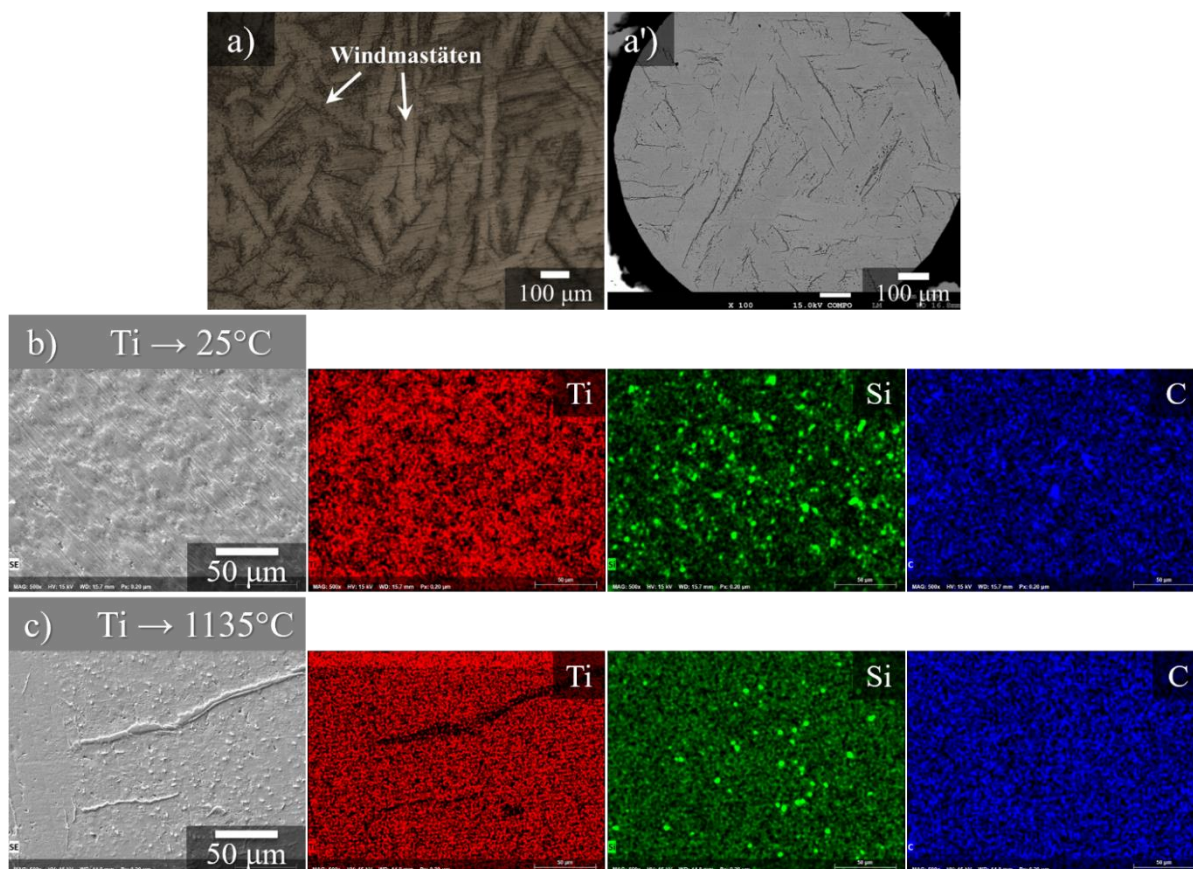


Figura 6.2 Imágenes de la microestructura del titanio a) a través de microscopía óptica y, a') por MEB. Imágenes de mapeo elemental realizado en MEB: b) Ti a temperatura ambiente, y b) Ti sometido a un tratamiento térmico a 1135°C.

El titanio presenta dos tipos de microestructuras principales: equiaxial y lamelar, esta última también conocida como microestructura tejida de canasta o Widmanstätten. Los granos equiaxiales que describen a la fase α -Ti de alta pureza se tratan de una fase α globular dispersa en una matriz de fase β cristalizada a baja temperatura, como resultado la estructura hexagonal compacta (hcp) es estable. Por otra parte, a temperaturas mayores a 882°C (β -transus) la estructura cubica centrada en el cuerpo (bcc) predomina, esto es la fase β [118, 120]. Una vez que el titanio sometido a alta temperatura es enfriado se obtiene una microestructura lamelar o Windmástäten, la cual consiste en la fase α (hcp) en forma de listones o tejido

que se forma dentro de los grandes granos de fase β (bcc). En la figura 6.2a y 6.2b dicha estructura lamelar es observada después de que una muestra de titanio se sometió a calentamiento hasta 1135°C por 1 minuto, teniendo un enfriamiento controlado de 5°C/min. A través del ataque químico con Kroll's reagent se revela una estructura lamelar gruesa (ver, figura 6.2a), esta característica ocurre cuando se lleva a cabo un enfriamiento lento en el titanio [118].

En la figura 6.2b y 6.2c se presenta el análisis por mapeo elemental de la muestra de titanio sin tratamiento térmico y con un calentamiento a 1135°C respectivamente; en dichas imágenes se observa la presencia de precipitados de silicio y carbono en la aleación de titanio, este tipo de aleantes se adicionan durante el proceso de fabricación para controlar la pureza del material. Cuando el titanio sufre el calentamiento y enfriamiento parte de las partículas de silicio (Si) se solubilizan y se dispersan en la matriz de titanio, mientras que las partículas de carbono (C) se solubilizan completamente.

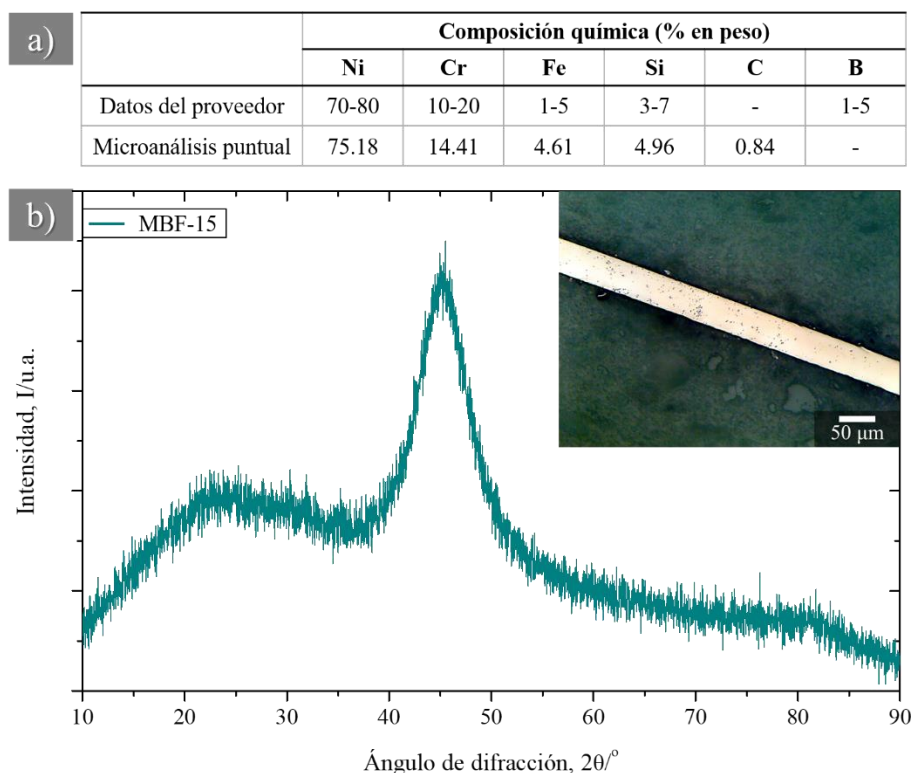


Figura 6.3 a) Tabla de análisis cuantitativo de los elementos químicos contenidos en MBF-15, b) patrón de DRX e imagen transversal por microscopía óptica de MBF-15.

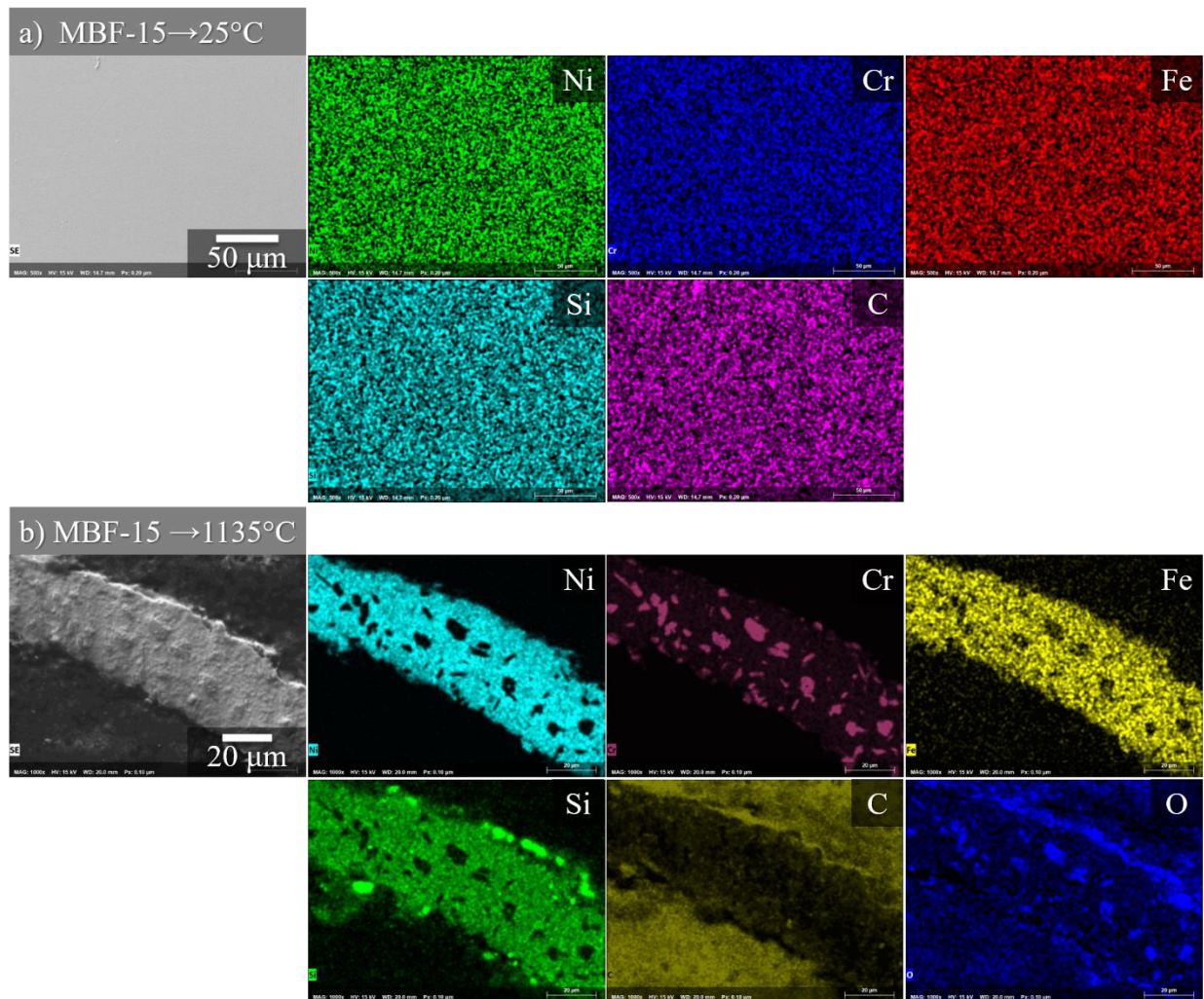


Figura 6.4 Imágenes por mapeo elemental realizado en MEB: a) MBF-15 a temperatura ambiente, y b) corte transversal de MBF-15 sometido a un tratamiento térmico a 1135°C.

En cuanto a la lámina comercial MBF-15 se trata de una aleación base Ni que contiene como principales elementos aleantes al Cr, Fe y Si, según la tabla en la figura 6.3a los resultados obtenidos por EDS son congruentes dentro de los rangos reportados por el proveedor Metglas®. Los metales de aporte a base de níquel se utilizan para soldar metales base ferrosos y no ferrosos de alta temperatura, tanto para aplicaciones a alta temperatura que requieran resistencia a la corrosión como para aplicaciones bajo cero. El metal de aporte amorfo de solidificación rápida, como el caso del MBF-15, se fabrica adicionando metaloides cerca de la concentración eutéctica, de ahí que es posible la fabricación de láminas amorfas dúctiles por solidificación rápida [124]. Esta preforma no necesita grandes espacios para llenar las secciones transversales entre los materiales base para soldadura fuerte, basta con ser colocarlo entre las superficies a unir y, como la holgura es baja tiene una alta retención del relleno durante el proceso de unión; en contraste con los aportes en forma de pasta con polvo o alambre [124]. En los sólidos cristalinos los átomos tienen un arreglo

ordenado y durante su evaluación por DRX resultan en líneas nítidas que representan a los planos cristalográficos; por otra parte, los sólidos amorfos tienen un ordenamiento de corto alcance, de ahí el difractograma obtenido por DRX resulta en una curva difusa demostrando la carencia de planos cristalográficos [167]. Es así que, en el difractograma de la figura 6.3b no se observan picos definidos de una fase cristalina por lo que se comprueba que el MBF-15 se trata de una lámina de aporte amorfa, de ahí que en la imagen por microscopía óptica no se observa ninguna microestructura definida.

En la figura 6.4 se observa el mapeo elemental por MEB realizado a la lámina MBF-15. Al examinar el material de aporte inicial (ver, figura 6.4a) no se encuentra ninguna estructura ordenada, corroborando nuevamente que se trata de un sólido amorfo. En cambio, cuando el MBF-15 se calienta hasta 1135°C (ver, figura 6.4b) se observa el reordenamiento de los aleantes Cr, Fe y Si en el solvente de Ni a través del cambio microestructural. Aunque el proceso se realizó bajo una atmósfera de Ar, el oxígeno remanente afecta la superficie de la lámina de MBF-15 oxidando su superficie. El Cr se dispersó y precipitó en partículas gruesas como resultado de un enfriamiento lento (5°C/min), además presuntamente se llevó a cabo la formación de un óxido de cromo. Por otra parte, el Fe y Si se disolvieron en la matriz de Ni, pero se observa que una parte de Si reacciona con el O de la superficie formando posiblemente óxido de silicio. En cambio, el C se detecta principalmente en la resina donde fue embebida la muestra y no dentro de la aleación, debido a la baja cantidad de C que posee la aleación de aporte MBF-15.

6.2 Resultados generales de las uniones

Como se mencionó anteriormente, las uniones disímiles se produjeron utilizando la lámina de aporte MBF-15 durante 1 y 10 minutos de tiempo de permanencia a alta temperatura (1135°C y 1200°C), bajo 2 tipos de atmósferas: argón y vacío. Así mismo, se realizaron uniones exclusivamente con titanio para observar el efecto del MBF-15 en un sistema completamente metálico. En la tabla 6.1 se resumen los resultados de las uniones producidas en esta investigación.

Como es mencionado en la literatura [8, 10, 12, 15] la temperatura recomendada para realizar el proceso de soldadura fuerte debe estar por encima de los 30-35°C del punto de fusión del material de aporte con el propósito de asegurar que el metal alcance el estado líquido durante el proceso de unión, aunque la unión puede realizarse a temperaturas incluso mayores dependiendo de la naturaleza del sistema a unir. De ahí que, considerando el punto de fusión y la temperatura de unión por soldadura fuerte de MBF-15 como 1103°C y 1135°C respectivamente, la temperatura de unión más alta empleada en este proyecto fue de 1200°C en atmósfera de vacío.

Tabla 6.1 Resultados de los experimentos de unión por soldadura fuerte.

Sistema de unión	Atmósfera	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Unido (●) No unido (◇)	Deterioro en la interfase*
Ti/MBF-15/Ti	Argón	1135 ± 5	1	●	Moderado
			10	●	Bajo
PECS-Al ₂ O ₃ /MBF-15/Ti	Argón	900 ± 5	1	◇	Fracturado
		1135 ± 5		●	Moderado
	Vacío	1135 ± 5	10	●	Moderado
			900 ± 5	◇	Fracturado
			1	●	Elevado
			10	●	Moderado
		1200 ± 5	1	●	Bajo
PECS-5SiC/MBF-15/Ti	Argón	1135 ± 5	1	●	Moderado
			10	●	Moderado
	Vacío		1	●	Elevado
			10	●	Elevado
			1200 ± 5	1	●
PECS-15SiC/MBF-15/Ti	Argón	1135 ± 5	1	●	Moderado
			10	●	Moderado
	Vacío		1	●	Elevado
			10	●	Elevado
			1200 ± 5	1	●

* Defectos volumétricos presentes en la interfase y zona de reacción.

En la figura 6.5 se presenta las fotografías de dos ensambles que representan a las uniones en atmósfera de argón y vacío. En la pieza unida en argón observada en la figura 6.5a, se encuentran restos de nitruro de boro sobre la superficie cerámica a causa de que el dado de grafito donde fue montado el ensamble para el proceso de unión se recubrió de nitruro de boro. El nitruro de boro no afectó a la interfase de unión debido a que su único objetivo era evitar reacciones indeseables entre el dado y los materiales base. En cambio, para la unión en vacío mostrada en la figura 6.5b no existe ningún residuo adicional debido a que la unión se realizó en un porta muestras de alúmina. En ambos tipos de atmósfera de unión se observa el cambio de coloración superficial del titanio, lo cual indica una leve oxidación del titanio. Por encima de los 600°C el oxígeno es relativamente soluble y móvil en el titanio [122]. El titanio al someterse a alta temperatura resiste el gas caliente formando una capa protectora de óxido, TiO₂. La formación de la capa de óxido separa la superficie del metal del entorno, proporcionando una barrera que ralentiza la oxidación y reduce el consumo de metal [118]. La capa de óxido en el ensamble unido bajo la atmósfera de argón está completamente

adherido a la superficie del metal, dicha capa es de un ligero color bronce brillante. Por otra parte, en atmósfera de argón se forma una cascarilla delgada de color bronce y naranja, dicha capa puede ser desprendida mediante raspado dejando por debajo una superficie de titanio de color gris oscuro. Finalmente, en la parte central de los ensambles de la figura 6.5 se encuentra la lámina de aleación de aporte MBF-15, entre los bordes de los materiales base se observa la solidificación de la lámina, mientras que en las orillas de la lámina se presenta una deformación y ligera oxidación después del proceso de unión.

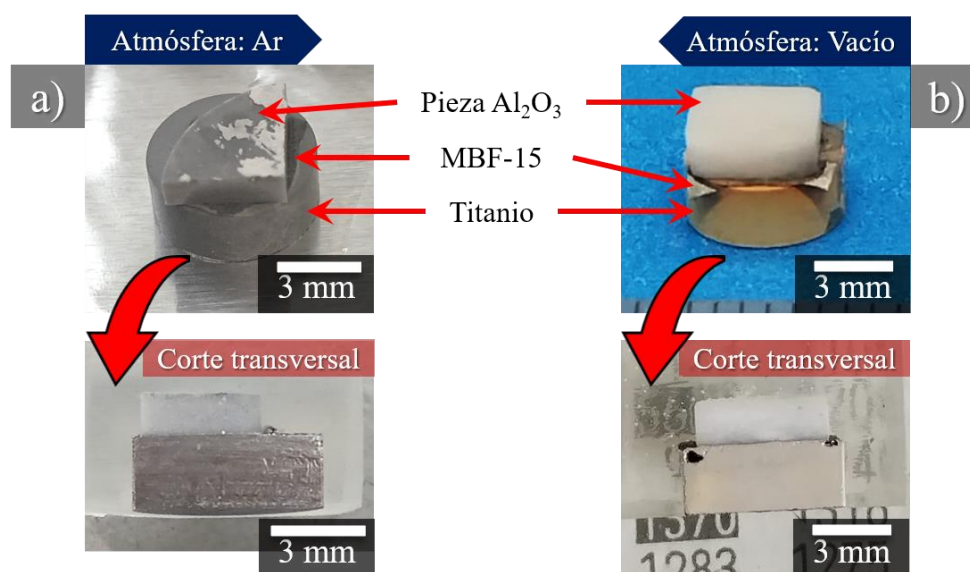


Figura 6.5 Imágenes del ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15}/\text{Ti}$ unida a 1135°C en atmósfera de a) argón y b) vacío.

En general, la interfase de unión formada por el sistema PECS- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15}/\text{Ti}$ bajo diferentes parámetros de unión se analiza en la figura 6.6. Para lograr la unión adecuada entre sistemas metal/cerámico se deben dominar 2 problemas: la adhesión entre el metal y cerámico mediante la formación de la interfase sin áreas no vinculadas, y la relajación segura de los esfuerzos térmicos originada por el desajuste de la dilatación térmica entre las piezas a unir [103]. Como resultado, aunque las piezas se mantuvieron unidas después del proceso de unión, después del análisis de las mismas a través de su caracterización interfacial se consideró su clasificación según el deterioro de la unión interfacial metal/cerámico (ver, figura 6.6). El caso de la interfase con un deterioro bajo, el metal y cerámico permanecen completamente unidos a lo largo de la pieza libre de agrietamiento; aunque, enseguida de la línea de unión se presentan microporos estos se atribuyen al efecto corrosivo del Kroll's reagent usado en el ataque químico para revelar la microestructura de la muestra debido a que este efecto no ocurre en muestras con pulido espejo. Por otra parte, cuando se considera que el deterioro en la interfase es moderado se presentan grietas y microporos en la interfase metal/cerámico, pero sin que ocurra la separación de las superficies de los materiales; en cambio en la interfase con deterioro elevado, además de los defectos volumétricos ocurre la fractura completa de la interfase de unión. Durante la unión a 1135°C por 1 min, se compara el efecto entre la atmósfera de argón

y vacío para la unión PECS- Al_2O_3 /MBF-15/Ti, en general es visible que el vacío favorece la formación de defectos volumétricos.

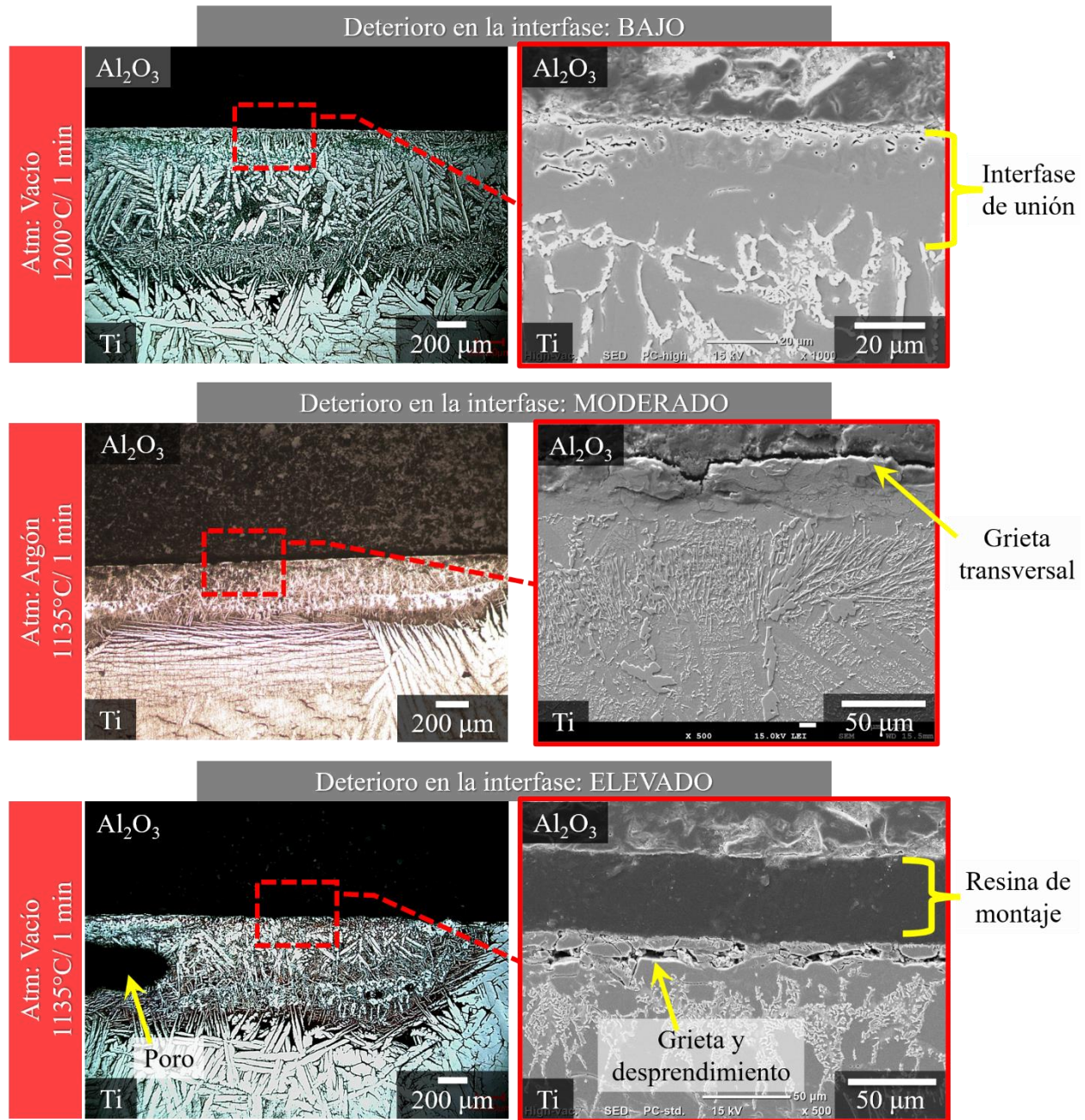


Figura 6.6 Exhibición del deterioro de las interfases después del proceso de unión a través de microscopía óptica y SEM del sistema PECS- Al_2O_3 /MBF-15/Ti atacado con Kroll's reagent.

Para clarificar el comportamiento de la interfase de unión por soldadura fuerte, en la figura 6.7 se representan las secciones principales que se encontraron en las uniones disímiles producidas en esta investigación: materiales base Al_2O_3 y Ti, y la región de reacción que contiene a la zona de fusión y la zona

afectada por la difusión. En la primera zona originalmente se encontraba el material de aporte MBF-15 de 38 μm de espesor, pero durante el proceso unión se funde para unir las superficies del cerámico y metal. Por otro lado, en la segunda zona se observan varios cambios microestructurales debido a la difusión de los elementos del MBF-15 (Ni, Cr, Fe, Si y B) hacia el metal base. En concreto, el cerámico permanece estable después del proceso de unión, y es en la zona metálica donde ocurren las reacciones químicas. Las interfases reactivas son las más comunes en uniones metal/cerámico complejas; los productos de reacción se forman a partir de las reacciones químicas. Las capas de difusión y reacción crecen principalmente en la región metálica porque la difusión atómica es mucho más fácil en los metales que en los cerámicos [78, 84, 103]. En la zona metálica se observa principalmente la estructura lamelar del titanio como resultado de la transformación alotrópica $\beta\text{-Ti}$ (bcc) a $\alpha\text{-Ti}$ (hcp) durante el enfriamiento, esta microestructura obtenida desde la fase β se denomina α secundaria. Como se observa claramente bajo microscopio óptico (ver, figura 6.7a), $\alpha\text{-Ti}$ se encuentra en forma de plaquetas (blanco) y $\beta\text{-Ti}$ como intergranular (negro) formando la estructura lamelar o tipo canasta (widmanstatten) característica del titanio. En el límite inferior de la zona de afectada por la difusión se observa la microestructura martensítica; en el titanio la martensita es una estructura tipo α supersaturada no equilibrada producida por la transformación sin difusión de la fase β [119]. Así mismo, se revela una zona de reacción química amplia, en la cual el material de aporte (MBF-15) interactúa principalmente con la base metálica de titanio al fundirse durante el proceso de soldadura fuerte, por lo tanto, se denomina como zona afectada por la difusión.

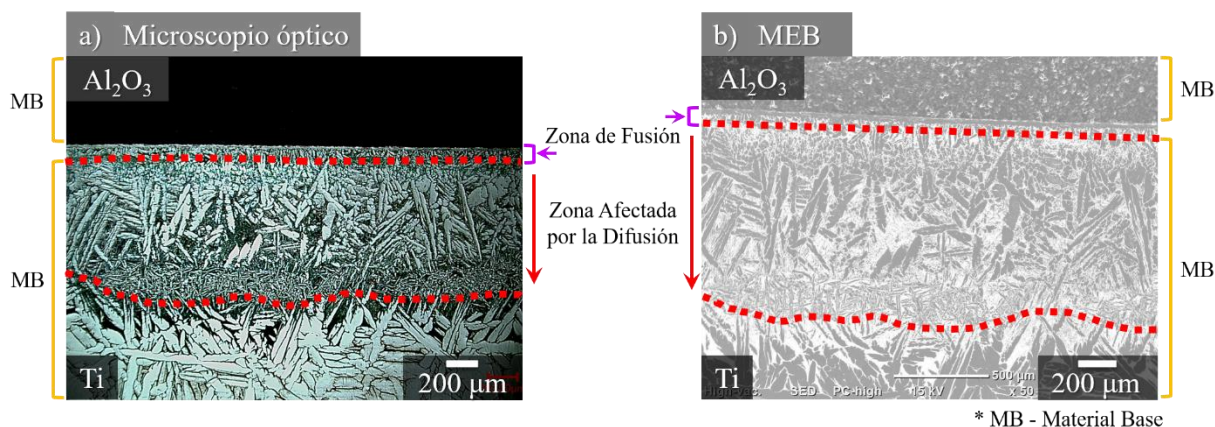


Figura 6.7 Corte transversal del sistema PECS- Al_2O_3 /MBF-15/Ti unido a 1200°C en vacío por a) microscopio óptico y b) MEB.

En la tabla 6.2 se presentan los datos de los coeficientes de expansión térmica (CTE) de los materiales precursores utilizados en este trabajo. Se deja en claro que los materiales cerámicos, Al_2O_3 y SiC, tienen una baja dilatación térmica; especialmente el caso del carburo de silicio que a 1000°C tiene un CTE de tan solo $4.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$. Por otra parte, el titanio de alta pureza tiene un coeficiente de expansión térmica bajo respecto a la mayoría de las aleaciones metálicas. Es por esto que el material base de alúmina, incluyendo

compuestos cerámicos base alúmina, es compatible con el metal base de titanio para producir uniones disímiles a alta temperatura que tengan poco daño respecto al desajuste por expansión térmica. Sin embargo, en este caso de soldadura fuerte se utiliza un material de aporte base níquel que sí tiene una diferencia de expansión térmica significativa en relación con los materiales base, lo que podría dar a pie a la interfase con deterioro moderado y elevado observado en la figura 6.6. Este análisis se profundiza en el capítulo 6.4 y 6.5 de este trabajo.

Tabla 6.2 Coeficientes de expansión térmica de los materiales precursores.

Material	Temperatura (°C)	Coef. de expansión térmica ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	Referencia
Al ₂ O ₃ (99.5%)	25-200°C	6.9	Morgan Advanced Materials [168]
	800-1000°C	9.4	
SiC	25-250°C	3.2	Li Z. y Bradt R.C. [169]
	25-1000°C	4.5	
Ni	25 °C	13.0	Haishui Ren y col. [170]
Ni (99.94%)	20-100°C	13.3	Peter Hidnert [171]
	20-900°C	16.3	
Inconel (Ni _{76.96} Cr _{14.96} Fe _{7.89})	20-100°C	13.3	
	20-900°C	16.3	
	20-1000°C	16.8	
Inconel (Ni _{70.1} Cr _{16.3} Fe _{6.6})	20-100°C	13.6	Peter Hidnert [172]
	20-900°	15.6	
Ti (>99.9%)	25°C	8.36	Peters M. y col. [118]
Ti (97.2%)	25°C	8.5	Peter Hidnert [173]
	20-100°C	8.8	
	20-700°C	10.7	

6.3 Caracterización de uniones metal/metal: Ti/Ti

Para observar el comportamiento del material de aporte MBF-15 sobre el titanio, se analizaron las interfases formadas durante el proceso de soldadura fuerte en las uniones de los sistemas metálicos. Todas las uniones que no involucraron a los materiales cerámicos, se realizaron bajo atmósfera de argón a 1135°C. En esta serie de uniones, todas fueron exitosas. Además, se observa que después del proceso de soldadura fuerte el

titanio presentó un cambio de coloración en su superficie, lo cual indica una leve oxidación superficial, pero este fenómeno no afectó a la interfase de unión de los ensambles.

6.3.1 Análisis de MBF-15 sobre sustrato de titanio

Según los datos del proveedor Metglas®, el aporte MBF-15 puede utilizarse en atmósfera de soldadura fuerte al vacío o con gas inerte, comúnmente es utilizado para unir aceros convencionales, aceros inoxidable y aleaciones níquel-cobalto ofreciendo una alta resistencia a la corrosión. Las líneas solidus y liquidus reportada por el proveedor se encuentran en 965°C y 1103°C, respectivamente. Por consiguiente, la temperatura de unión de soldadura fuerte recomendada para la aleación de aporte MBF-15 es de 1135°C [110], considerando los 50°C por encima del punto de fusión para que se asegure la fusión completa de la lámina de aporte durante el proceso. Es importante agregar que estos datos son acordes con lo reportado por Binesh y Jazayeri [113], quienes obtienen la línea solidus y liquidus a 976°C y 1115°C para la lámina MBF-15 bajo análisis térmico diferencial realizada en atmósfera de argón.

En primer lugar, se realizó un análisis del comportamiento del MBF-15 sobre el sustrato de titanio. En la figura 6.8 se presenta el material de aporte MBF-15 calentado hasta 1135°C por 1 minuto sobre la superficie de titanio. A través de un corte transversal se observa la presencia de grietas a lo largo de la línea de interacción entre MBF-15 y Ti. La microestructura y el envejecimiento térmico (endurecimiento por precipitación) interfieren en la tenacidad a la fractura de las aleaciones de titanio. Las microestructuras gruesas y lamelares tienen una mayor tenacidad a la fractura que las microestructuras finas y equiaxiales. En el caso la microestructura lamelar, las grietas son propensas a propagarse a lo largo de la orientación de las láminas [118]. Según la figura 6.8a, las grietas se propagaron transversalmente en la línea de interacción entre la lámina MBF-15 y la base de titanio. Sin embargo, se atribuye a que la mayoría de las grietas y desprendimientos en dicha zona se originan durante el corte y pulido transversal de la muestra, como resultado del endurecimiento del sustrato de titanio al someterse a alta temperatura que volvió a la pieza susceptible al agrietamiento.

El material de aporte para soldadura fuerte MBF-15 pertenece a la clase de aleaciones de soluciones eutécticas. En dicha clasificación las aleaciones de aporte se producen a partir de metales de transición (Ni, Fe, Co, Cr, etc.) que contienen metaloides (B, Si, P, C, etc.), estos últimos reducen la temperatura de fusión del metal. Los metaloides al ser elementos químicamente activos, reaccionan fuertemente con el oxígeno efectuando el papel de agente reductor, de modo que limpian el óxido superficial formado naturalmente sobre los metales a unir [125], de modo que no hay presencia grandes cantidades de oxígeno en el material de aporte como se observa en la tabla 6.3. El análisis puntual y el mapeo elemental al material de aporte MBF-

15, mostrado en la figura 6.8b y 6.8c respectivamente, muestran una matriz rica en Ni con pequeñas cantidades de Cr y Fe, que envuelven finos precipitados de Cr-Ni (ver, tabla 6.3); sin embargo, se observan remanentes de Ti-Ni-O consecuencia de los desprendimientos en la frontera MBF-15 y Ti que posiblemente fueron arrastrados durante el desbaste y pulido de la muestra. Los aleantes dentro de MBF-15 precipitan en partículas finas dispersas en la matriz de níquel durante el tratamiento térmico. Dado que para esta muestra no hay una presión para mantener juntos a la lámina de aporte y el sustrato metálico, no existe un contacto íntimo que produzca una alta difusión del aporte hacia el metal base.

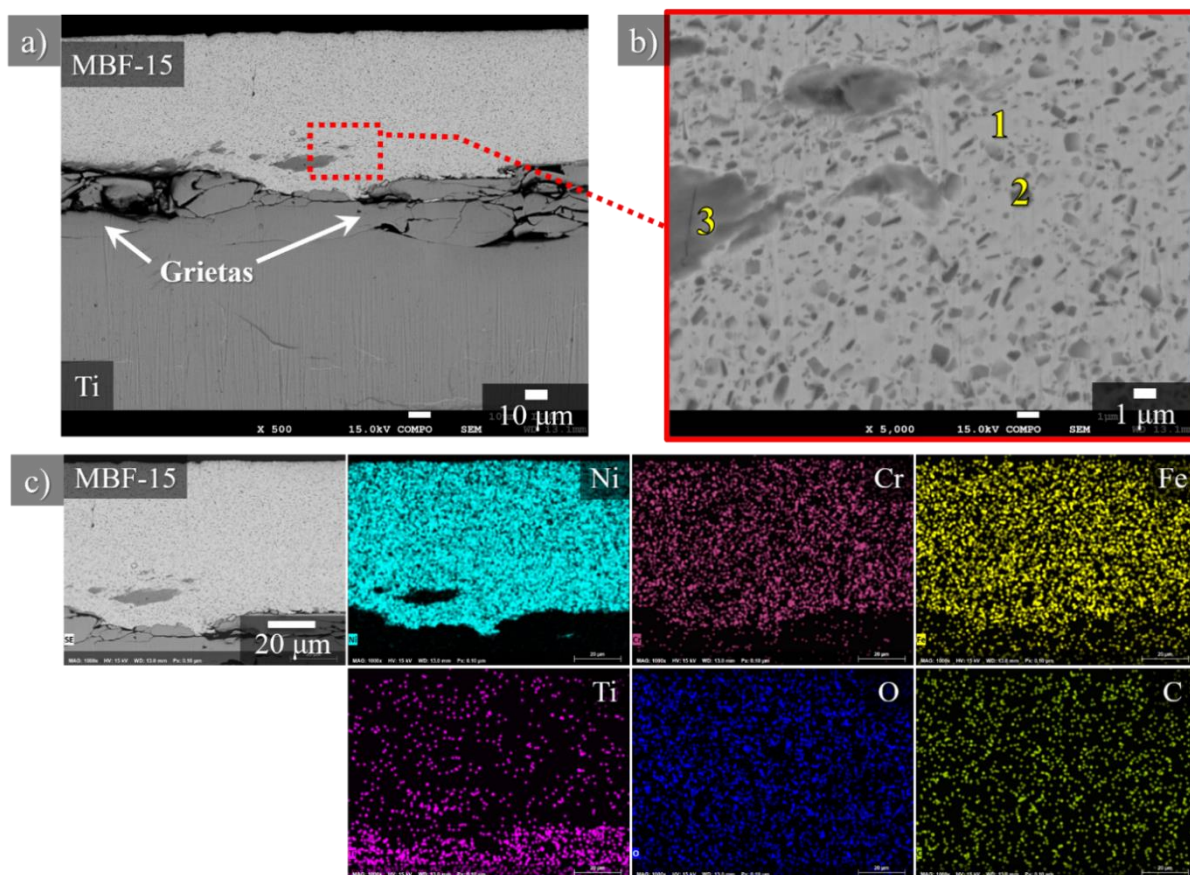


Figura 6.8 Análisis de la muestra MBF-15 sobre sustrato de titanio calentado hasta 1135°C. a) Corte transversal, b) análisis puntual, c) mapeo elemental.

Tabla 6.3 Análisis semicuantitativo de los elementos químicos correspondiente a la figura 6.8.

Punto	Composición química (% at.)					
	Ni	Cr	Fe	C	Ti	O
1	87.15	10.44	2.41	-	-	-
2	29.14	62.36	2.09	3.92	-	2.49
3	29.18	-	-	9.36	55.77	5.69

6.3.2 Interfase de las uniones Ti/Ti

El titanio y sus aleaciones pueden ser unidas por las técnicas de soldadura fuerte alrededor de los 1000°C, pero siempre bajo atmósfera protectora [122]. Las uniones Ti/Ti fueron exitosas a 1 y 10 minutos de tiempo de permanencia a 1135°C, siendo la del tiempo más corto la que presentó un deterioro moderado en la interfase de unión. En primera instancia, dichas uniones se analizaron transversalmente por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos x como se muestran en la figura 6.9. A través del análisis por MEB se observa en las imágenes una línea horizontal que divide en dos secciones a la muestra, esta línea es la interfase de unión formada por la fundición y solidificación del metal de aporte durante el proceso de soldadura fuerte.

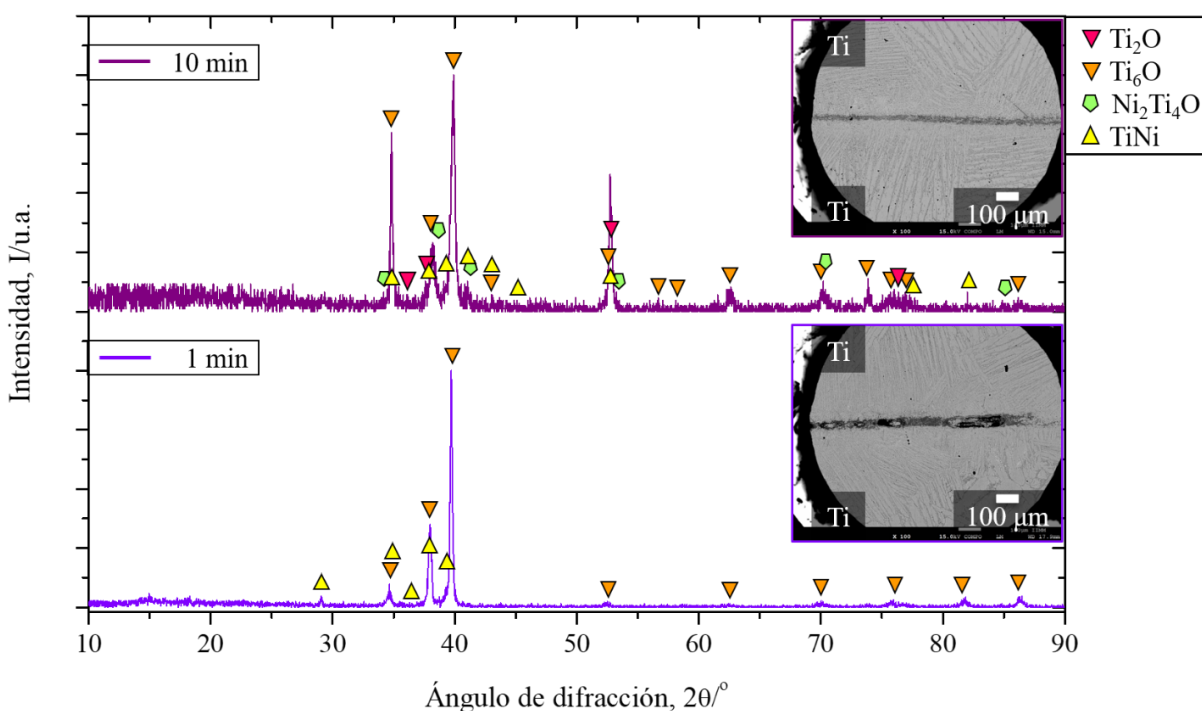


Figura 6.9 Patrón de DRX e imagen transversal por MEB del sistema Ti/MBF-15/Ti unido durante 1 y 10 minutos a 1135°C.

Según el patrón de DRX de la figura 6.9, la unión producida a 1 minuto contiene las fases Ti_6O y $TiNi$, siendo la segunda de menor intensidad. Mientras que, para la unión a 10 minutos se detectan las fases Ti_2O , Ti_6O , Ni_2Ti_4O y $TiNi$. Se infiere que las fases $TiNi$ y Ni_2Ti_4O provienen de la reacción entre el Ni del MBF-15 y el metal base de titanio; mientras que Ti_2O y Ti_6O es resultado de una baja oxidación del titanio durante el proceso de unión a pesar de la atmósfera inerte (Ar) debido a la alta reactividad entre Ti y O. El titanio forma una amplia serie de óxidos (polimorfismo), los óxidos de titanio monocristalinos de mayor tamaño como TiO_2 , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_4O_7 , etc., son los más estudiados [174]. En cambio, las fases expresadas por

Ti_nO_{2n-1} ($n = 2, 3, 4...$) son óxidos poco estudiados, esto debido a su naturaleza inestable durante el crecimiento de cristales individuales, como el caso de Ti_2O [174, 175]. Los elementos Fe y B no son detectados en DRX en este caso debido a que se encuentran en cantidades menores al 7% y 5% en peso respectivamente (ver, figura 6.3), asimismo se encuentran dispersos en la zona de fusión y la zona adyacente al metal base. El boro tiende a difundirse rápidamente en el metal base sólido, por lo cual disminuye la cantidad de boro en la interfase de unión [125]. Además, el titanio el boro es típicamente utilizado como un agente de refinamiento de grano [118].

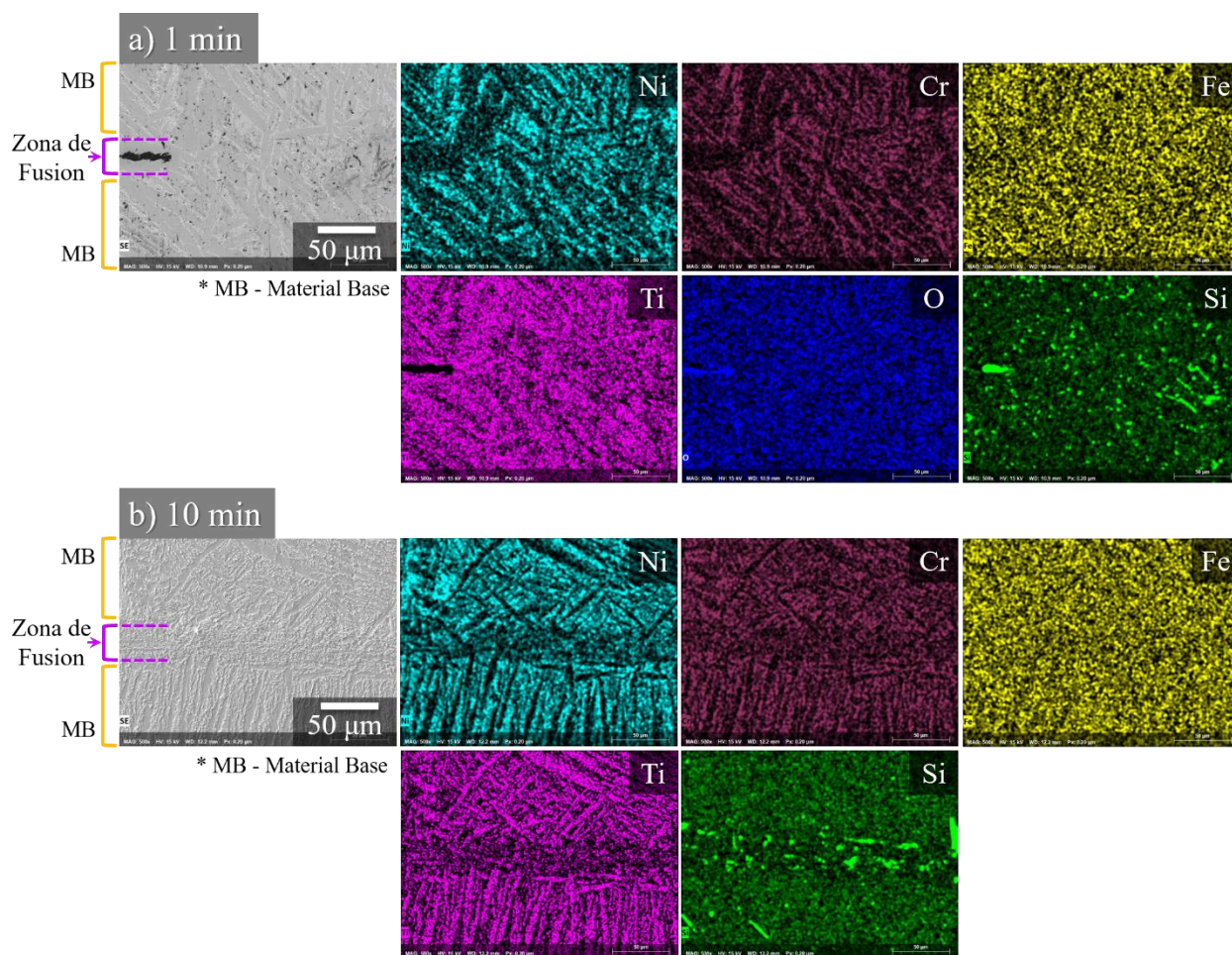


Figura 6.10 Imágenes por mapeo elemental realizado en MEB de las uniones Ti/MBF-15/Ti: a) unión realizada a 1135°C/1 minuto, y b) unión realizada a 1135°C/10 min.

En la figura 6.10 se muestra el análisis por mapeo elemental de las uniones Ti/MBF-15/Ti. En ambos mapeos se observa que se presenta la difusión de Ni y Cr hacia la aleación de titanio. Por otra parte, el Fe no es detectado claramente por el equipo MEB debido a que se encuentra en muy baja cantidad; mientras que, el B no puede analizarse por EDS debido a que se trata de un elemento ligero. El elemento de silicio se encuentra presente en ambas muestras provenientes tanto del material de aporte como del metal base

(ver figuras 6.2 y 6.3). Durante la unión a 1 minuto se presenta silicio en partículas micrométricas dispersas en la interfase de unión como el metal base, sin embargo, a los 10 minutos de unión el silicio tiende a difundir principalmente hacia la interfase de unión. A cortos tiempos de unión, existe deterioro de la interfase justo en la zona de fusión. Debido a no hay agrietamiento en dicha zona, se infiere que los desprendimientos provienen de la formación de intermetálicos frágiles que se desprenden durante la preparación de la muestra. Mientras que a los 10 minutos de unión no existen defectos en la interfase formada, de modo que un mayor tiempo de unión estabiliza los precipitados formados en la interfase adquiriendo una mayor resistencia, que acorde con los resultados de DRX (ver, figura 6.9) son las fases TiNi y $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$. La adición de elementos en la aleación de titanio cambia las propiedades física y mecánicas. Las adiciones de Cr y Fe estabilizan la fase beta, reduciendo la temperatura de transformación de α -Ti a β -Ti. Por lo cual la fase β -Ti se mantiene por debajo del punto de transformación hasta la temperatura ambiente [118]. Sin embargo, si no se limita la adición de los elementos es posible la formación de intermetálicos u otros compuestos que fragilicen al titanio; por ejemplo, en el caso del Cr se propicia la formación de TiCr_2 que reduce significativamente la tenacidad del material [122].

El análisis puntual a las muestras Ti/MBF-15/Ti se presenta en la figura 6.11. En la figura 6.11a se observa claramente el daño superficial anteriormente mencionado en la unión a 1 minuto, según el análisis a los restos que se mantuvieron en la zona de fusión se detecta el Ti y O (ver, figura 6.4a), con lo cual se corrobora que precipitados frágiles ricos en níquel se desprendieron de dicha zona durante el corte y preparación transversal. Así mismo, la zona adyacente a la interfase corresponde al metal base (Ti), con pequeñas cantidades de Ni y Fe provenientes de la difusión del metal de aporte durante el proceso de unión. Algo semejante sucede en la unión a 10 minutos mostrado en la figura 6.11b, los elementos del aporte MBF-15 difundieron hacia el metal base y en la interfase se encuentra los elementos Ti y O (ver, tabla 6.4b). Según los datos recopilados por Okamoto [175], entre 25-33.4 %at. de oxígeno corresponde a la fase Ti_2O , lo que es congruente con los resultados de DRX mostrados en la figura 6.9. Sin embargo, no hay datos específicos sobre la composición de oxígeno para la fase Ti_6O , debido a que se encuentra en una zona de fases muy próximas entre sí. El Ti_6O tiene una estructura de dimensión cero, donde el oxígeno esta unido en una geometría octaédrica a seis átomos de titanio equivalentes a través de un enlace simple [176]. Acerca del ataque químico, en la figura 6.11 se revela la presencia de la microestructura lamelar en el metal base de Ti aún con la difusión de elementos del MBF-15 en ella. El enfriamiento rápido produce una estructura laminar muy fina, mientras que la estructura laminar es gruesa a través de un enfriamiento lento [118], de ahí que el metal base presente una microestructura laminar gruesa. Mientras que, la aleación de aporte líquida solidifica en el centro de la muestra para la formación de la interfase, obteniéndose una microestructura muy fina.

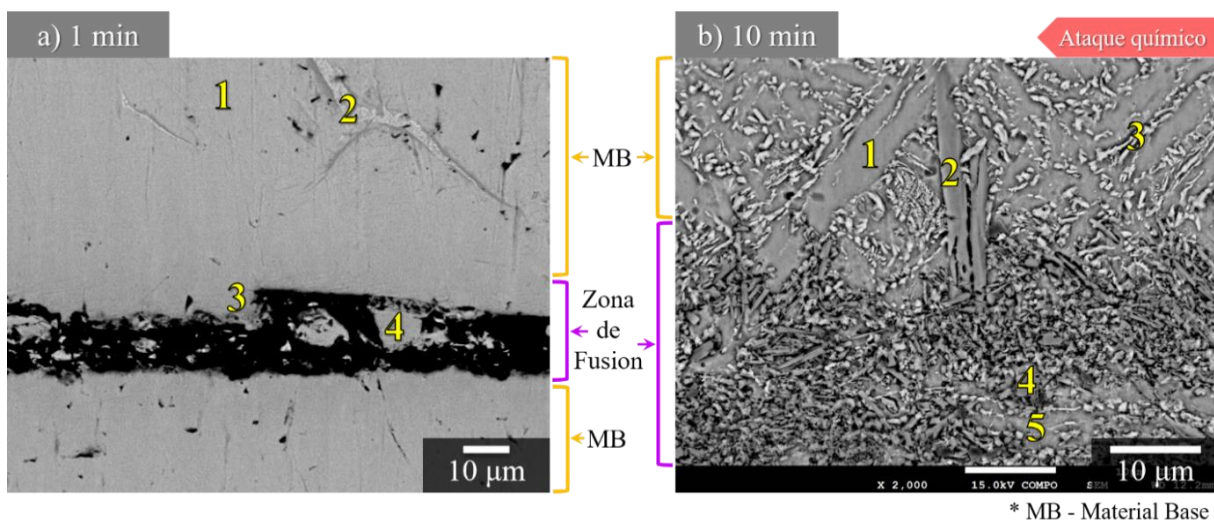


Figura 6.11 Análisis puntual de MEB del ensamble Ti/MBF-15/Ti, a) unión a 1 minuto y, b) unión a 10 minutos.

Tabla 6.4 Tabla de análisis semicuantitativo de los elementos químicos contenidos en Ti/MBF-15/Ti: a) unión a 1 minuto y, b) unión a 10 minutos.

a)	Punto	Composición química (% at.)			
		Ti	O	Ni	Fe
	1	75.29	24.71	-	-
	2	69.04	26.29	3.09	1.58
	3	90.17	9.83	-	-
	4	74.21	24.71	-	-

b)	Punto	Composición química (% at.)					
		Ti	O	Ni	Cr	Fe	Si
	1	77.99	21.29	-	-	-	0.72
	2	65.78	17.46	-	-	-	16.76
	3	52.65	26.68	18.99	3.24	0.67	0.77
	4	78.18	21.82	-	-	-	-
	5	83.41	16.59	-	-	-	-

Según el análisis lineal mostrado en la figura 6.12, se detecta principalmente el titanio y precipitados de silicio. El titanio puede formar soluciones sólidas con la mayoría de los elementos sustitutivos que tiene un factor de tamaño $\pm 20\%$, debido es un metal de transición con una capa incompleta en su estructura electrónica [122]. De manera que los elementos Ni, Cr, Fe y C provenientes del material de aporte se encuentran en solución sólida en las muestras unidas, los primeros 3 como soluciones sólidas sustitucionales mientras que el carbono como solución sólida intersticial. El elemento C es un átomo muy pequeño ($0.91 \text{ \AA}$ o 0.0914 nm), por tanto, tiene un diámetro aparente menor de 0.59 respecto al solvente, titanio ($1.47 \text{ \AA}$ o 0.147 nm), para la formación de una solución sólida intersticial. Como se mencionó anteriormente, el boro

tiende difundir en el material base, pero en este caso su bajo contenido y el alto factor de tamaño $>20\%$ no formaría una solución sólida con el titanio; este último punto también afecta al silicio, por cual es posible detectar grandes precipitados de este elemento en el metal base y la interfase de unión. Comparando el espesor de la interfase de unión a partir de la figura 6.12, a 1 minuto de unión el espesor oscila entre 35-46 μm , pero presenta daño interfacial a lo largo de la zona de fusión; mientras que a 10 minutos es de 30-27 μm sin defectos en la interfase. Por tanto, tiempos cortos de unión los intermetálicos metaestables formados son frágiles lo que termina dañando la interfase, pero una vez se forma la fase TiNi, la interfases tiene un espesor más homogéneo y no se forma ningún defecto (ver, figura 6.9).

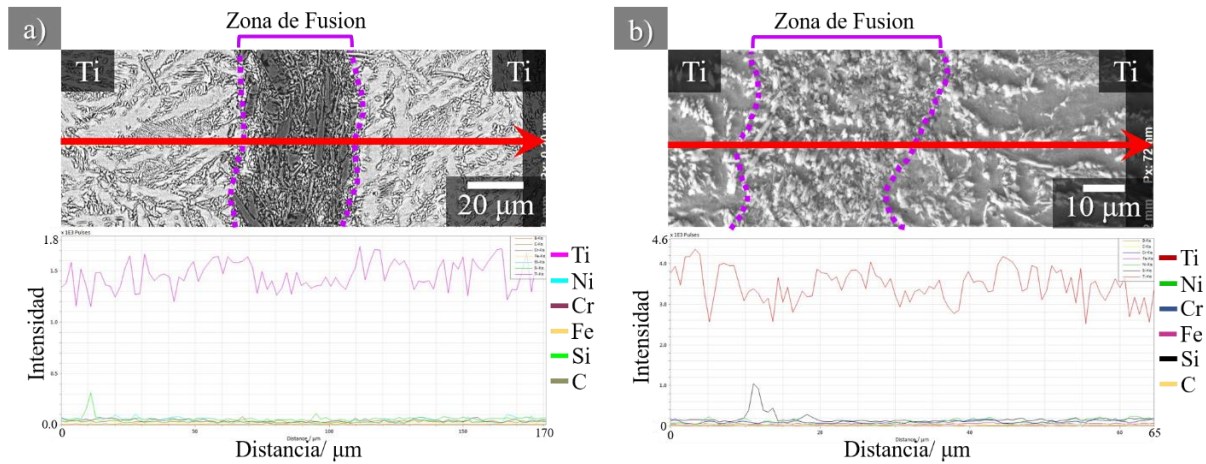


Figura 6.12 Análisis por escaneo lineal de Ti/MBF-15/Ti, a) unión a 1 minuto y, b) unión a 10 minutos.

6.4 Caracterización de uniones disímiles cerámico/metal: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$

Las uniones de los sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15}/\text{Ti}$ se realizaron en atmósfera inerte de argón y vacío. En la siguiente parte de la investigación se comparará principalmente el efecto del tiempo y la atmósfera en la formación de la interfase de unión.

6.4.1 Uniones fallidas a 900°C

En la figura 6.13 se muestra los resultados de DRX sobre el sistema no unido $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15}/\text{Ti}$ en atmósfera de vacío, donde se analizaron tanto las superficies que estuvieron en contacto con el aporte MBF-15 como los materiales base de Al_2O_3 y Ti. Estas uniones se desarrollaron por debajo de la línea solidus del aporte MBF-15 (965°C). A esta temperatura el material de aporte no se funde por lo que no se logra la unión por soldadura fuerte, pero existe difusión en estado sólido. En primer lugar, resulta evidente que el material de aporte interactúa en mayor medida con el titanio debido a sus naturalezas metálicas, de ahí que la lámina queda adherida a la superficie del metal base de titanio y solo queda una traza sobre la superficie de alúmina (ver, figura 6.13). Se debe agregar que en la base de Al_2O_3 y Ti se detecta nitruro de boro proveniente del soporte del portamuestras en el sistema de unión, el cual fue protegido con dicho material, pero que no afectó a la interfase de unión como queda claro en la figura 6.13.

Según los resultados sobre la alúmina de la figura 6.13a, la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se detecta principalmente en ambos difractogramas; además en el caso de la superficie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MBF}$ se encuentra la fase no estequiométrica $\text{NiTi}_{0.885}$ correspondiente a los residuos dejados por la baja adherencia del MBF-15 sobre el sustrato cerámico. Por otro lado, en la figura 6.13b se analiza el titanio. En la base Ti se presentan las fases $\alpha\text{-Ti}$ (hexagonal), TiO_2 (rutilo) y Ti_6O . Durante el enfriamiento hasta la temperatura ambiente, la estructura cúbica centrada en el cuerpo ($\beta\text{-Ti}$) retorna a estructura hexagonal compacta ($\alpha\text{-Ti}$) [118], por tanto, el material base de titanio completa la transformación hacia la fase $\alpha\text{-Ti}$ gracias a un buen control de la velocidad de enfriamiento. Así mismo, debido a la afinidad del titanio por el oxígeno a alta temperatura se forma la capa de óxido protectora densa y delgada de TiO_2 [118, 121], además de la formación de la fase inestable de Ti_6O [175], tal como fueron fases detectadas en la figura 6.9 para uniones Ti/Ti. Mientras tanto en la superficie Ti-MBF se detectan las fases Ni, TiNi , TiNi_2 , $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ y CrNi_3 . Estos compuestos intermetálicos se forman por la difusión en estado sólido entre el titanio y los elementos que componen al MBF-15. La energía de activación de la difusión de níquel es relativamente pequeña, por lo cual el níquel se difunde rápidamente en $\alpha\text{-Ti}$ [177], lo cual daría lugar a la formación de los diferentes intermetálicos como los detectados por DRX. Ti_2Ni , TiNi y TiNi_3 son los tres compuestos intermetálicos estables que se pueden producir en el sistema binario Ti-Ni; además pueden formarse los compuestos intermetálicos

metaestables de Ti_3Ni_4 y Ti_2Ni_3 [178]. Probablemente, la cantidad de los intermetálicos estables formados por debajo del punto de fusión en las uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ es baja, además de poseer una baja resistencia. Cuando se trata de difusión en estado sólido, lo más recomendado son tiempos prolongados de unión que van desde los 30 minutos hasta varias horas de duración, precisamente para permitir que los elementos difundan formando una interfase estable y lo suficientemente resistente para mantener la unión. En este caso el tiempo y temperatura no fueron idóneos para lograr la unión disímil, pero resulta significativo lograr analizar los intermetálicos que se forman en etapas tempranas del proceso de unión.

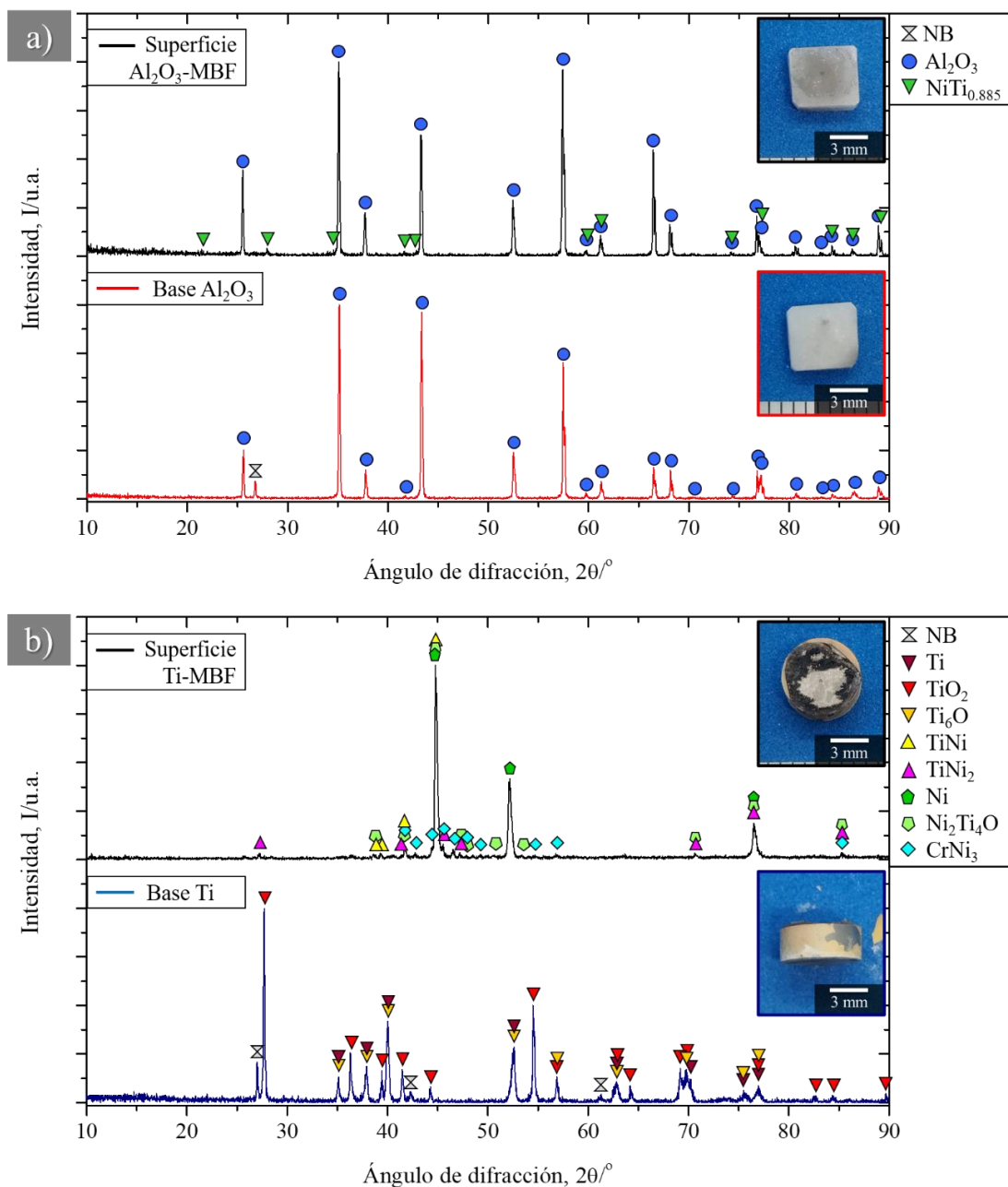


Figura 6.13 Patrón de DRX fotografía de las piezas del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15/Ti}$ procesados a 900°C .

6.4.2 Análisis por DRX a las uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$

Se realizó el estudio por difracción de rayos X (DRX) de las uniones exitosas del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15/Ti}$ tanto en atmósfera de argón como de vacío (ver, tabla 6.1). En general, las superficies analizadas fueron las áreas del corte transversal de la unión cerámico-metal, en las que se incluyen la zona afectada por la difusión y la interfase de unión formada (zona de fusión), siendo estas últimas regiones muy pequeñas en comparación de los materiales base. De ahí que en los resultados de DRX muestran principalmente altas intensidades que describen la presencia de las fases de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Ti}$.

Para empezar, en la figura 6.14 se presentan los difractogramas correspondientes a las uniones realizadas en atmósfera protectora de argón. En el caso de la unión $1135^\circ\text{C}/1$ min se analizaron las superficies de los materiales base que estuvieron en contacto con el metal de aporte MBF-15: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MBF}$ y Ti-MBF . Dichas superficies se lograron separar ejerciendo presión sobre la unión, por lo tanto, posiblemente la interfase formada contiene intermetálicos frágiles. En el caso de la superficie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MBF}$ (ver, figura 6.14), se observa el sustrato de alúmina y trozos de metal adheridos a ella. En el sistema binario Ti-Ni la formación de diferentes compuestos intermetálicos se fundamenta en la transformación difusional. Tal es el caso de la fase metaestable Ti_3Ni_4 que se estabiliza hasta alcanzar la fase estable de TiNi_3 por medio de la transformación difusional $\text{Ti}_3\text{Ni}_4 \rightarrow \text{Ti}_2\text{Ni}_3 \rightarrow \text{TiNi}_3$ [178]. En consecuencia, al detectar la fase metaestable Ti_3Ni_4 por DRX queda claro que aún no se alcanza la formación de fases estables sobre la superficie de alúmina en la unión a $1135^\circ\text{C}/1$ minuto bajo atmósfera de argón. La figura 6.15 corresponde a la superficie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MBF}$ donde se analizan los elementos que intervienen para la formación de la interfase de unión. En general, se observan dos zonas de estudio: centro y orilla. En la zona central $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MBF}$ se observa el material base de alúmina y sobre ella parte de los restos de la lámina de aporte MBF-15 (ver, figura 6.15a). Según la figura 6.15b, se comprueba que se trata del sustrato de Al_2O_3 , pero sobre ella se encuentran adheridos principalmente precipitados de titanio y silicio, además hay Ni, Cr y Fe disperso sobre el sustrato; mientras que, inesperadamente sobre la superficie de la lámina de aporte se encuentra principalmente el elemento de carbono, y en muy bajo contenido detectado de los elementos Ni, Cr y Fe que conformaron la lámina de aporte original. Conforme a los resultados sobre los materiales base presentados en la figura 6.1 y 6.3, el carbono detectado sobre el material de aporte fundido proviene principalmente del titanio base. El carbono al ser un átomo muy pequeño, puede moverse fácilmente por difusión intersticial desde la red de titanio hacia el MBF-15 desde que comienza el calentamiento del ensamble; entonces cuando la lámina se funde completamente, el carbono se establece en la frontera sólido-líquido formando una capa muy delgada como es contemplada en la figura 6.15b. Cuando la unión se analiza a través de un corte transversal cerámico/interfase/metal esta capa rica en carbono no se encuentra (ver, capítulo 6.3.3). De donde se infiere que, la capa de carbono submicrométrica se trata de frente de difusión formada en tiempos muy cortos; en

consecuencia, al incrementar el tiempo de unión esta capa desaparecería ya que el carbono completaría el proceso de difusión intersticial entre la zona de fusión del MBF-15 y el titanio base. Cabe resaltar que ningún elemento del MBF-15 en la zona central del ensamble se oxidó durante el proceso de unión en vacío. En definitiva, considerando los resultados de DRX de la figura 6.14, es factible la formación de Ni_4Ti_3 sobre la superficie de Al_2O_3 , y no se detectan Si, Cr, Fe y C por que se encuentran en baja cantidad y muy dispersos en el sustrato. Con respecto a la figura 6.15c se examina una de orilla de la superficie de la alúmina donde se observa nuevamente el sustrato de alúmina, restos del material de aporte con un recubrimiento importante de carbono y, precipitados de silicio y titanio. Por consiguiente, existe una alta afinidad de silicio y titanio sobre la superficie de Al_2O_3 . Como ya ha sido reportado (ver, tabla 3.3) los elementos activos que conforman el material de aporte mejoran el mojado, por tanto, los elementos de Ti y Si son elementos activos que logran formar el enlace químico con Al_2O_3 debido a que su afinidad con el oxígeno [9, 91, 93].

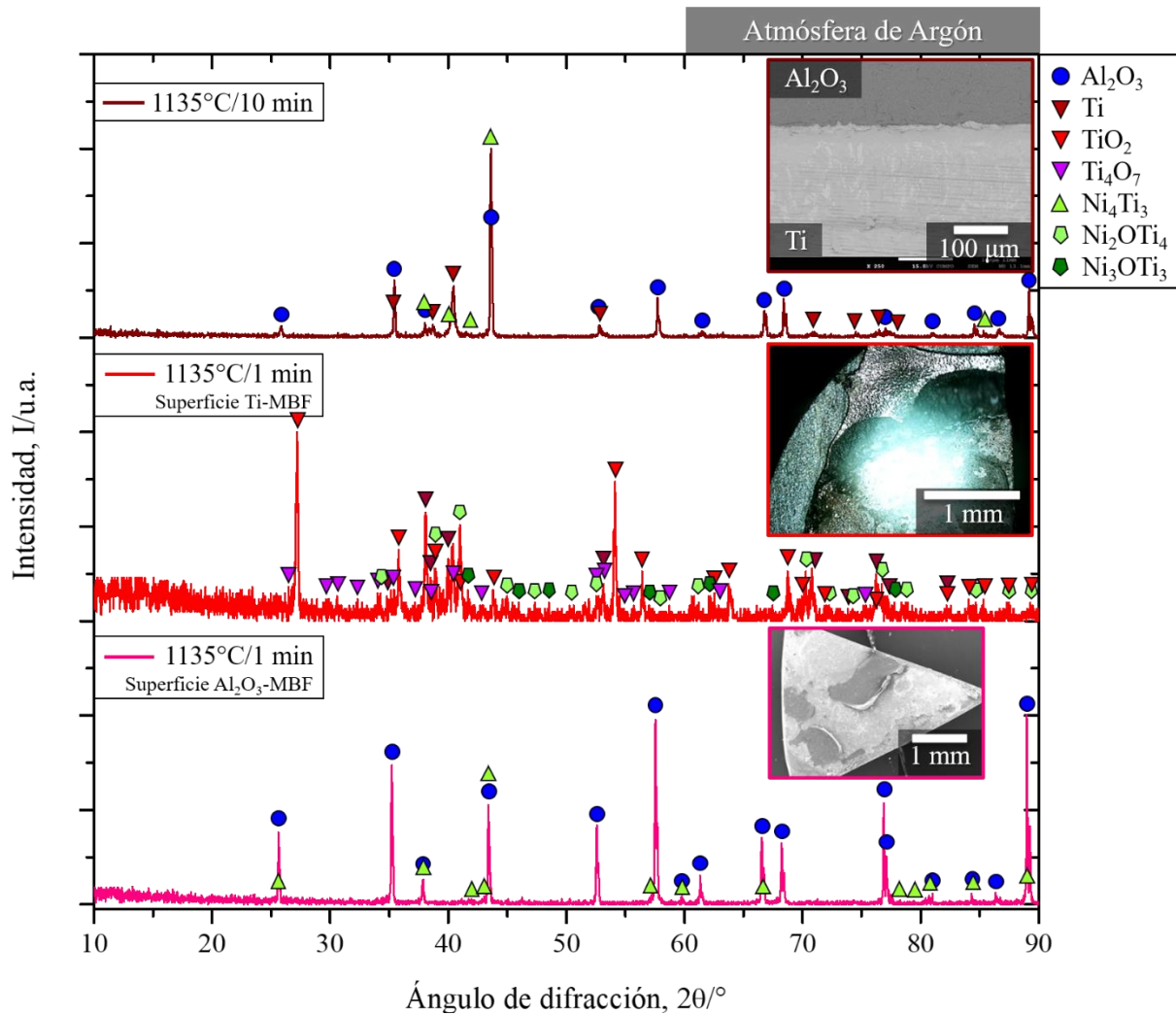


Figura 6.14 Patrón de DRX e imágenes del corte transversal por MEB y análisis de las superficies metal y cerámico del sistema Al_2O_3 /MBF-15/Ti unido en atmósfera de argón durante 1 y 10 minutos a 1135°C.

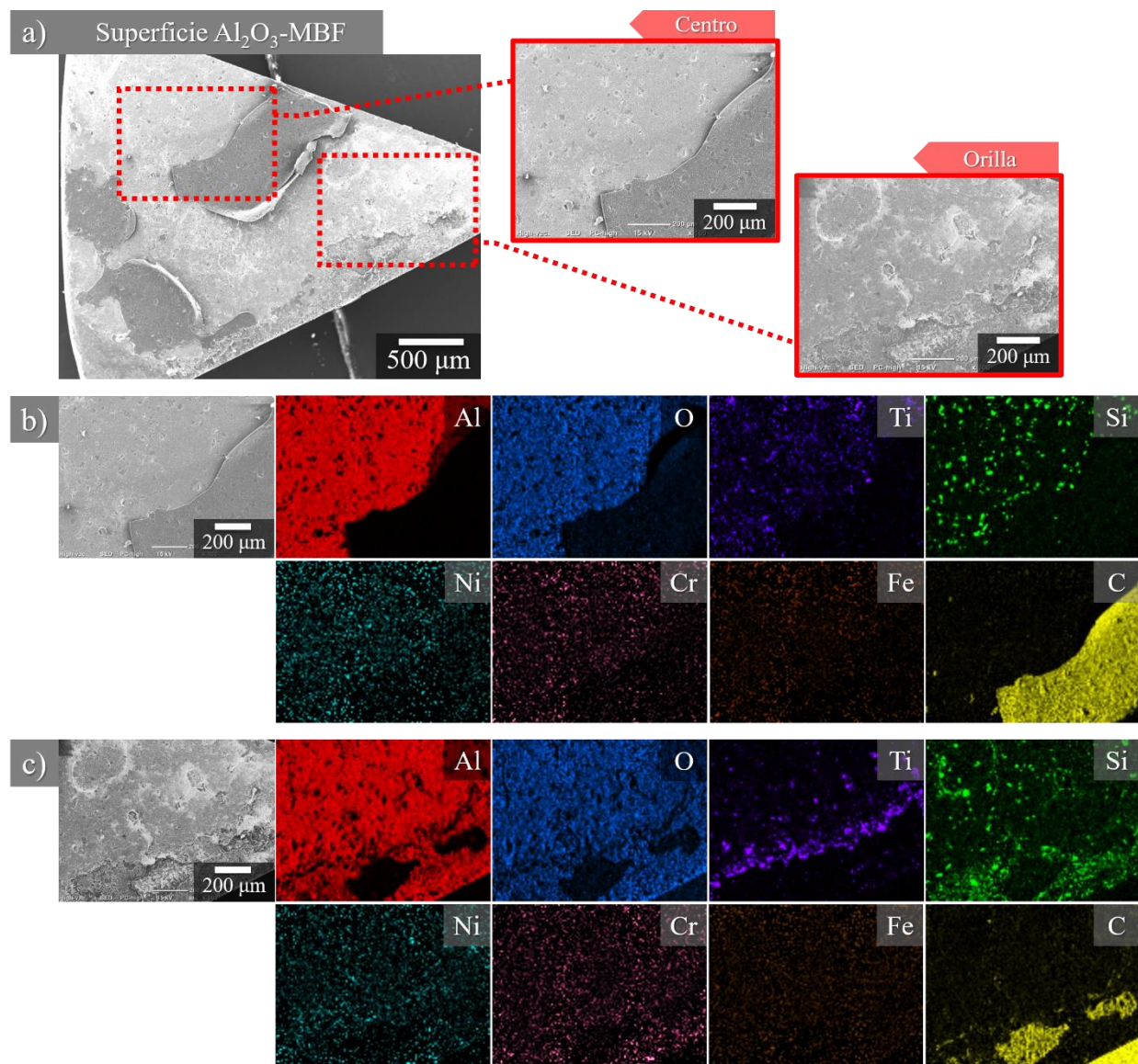


Figura 6.15 Imágenes de MEB de la superficie de alúmina después del proceso de unión a 1135°C/ 1 minuto. a) Imagen general y, mapeo elemental en la zona: b) centro y c) orilla.

Ahora bien, según los resultados del difractograma sobre la superficie Ti-MBF de la unión 1135°C/1 minuto de la figura 6.14, se encuentran las fases metaestables afectadas por el oxígeno: Ni_2OTi_4 y Ni_3OTi_3 . Ha sido reportada que la unión de titanio a Al_2O_3 se logra mediante la formación de la fase interfacial NiTiO [8]. En los resultados obtenidos por Zhang y col. [179] fue posible la formación de Ni_2OTi_4 en uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ empleando aporte $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$, dicha fase se encuentra adyacente a la superficie del cerámico. Así mismo, se detectan las fases $\alpha\text{-Ti}$, TiO_2 y Ti_4O_7 provenientes del titanio del material base. Como se mencionó anteriormente, la reactividad entre titanio y oxígeno es alta, formando una gran cantidad de fases estables y metaestables de Ti-O. Las fases TiO_2 y Ti_4O_7 son estables, alcanzando una composición de 66.5-66.7 %at. y 63.64 %at. de oxígeno, respectivamente [175]. Al examinar las imágenes de microscopía óptica

y MEB de la superficie Ti-MBF en la figura 6.16 hay dos zonas de interés: centro y orilla. El análisis por mapeo elemental de la figura 6.16b muestra la zona del centro donde la lámina de aporte se encontraba en contacto directo con el material base de alúmina durante el proceso de unión; en general se observa que la adhesión de elementos sobre el titanio es heterogénea. Hay algunos restos del cerámico Al_2O_3 sobre dicha superficie, pero existe una pequeña difusión de aluminio desde Al_2O_3 hacia la superficie metálica; este proceso de difusión aún se encuentra en una etapa temprana debido al corto tiempo de unión por lo que se trataría de una capa submicrométrica de aluminio sobre el titanio, lo que coincidiría con los resultados de DRX que no detectan algún intermetálico de aluminio. Del mismo modo, también se forma una capa submicrométrica de carbono como sucedió sobre la superficie del Al_2O_3 -MBF mostrado en la figura 6.15b; de modo que, en realidad el carbono se está alineando por difusión sobre la lámina de aporte formando dicha capa. Por otro lado, el silicio proveniente del titanio base precipitó homogéneamente sobre ella misma y difundió hacia la lámina de aporte distribuyéndose uniformemente, de modo que precipitados de silicio participan en la formación de la interfase de unión. Simultáneamente, los elementos de níquel, cromo y hierro procedentes de la lámina MBF-15 difunden hacia el titanio base, ya que al tratarse de elementos metálicos son más afines a formar enlaces entre sí. Finalmente, hay que mencionar que tanto para la zona de centro de la figura 6.16b se observa la oxidación superficial de la lámina MBF-15 a través de la distribución del oxígeno en el mapeo elemental; en general coincide con lo revelado por DRX de la figura 6.14.

En la figura 6.16c se encuentra la zona de orilla de la superficie Ti-MBF para la unión realizada a $1135^\circ\text{C}/1$ minuto. En primer lugar, queda claro que una parte de la lámina de aporte MBF-15 quedó expuesta a la atmósfera de argón durante el proceso de unión, la superficie lisa que originalmente tenía la lámina cambia a una superficie rugosa después del calentamiento a 1135°C , esto indicaría directamente el cambio de estructura amorfa a estructura cristalina; lo cual estaría comprobado por el patrón de DRX ya que se obtienen planos cristalinos definidos (ver, figura 6.14). Además, en el borde de lo que originalmente era el ensamble sándwich hay rastros del derretimiento de la lámina MBF-15. De modo que, aunque se alcanzó el punto de fusión de la lámina de aporte, se necesita más tiempo de unión a alta temperatura para que toda la lámina se funda homogéneamente y se facilite la unión por soldadura fuerte. Ahora bien, debido a que en la zona de orilla no hay contacto directo entre el titanio base y la lámina MBF-15, tanto los elementos níquel, cromo y hierro contenidos en la lámina como el titanio que conforma el metal base no difunden entre sí. Mientras que el silicio y carbono si se observan distribuidas en bajas cantidades sobre la superficie tanto del metal base como de la lámina, ya que estos elementos se encuentran en ambos previo al proceso de unión (ver, figuras 6.1 y 6.3), por consiguiente, solo sucede una redistribución de estos sobre la zona de interacción entre cerámico/interfase/metal. Nuevamente, ocurre la presencia de aluminio sobre el titanio

(ver, figura 6.15) posiblemente por parte de la disolución y difusión del Al_2O_3 base. Además, cabe señalar que en la zona de orilla se presenta oxidación superficial tanto en la lámina como en la superficie del sustrato metálico concordando con los óxidos revelados por DRX (ver, figura 6.14).

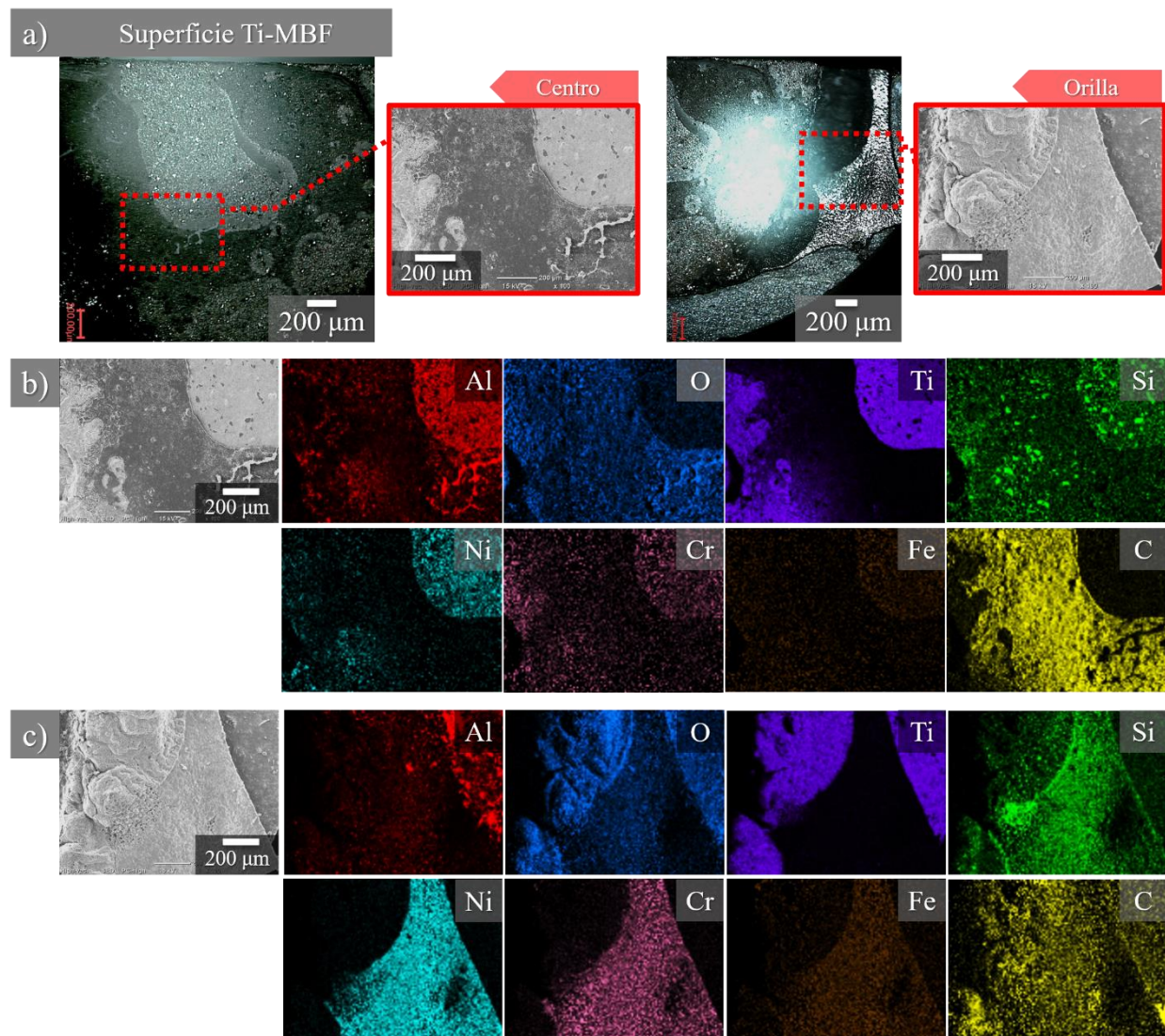


Figura 6.16 Imágenes de microscopía óptica y MEB de la superficie de titanio después del proceso de unión a 1135°C/ 1 minuto. a) Imágenes generales y, mapeo elemental en la zona: b) centro y c) orilla.

En la figura 6.17 se estudian los resultados de DRX para un tiempo de unión más prolongado en atmósfera de argón, 1135°C/10 minutos; en este difractograma se revela la presencia de las fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Ti}$, que corresponden a los materiales base, y la fase Ni_4Ti_3 . El cerámico base de Al_2O_3 , no sufre cambios durante el proceso de unión debido a su estabilidad química. Con respecto al volumen general del titanio base, a 10 minutos de unión no se detecta ninguna fase de óxido de titanio en el corte transversal del ensamble, solamente se encuentra la fase estable $\alpha\text{-Ti}$ que describe la estructura cristalina hexagonal del titanio. Por

tanto, esta falta de oxidación se atribuye a que, por encima de los 925°C, el titanio puede disolver el oxígeno tan rápido como se forma óxido superficial; siempre y cuando el proceso de soldadura fuerte de titanio se realice en tiempos cortos y bajo una atmósfera protectora [8]. Por otra parte, el intermetálico metaestable Ni_4Ti_3 es el producto principal formado entre la interfase de unión y la zona a afectada por la difusión. Debido a que este análisis es a través del corte transversal del ensamble completo solo se detectan las fases que se encuentran en mayor proporción, por lo tanto, es posible que existan otros intermetálicos de Ti-Ni-O como los que fueron encontrados en el análisis superficial de los materiales base para la unión a 1 minuto (ver, figuras 6.15 y 6.16). El análisis microestructural del corte transversal de las uniones producidas bajo atmósfera de argón se describe más adelante en los capítulos 6.3.3 y 6.3.4.

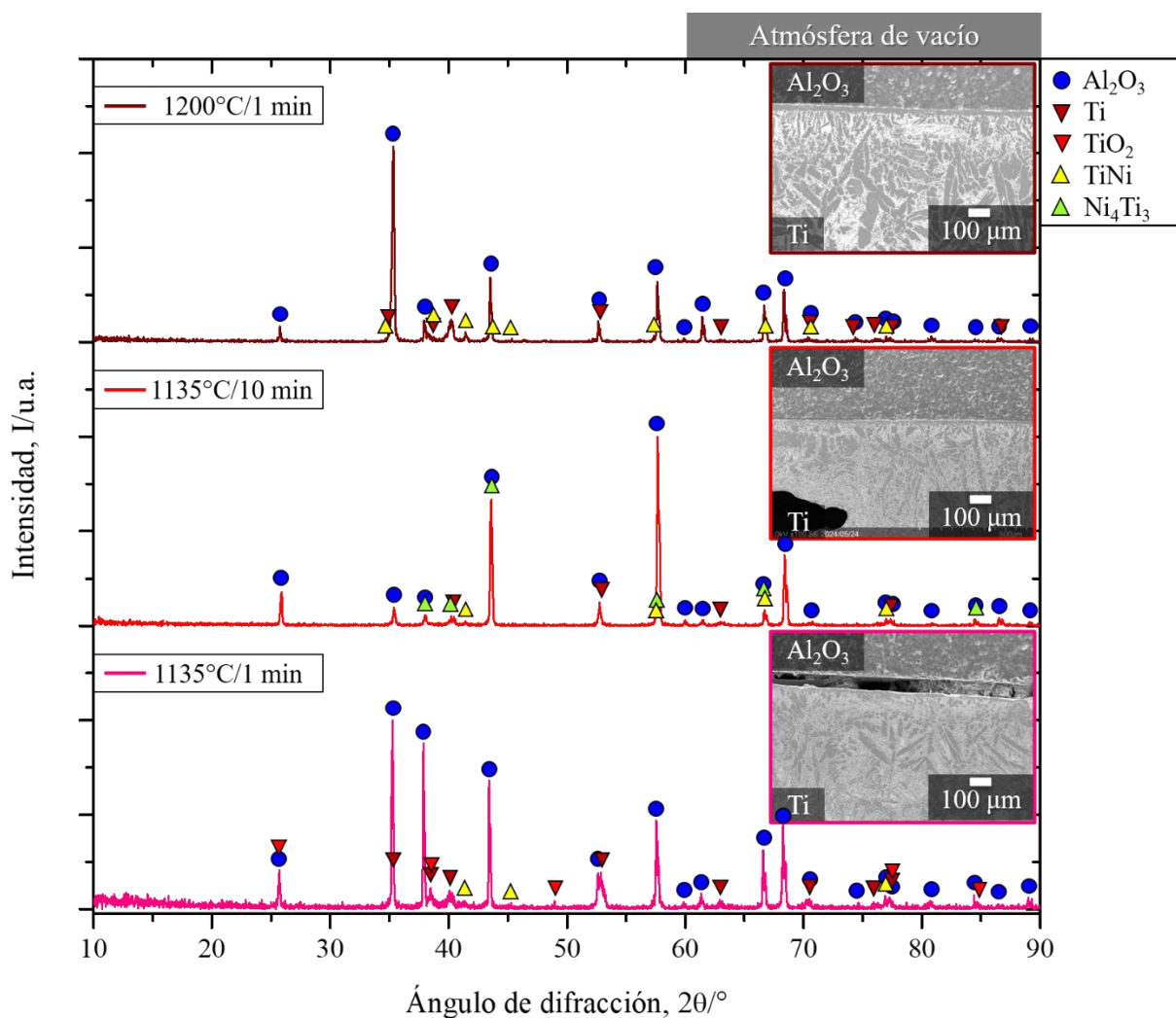


Figura 6.17 Patrón de DRX e imágenes del corte transversal por MEB del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15/Ti}$ unido en vacío durante 1 y 10 minutos a 1135°C y 1200°C.

En relación con las uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ en atmósfera de vacío, en la figura 6.17 se muestran los patrones de difracción y las imágenes de MEB realizados bajo diferentes temperaturas y tiempos. En todas estas uniones

se detectan principalmente las fases α -Al₂O₃ y α -Ti que, como fue mencionado anteriormente, los picos tienen una alta intensidad debido a se tratan de los materiales base. Mientras tanto, las fases formadas en la zona de fusión (interfase) y zona afectada por la difusión se le atribuyen los picos de baja intensidad. Para el sistema unido a 1135°C/ 1 minuto se detectan con baja intensidad las fases TiNi y TiO₂, este último indica que el oxígeno no tuvo el tiempo suficiente para difundir en la matriz de titanio formando el óxido [8]; por tanto, la formación de este óxido en la interfase da lugar al deterioro elevado de la interfase de unión (ver, figura 6.6). Mientras tanto a 1135°C/ 10 minutos se revelan la fase estable TiNi y la fase inestable Ni₄Ti₃; así mismo en la unión a 1200°C/ 1 minuto se detecta con baja intensidad la fase TiNi. El compuesto intermetálico TiNi tiene una red B2, esto quiere decir que tiene una estructura en un estado perfectamente ordenado [177]. Por esto, la fase estable de TiNi es la más importante en el sistema binario Ti-Ni [178]. Como resultado, en todas las uniones Al₂O₃/Ti en vacío se forma con éxito la fase estable TiNi. No obstante, como en el caso de la unión en argón a 1135°C/1 minuto, podría haber otras fases en baja proporción que por el análisis transversal por DRX no logran revelarse. En particular, se han realizado varios estudios de níquel líquido sobre Al₂O₃, donde a altas concentraciones es posible la formación de intermetálicos Ni-Al como Ni₃Al y NiAl [99]. Así, por ejemplo, podría encontrarse la fase AlNi₂Ti que se forma en soldadura fuerte a alta temperatura 1320°C y 45 minutos de unión de Al₂O₃ [179]. En los capítulos 6.3.3 y 6.3.4, se complementa a través del estudio microestructural los resultados de las uniones en atmósfera de vacío.

6.4.3 Interfases de las uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15}/\text{Ti}$ formadas durante 1 minuto

Las uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ producidas por soldadura fuerte durante 1 minuto de tiempo de permanencia a 1135°C y 1200°C lograron unirse tanto en atmosfera de argón como de vacío; sin embargo, se obtuvieron diferentes deterioros en la interfase de unión (ver, tabla 6.1).

En primer lugar, se comparan directamente las microestructuras a través del corte transversal de las uniones en argón y vacío realizadas a 1135°C por 1 minuto (ver, la figura 6.18). En las figuras 6.18a y 6.18c se encuentra la unión $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ producida en argón, en ellas se observa que las superficies del titanio y la alúmina del ensamble producido en argón se encuentran consistentemente unidos. No obstante, hay una grieta que recorre transversalmente la frontera entre el metal base de Ti y la zona de fusión. Además, a través del mapeo elemental de la figura 6.18c se observa que el níquel y cromo se difunden en la zona de fusión y el metal base de titanio. El níquel y cromo cumple el papel de elementos activos del metal de aporte MBF-15. Cuando en la soldadura fuerte se producen uniones exitosas, se observa que el elemento activo del material de aporte se concentra hacia la superficie del material cerámico, impartiendo características metálicas a dicha región [8].

Así mismo, el aluminio y oxígeno que conforman al cerámico base (Al_2O_3) se mantienen estables, solamente existe una pequeña difusión de aluminio entre la frontera de la zona de fusión y la zona afectada por la difusión (ver, figura 6.18c). Igualmente, no existe difusión de titanio hacia la parte cerámica. Con respecto al ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ producida en vacío a $1135^\circ\text{C}/1$ minuto, queda claro que presenta una descohesión importante que separa las superficies del cerámico y metal observado en la figura 6.19b; este daño es causado durante el montaje de las muestras en resina epóxica. Para las muestras unidas en atmósfera de argón se utilizó una resina acrílica que se endurece en 5-8 minutos a temperatura ambiente, la resina espesa rápidamente por lo que la contracción es escasa y se obtiene una buena retención del material. De modo que el proceso de montaje en resina acrílica resulta beneficioso para las uniones cerámico-metal. Por otra parte, los ensambles unidos en atmósfera de vacío se montaron con resina epóxica. En particular, el flujo de la resina epóxica es capaz de llenar superficies porosas o con grietas, además que el curado prolongado de 8 horas o más logra una fuerte adhesión de la muestra. En consecuencia, ante los defectos volumétricos severos que se presentan en el ensamble producido en atmósfera de vacío, la resina logra infiltrarse separando las superficies de los materiales base lo que daría lugar a la descohesión (ver, figura 6.19b); esto se comprueba con los elementos detectados a través del mapeo elemental de la figura 6.19d donde el C y O son los elementos principales que componen a la resina epóxica.

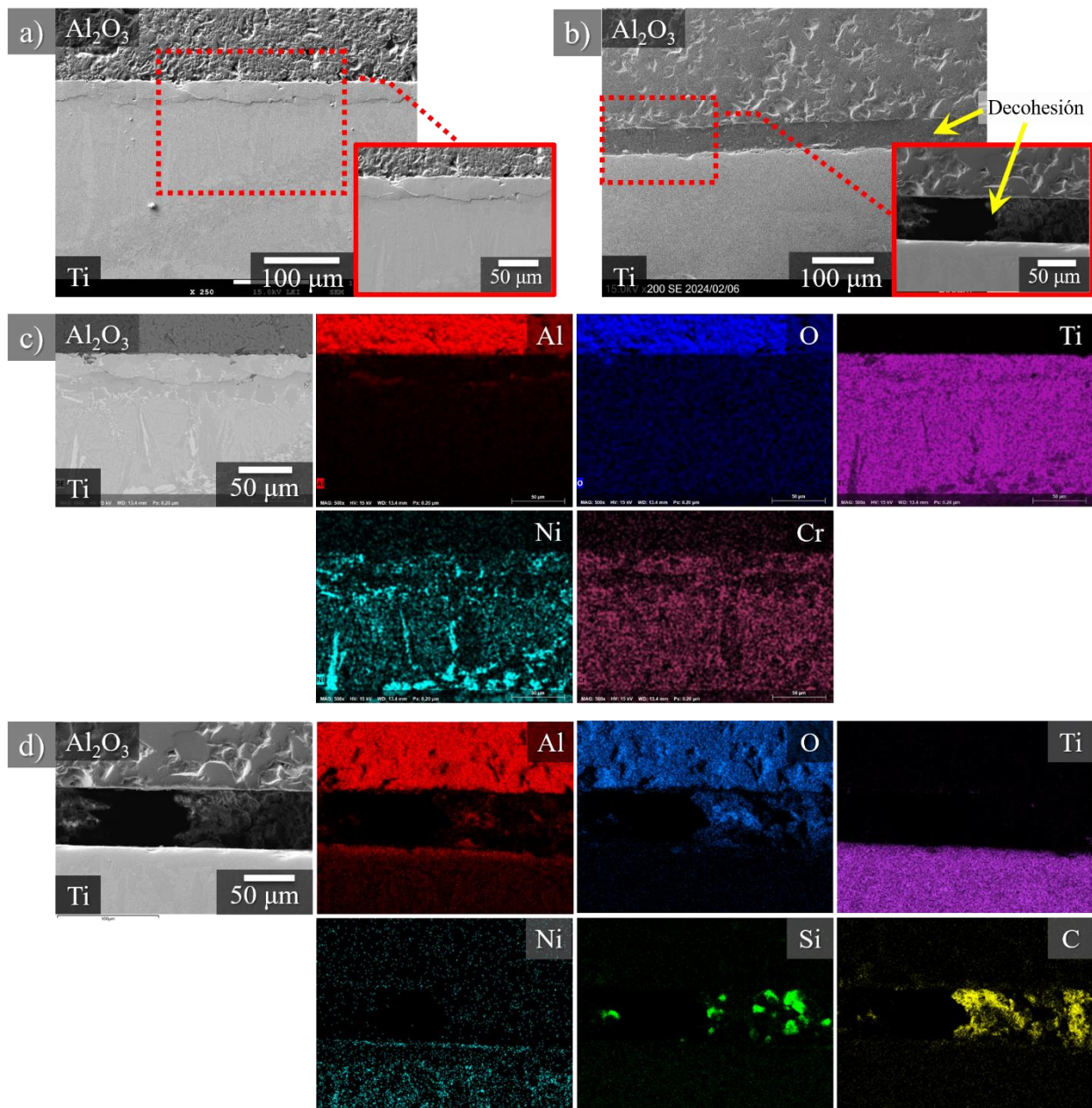


Figura 6.18 Imágenes de MEB de las uniones Al_2O_3 /MBF-15/Ti realizadas a $1135^\circ\text{C}/1$ minuto. Unión en: a) atmósfera de argón y, b) vacío. Mapeo elemental realizada en: c) argón y d) vacío.

Con el propósito de reafirmar lo observado en el mapeo elemental anterior, se realizó un análisis EMPA a la unión Al_2O_3 /Ti unido en atmósfera de argón por 1 minuto como se muestra en la figura 6.19 y la tabla 6.5; a través de la figura 6.19 se señalan claramente las diferentes regiones formadas en el ensamble. En primer lugar, correlacionando los datos de la tabla 6.5, se confirma que el punto 1 se trata de la alúmina del material base sin contaminaciones ni presencia de difusión de material metálico, reafirmando la estabilidad química de los cerámicos en uniones a alta temperatura. Enseguida, la región denominada como zona de fusión esencialmente se forma cuando el material de aporte MBF-15, de $38\ \mu\text{m}$ de espesor, que se funde a

1103°C durante el proceso de unión. La zona de fusión es lo que en uniones disímiles se conoce como interfase de unión, se trata de una región tridimensional en la que tiene lugar la transición de una fase en otra, es decir la región de transición donde el metal de aporte y los materiales base interactúan [80]. Los puntos 2 y 3 describen las dos fases principales que se forman en la zona de fusión. En el punto 2 se detecta la formación de un posible intermetálico Ti-O-Ni, además la fase contiene una baja cantidad de cromo, aluminio y hierro en solución sólida. Mientras que el punto 3 se trata principalmente de Ti-O con remanentes de aluminio y cromo. Enseguida, en el límite inferior de la zona de fusión existe una grieta transversal acompañada de algunos pequeños desprendimientos de material; así mismo en la frontera entre el cerámico Al_2O_3 base y la zona de fusión, se hallan microgrietas, desprendimientos y poros. Todo esto significa que en la zona de fusión se forman precipitados frágiles y, durante el enfriamiento tienen diferencias importantes en la contracción lo que da lugar al agrietamiento. Finalmente, en la zona afectada por la difusión describe al titanio base que se ve afectada por la difusión de los elementos del aporte MBF-15. El punto 4 muestra la presencia de Ti-O con remanentes de aluminio, níquel, cromo y silicio, simultáneamente los puntos 5 y 6 tienen Ti-O-Ni con muy bajo contenido en ellas de cromo, silicio y hierro. Según la información a las fases detectadas por DRX para la unión 1135°C/ 1 minuto de la figura 6.14, los puntos 2, 5 y 6 concordarían con las fases detectadas de Ni_4Ti_3 , Ni_2OTi_4 y Ni_3OTi_3 ; en cuanto a los puntos 3 y 4 serían las fases TiO_2 y Ti_2O_7 . La baja cantidad de cromo, hierro, silicio y aluminio como precipitados impiden que sean detectados en los difractogramas de DRX, pero por MEB se comprueba que aún se encuentran participando en la formación de la interfase de unión. Hay que mencionar, además que la presencia de una gran cantidad de segregados tanto en la zona de fusión como la zona afectada por la difusión se debe a que aún no se equilibran todas las concentraciones elementales en la unión [125].

Ahora bien, acorde con las imágenes de MEB de figura 6.20 y el mapeo elemental de la figura 6.21, que pertenecen a la unión en argón a 1135°C/ 1 minuto, se observa en mejor perspectiva que la zona afectada por la difusión abarca en su punto central cerca de 350 μm de ancho, además esta zona no es homogénea tanto en el espesor como en la distribución y forma precipitados establecidos. Debido a que el enfriamiento es lento en las uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, la microestructura de la región más alejada a la zona de fusión y difusión dentro del titanio base está conformada de lamelas gruesas, exhibido en la figura 6.20a. Se ha documentado que el enfriamiento lento desde la fase β -Ti, punto de transición a 882°C, resulta en la microestructura lamelar pura; además entre más lento sea el enfriamiento las lamelas se vuelven más gruesas [118], como ocurre en esta unión. Para analizar los cambios microestructurales en la zona afectada por la difusión se analizan dos regiones que fueron atacadas químicamente con reactivo kroll's. De acuerdo a las imágenes de la figura 6.20b y 6.21b' es posible observar la microestructura martensítica y algunos precipitados distribuidos heterogéneamente. Dos tipos de estructuras martensíticas pueden obtenerse durante el

enfriamiento de la fase β -Ti en titanio puro y aleaciones de titanio: martensita hexagonal α' y martensita ortorrómbica α'' . Cabe señalar que, si el enfriamiento es a través de templado, β -Ti se transforma en martensita con una microestructura de aguja muy fina. La fase martensita α'' ocurre cuando el contenido de soluto es alto y forma una estructura acicular; en cambio cuando se trata de titanio de alta pureza y/o con aleantes muy disueltos se establece una estructura de tejido de canasta fino denominado fase α' [118, 121]. Por consiguiente, la martensita α' es el principal constituyente de la zona afectada por la difusión de la unión $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ debido a que los elementos del MBF-15 se diluyen y distribuyen en el solvente de titanio; dicho comportamiento se comprueba en el mapeo elemental de la figura 6.21. En la ampliación observada en la figura 6.20b', se encuentra la grieta transversal justo en la fontera entre el cerámico Al_2O_3 y la zona de fusión, de manera que este defecto tiene su origen en el desajuste de expansión térmica entre los materiales base y el material de aporte durante el proceso de soldadura fuerte.

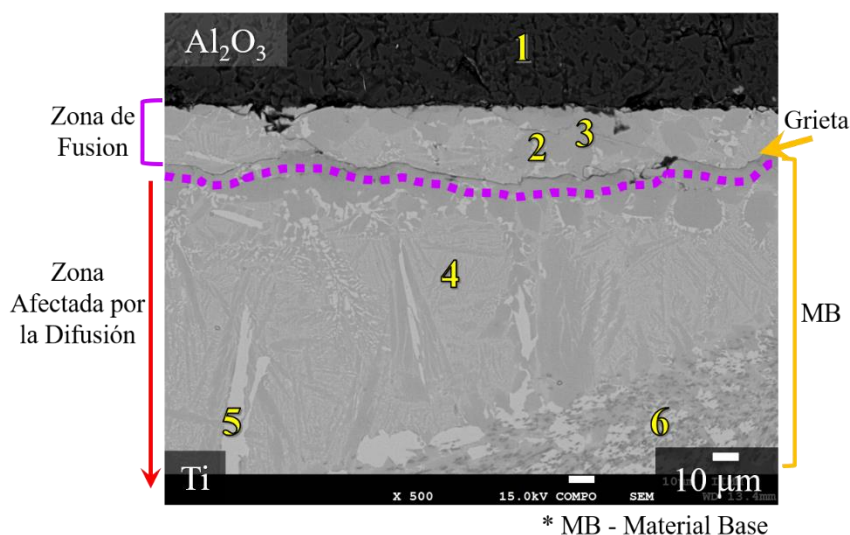


Figura 6.19 Análisis puntual de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15}/\text{Ti}$ producido a $1135^\circ\text{C}/1$ min en atmósfera de argón.

Tabla 6.5 Análisis semicuantitativo de los elementos químicos correspondiente a la figura 6.19.

Punto	Composición química (% at.)						
	Al	O	Ti	Ni	Cr	Fe	Si
1	42.72	57.28	-	-	-	-	-
2	1.25	32.5	49.9	13.06	2.47	0.82	-
3	4.65	34.43	60.55	-	0.37	-	-
4	2.9	33.19	57.89	2.94	2.42	-	0.66
5	-	31.27	46.51	19.05	1.64	0.71	0.82
6	-	32.3	49.36	15.1	1.68	0.74	0.82

Considerando los datos recopilados en la tabla 6.2, se pueden analizar los coeficientes de expansión térmica (CTE) de los materiales empleados en la unión; indiscutiblemente los CTE de los materiales cerámicos son más bajos que los de las aleaciones metálicas. En el caso del titanio a 25°C tiene un CTE de $8.36 \times 10^{-16} K^{-1}$ mientras que al alcanzar los 700°C se incrementa a $10.5 \times 10^{-16} K^{-1}$, de ahí que el comportamiento del CTE del titanio a alta temperatura es directamente proporcional [118, 173]. Por otra parte, el cerámico de Al_2O_3 posee un CTE de $6.9 \times 10^{-16} K^{-1}$ a temperaturas menores de 200°C, pero a alta temperatura (800-1000°C) incrementa hasta $9.4 \times 10^{-16} K^{-1}$. En definitiva, queda claro los CTE mencionados tienen una tendencia similar a diferentes temperaturas, por tanto, el metal base (titanio) y cerámico base (Al_2O_3) gozan de una buena compatibilidad lo que disminuye la probabilidad de agrietamiento en la unión. Sin embargo, dado que el metal de aporte se funde durante el proceso, debe considerarse como punto clave la contracción del MBF-15 durante el enfriamiento. Ya que no existen datos específicos sobre el CTE para la aleación MBF-15, se analizaron los datos de CTE para níquel puro e Inconel ($Ni_{76.45}Cr_{14.96}Fe_{7.89}Cu_{0.15}Co_{0.07}Mn_{0.26}Si_{0.19}$) que se considera poseen una tendencia similar al MBF-15, a 700°C el CTE es de $15.7 \times 10^{-16} K^{-1}$ y $15.8 \times 10^{-16} K^{-1}$ respectivamente [170, 171]. Comparando los datos, se espera que durante el enfriamiento exista un desajuste entre la superficie de Al_2O_3 y la interfase formada por la solidificación de los metales provenientes del MBF-15. Además, tomando en cuenta que a temperatura ambiente el CTE del Inconel es $13.3 \times 10^{-16} K^{-1}$, una vez que se finaliza el proceso de unión el desajuste preserva las tensiones residuales, reafirmando que este es el punto crítico en la unión disímil.

Por otro lado, según la figura 6.21b, en la zona de fusión se encuentran los elementos de aluminio, oxígeno y titanio; sin embargo, en esta región que debería contar exclusivamente con los elementos del MBF-15 (Ni, Cr, Si, C, Fe y B). En la primera etapa del proceso de soldadura fuerte, se funde el metal de aporte y este fluye llenando el espacio entre los materiales base; pero en la segunda etapa, ocurre una fuerte interacción sólido-líquido seguido de una transferencia de masa a través de la frontera. Durante esta etapa el metal de aporte líquido disuelve parte del metal base adyacente a él, y al mismo tiempo una fracción de los elementos del aporte líquido penetra en el metal base [123]. Esta disolución se completa en pocos segundos, debido a que la fase líquida se satura con diferentes elementos metálicos del metal de aporte y los materiales base [125]. De modo que, en la unión Al_2O_3/Ti este fenómeno ocurre, parte del titanio y muy poca cantidad de Al_2O_3 se disuelve para formar la interfase de unión; además solamente hay difusión de los elementos del aporte hacia el titanio lo que produce la zona afectada por la difusión. Se debe agregar que en la grieta se observa una fuerte concentración de aluminio y oxígeno lo que indica que se trata de residuos de la alúmina de pulido que quedaron atrapados en dicho defecto.

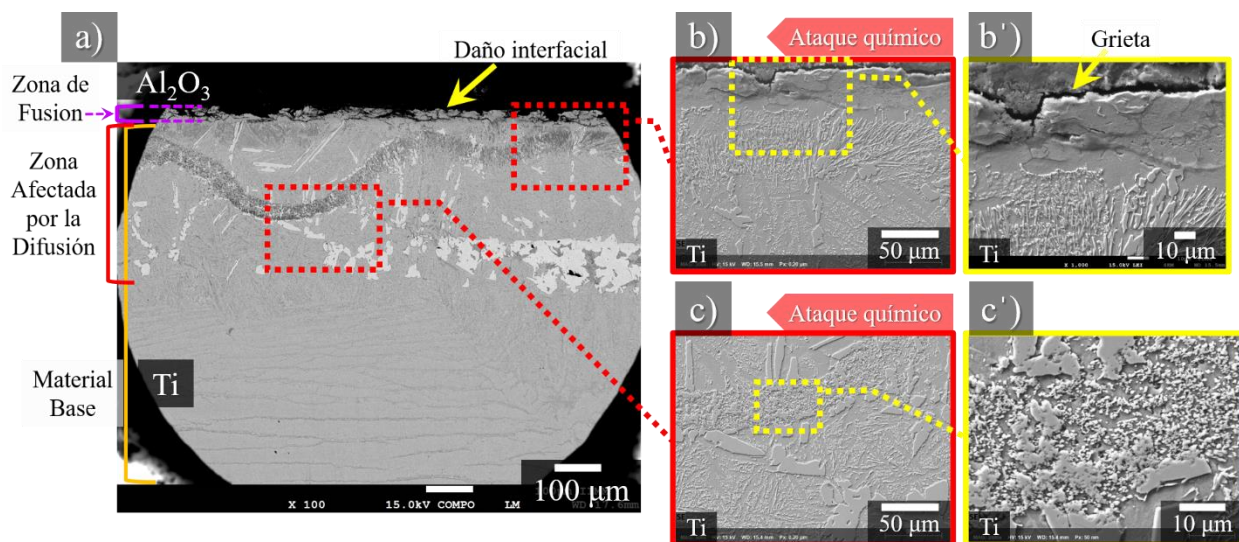


Figura 6.20 Imágenes de MEB de la unión Al_2O_3 /MBF-15/Ti realizada a $1135^\circ\text{C}/1$ minuto en atmósfera de argón. a) Vista general, b) zona interfase a $500\times$ y, c) zona afectada por la difusión a $500\times$.

En la figura 6.20c y 6.21c se continúa el análisis de la zona afectada por la difusión de la unión Al_2O_3 /Ti producida a $1135^\circ\text{C}/1$ minuto en argón. Se observa claramente la presencia de la microestructura martensita α' del titanio, así como la distribución heterogénea principalmente de grandes precipitados ricos en níquel procedentes del metal de aporte; el aluminio y oxígeno no intervienen en la zona afectada por la difusión. El corto tiempo de unión que impidió que los precipitados de níquel estabilizaran su forma y tamaño además de que pudieran distribuirse uniformemente en dicha área. Además, a lo largo de la zona afectada por la difusión se encuentra una franja ondeada con una microestructura muy fina, dicha microestructura es similar a la fase α envejecida. La fase α secundaria se produce a partir de la transformación de β ; dicha fase se fomenta por envejecimiento al enfriarse por encima de la línea transición de la fase β . La microestructura de la fase α envejecida es demasiado fina y puede tomar una forma acicular o laminar [120]. No se realizó ningún tratamiento térmico posterior al proceso de unión del sistema Al_2O_3 /Ti para obtener α envejecida. Pero ya que en el proceso de soldadura fuerte en horno se calienta todo el conjunto de piezas a unir, el material base sufre cambios microestructurales [12]. Por consiguiente, podría decirse que el titanio utilizado en la soldadura fuerte soporta un tratamiento térmico de solubilización y envejecido durante el proceso de calentamiento y enfriamiento. Dado que se supera la temperatura alotrópica del titanio (882°C), se alcanza la región monofásica β -Ti lo que daría lugar a la redisolución de los precipitados en la aleación (solubilización), y el enfriamiento prolongado provocaría la precipitación de partículas finas en algunas áreas de la unión (envejecido), aunque los tiempos utilizados son muy cortos respecto a una técnica de envejecimiento térmico convencional (ver, figura 4.9). En la figura 6.21 c' se aclara que los precipitados finos de la banda transversal son ricos en titanio y níquel principalmente con remanentes de cromo y hierro, y adyacente a ellos se encuentran precipitados de silicio recrystalizados provenientes del titanio base.

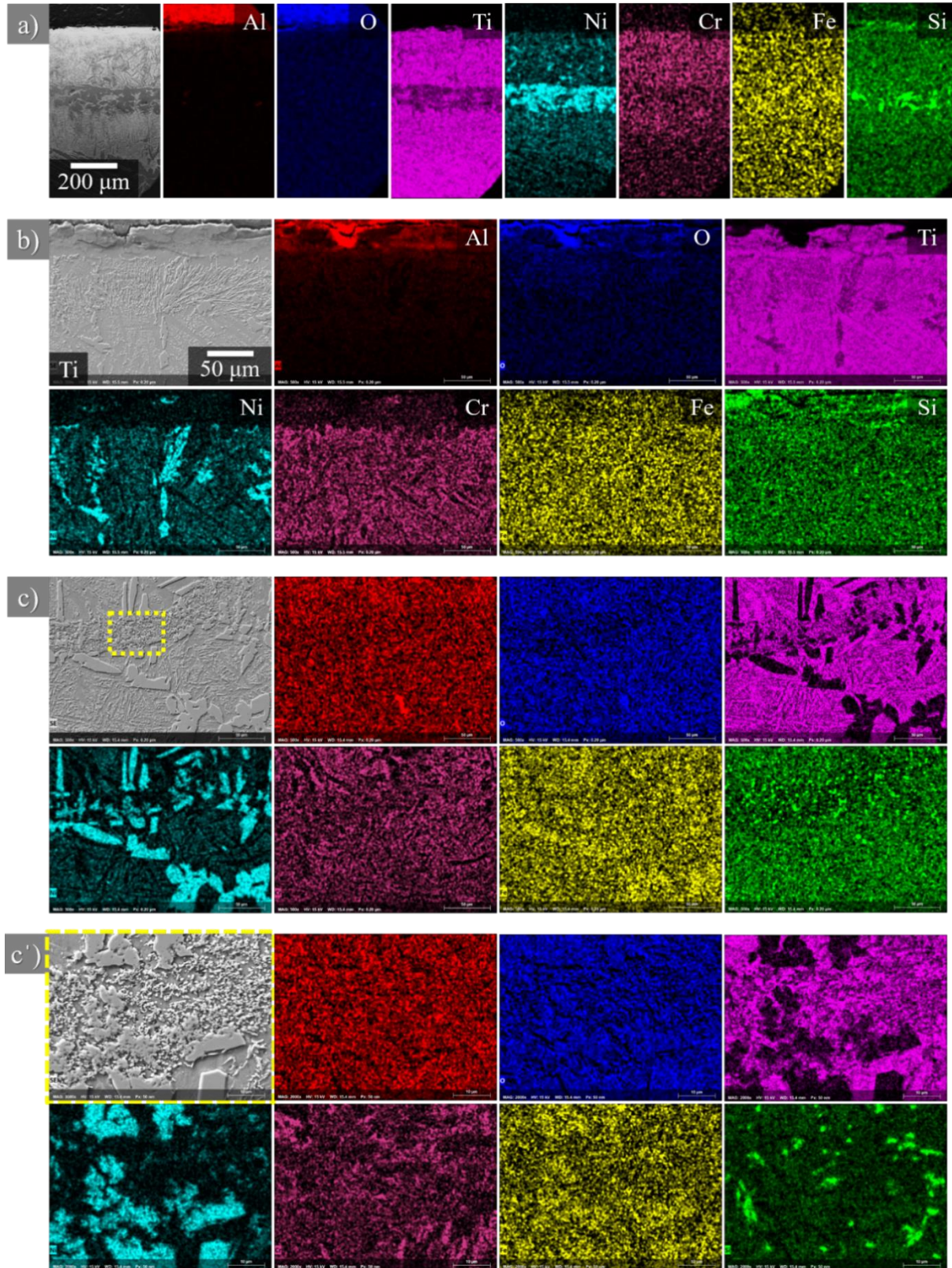


Figura 6.21 Imágenes por mapeo elemental realizado en MEB de la unión $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15/Ti}$ producido a $1135^\circ\text{C}/1$ min en atmósfera de argón: a) 100x, b) 500x, c) 500x y, c') 2000x.

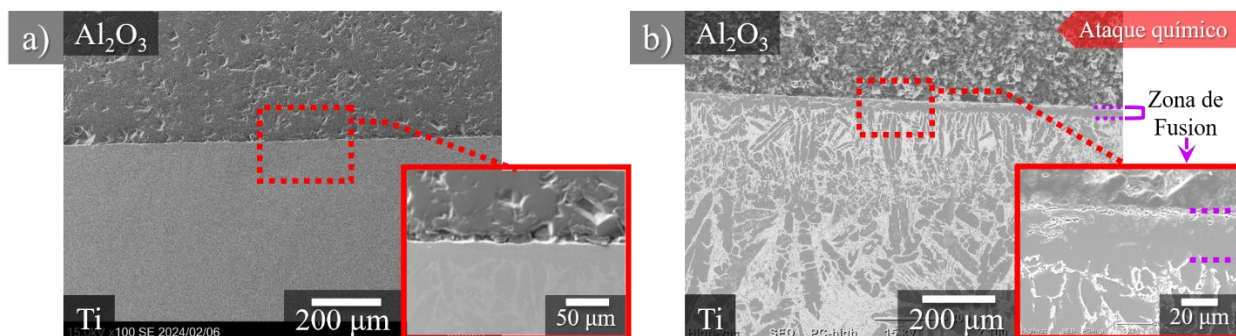


Figura 6.22 Imágenes de MEB de la unión $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15/Ti}$ realizadas a $1200^\circ\text{C}/1$ minuto en vacío. a) Sin revelado químico y, b) ataque químico con kroll's reagent.

Como se mencionó anteriormente hay una descohesión importante en las uniones producidas en vacío a $1135^\circ\text{C}/1$ minuto, en cambio cuando la temperatura incrementa hasta 1200°C el ensamble de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ producido en vacío se encuentra consistentemente unido como se muestra en la figura 6.22. Durante el análisis de la unión sin ataque químico, mostrado en la figura 6.22a, se confirma que las superficies cerámico y metal están completamente adheridas y, contrario a lo que sucede en la unión en argón, no hay defectos en la frontera entre los materiales base; de hecho, no se observa la frontera que existe entre el metal base y la zona de fusión. Una vez que la microestructura del ensamble es revelada por el reactivo Kroll's, se contempla la estructura tipo canasta o lamelas entrelazadas (microestructura widmanstatten) sobre toda la región metálica producto de la transformación alotrópica del titanio anteriormente mencionado, como se muestra en la figura 6.22b. Así mismo, es posible identificar una pequeña región adyacente al cerámico base que corresponde a la zona de fusión formada por el metal de aporte MBF-15, esta zona es homogénea y tiene aproximadamente $27\ \mu\text{m}$ de espesor. Una ampliación de dicha región deja en claro que los microporos observados en la frontera entre Al_2O_3 y la zona de fusión son producto de los reactivos de grabado y no un defecto en sí, el reactivo kroll's contiene ácido fluorhídrico (HF), que es un fuerte corrosivo que reacciona con la mayoría de los metales, y ácido nítrico (HNO_3), que actúa como es el agente oxidante atacando principalmente al hierro [119].

El efecto de la difusión del material de aporte fundido para $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ unido en atmósfera de vacío se estudia en la figura 6.23a a través de un mapeo general al ensamble. En primer lugar, se confirma que no hay un borde que divida la zona de fusión de la zona afectada por la difusión, lo que resulta positivo en el ensamble unido debido a que se espera una mayor resistencia en la unión. Además, no se detectan grandes segregaciones de los elementos que conforman el aporte MBF-15 sobre la zona de difusión. A través de un análisis a mayor amplificación en la figura 6.23b y 6.23c, queda claro que la interfase o zona de fusión está constituido principalmente por titanio seguido del elemento de aluminio que difunde desde el cerámico base de Al_2O_3 . En la unión por soldadura fuerte, la adición de cromo en níquel tiene el efecto de incrementar

la disolución de la alúmina [102], lo que en esta investigación ocurre gracias a que dichos elementos son los principales constituyentes del MBF-15 facilitando la dilución del cerámico. De manera que, durante el proceso de soldadura fuerte se funde parte de las superficies de los materiales base, tanto de Al_2O_3 como del titanio, dando lugar a la presencia de Al y Ti en la interfase.

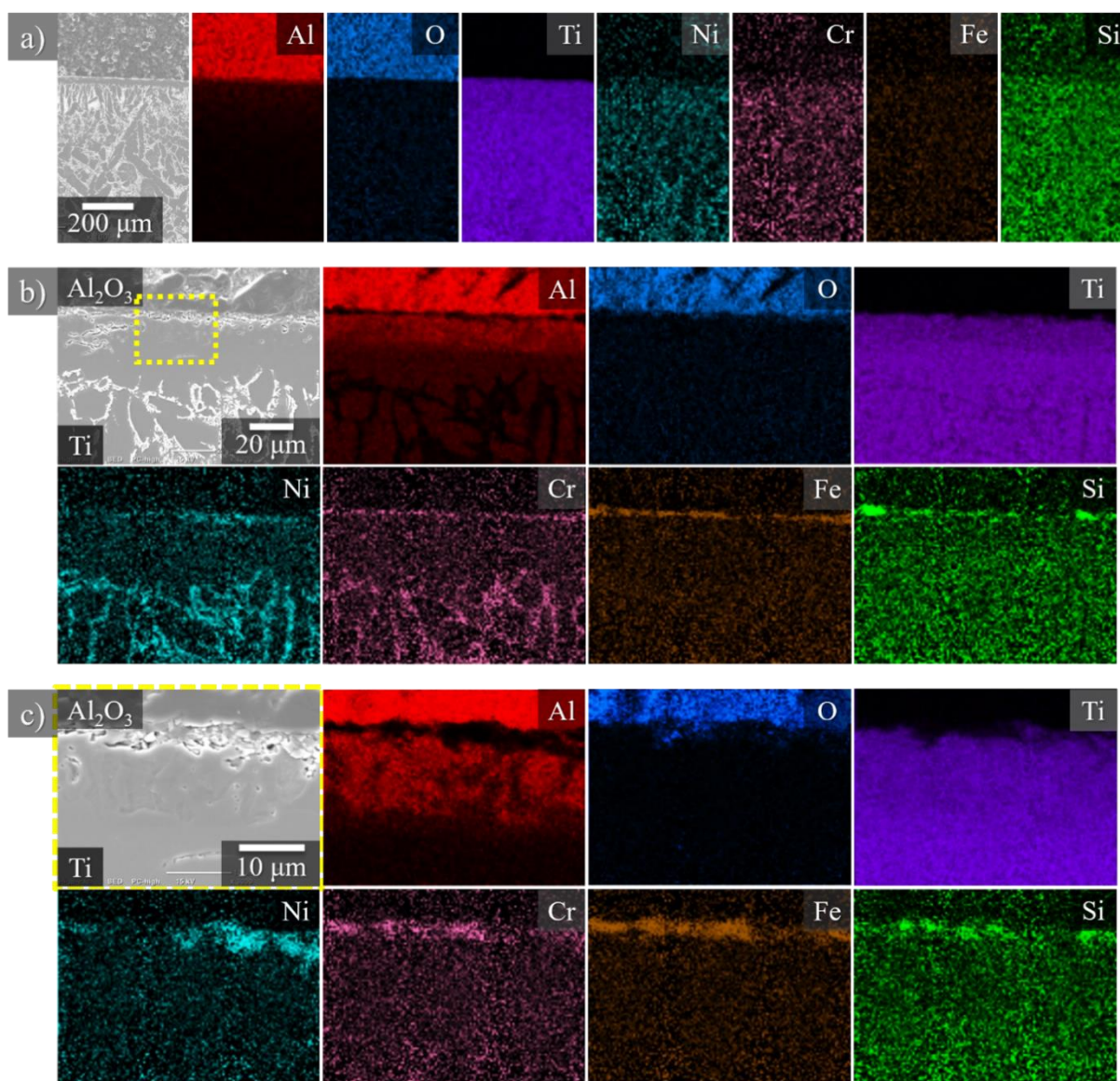


Figura 6.23 Imágenes de mapeo elemental realizado en MEB de la unión $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15}/\text{Ti}$ producido a $1200^\circ\text{C}/1$ min en vacío: a) 100x, b) 1000x y, c) 3000x.

Otro rasgo relevante se encuentra en la interfaz o frontera adyacente a Al_2O_3 que constituye a la interfase de unión, el cual es observado en la figura 6.23c. En dicha región se detectan los elementos de níquel, cromo, hierro y silicio indicando su alta afinidad hacia la superficie de alúmina; como se mencionó anteriormente estos elementos provienen de la fusión del aporte MBF-15 durante el proceso de unión

excepto el silicio que difunde desde el titanio base. Según Kurkjian y Kingery [96] los elementos que forman óxidos más estables que el solvente de níquel se adsorben fácilmente sobre la superficie del óxido cerámico. Precisamente este es el caso del cromo, titanio y silicio dando lugar a la formación de una capa sobre la superficie de Al_2O_3 (ver, figura 6.23b y 6.23c). Hay que mencionar, además que el níquel líquido puro tiene un ángulo de mojado alto sobre la superficie de Al_2O_3 ($\theta > 110^\circ$) [94, 95, 98, 99], por lo tanto, el trabajo de adhesión sólido-líquido es débil lo que da lugar a poca interacción química. Sin embargo, una vez que al níquel se le adiciona hierro y/o cromo la tensión superficial disminuye y el ángulo de mojado decrece rápidamente [96, 98], es decir se mejora la adherencia del níquel líquido sobre la superficie de Al_2O_3 (ver, figura 3.8). Dicho fenómeno explicaría la presencia de una baja cantidad del elemento níquel sobre el sustrato cerámico observada en el ensamble a través de la figura 6.23c.

A continuación, en la figura 6.24a y 6.25b se compara a través de un escaneo lineal a los ensambles unidos a las temperaturas de 1135 y 1200°C en atmósfera de vacío. En general, la principal diferencia entre las temperaturas de unión es la descohesión que presenta el ensamble unido a 1135°C, en contraposición de la unión uniforme y sin defectos (poros o grietas) obtenida a 1200°C. La zona de fusión o interfase de unión formada por la fusión de la lámina de aporte alcanza un espesor de aproximadamente 20-25 μm , lo que es congruente con el espesor original del aporte y, el proceso de fusión y solidificación que sufre durante la soldadura fuerte. Además, con el incremento de la temperatura aumenta la longitud de la zona afectada por la difusión (ver, figura 6.24b), donde predomina la microestructura martensítica la cual consta de granos en forma de agujas en una matriz de titanio. Las agujas son más finas entre más alejadas se encuentran de la interfase de unión debido a la disminución de los elementos difundidos en el metal base. La microestructura martensítica de tipo placa fina ocurre por la transformación alotrópica desde la estructura cubica centrada en el cuerpo (fase β -Ti) a hexagonal compacta (fase α -Ti) sin difusión [118]. En la figura 6.24b' queda claro que en los primeros 75 μm adyacentes a la zona de fusión se encuentran la mayor cantidad elementos difundidos, principalmente de aluminio que también es uno de los componentes principales de la interfase de unión. Finalmente, cuando se analiza el patrón de DRX para el ensamble unido a 1200°C de la figura 6.17 solamente se encuentran presentes las fases Al_2O_3 , Ti y TiNi, los dos primeros representan a los materiales y base mientras que TiNi describe a la zona afectada por la difusión; cabe señalar que el contenido de los precipitados formados con aluminio, cromo, hierro y silicio es muy bajo para ser detectados por DRX pero en la realidad su presencia si interviene en el establecimiento de la interfase de unión como claramente se muestra a través del análisis por MEB.

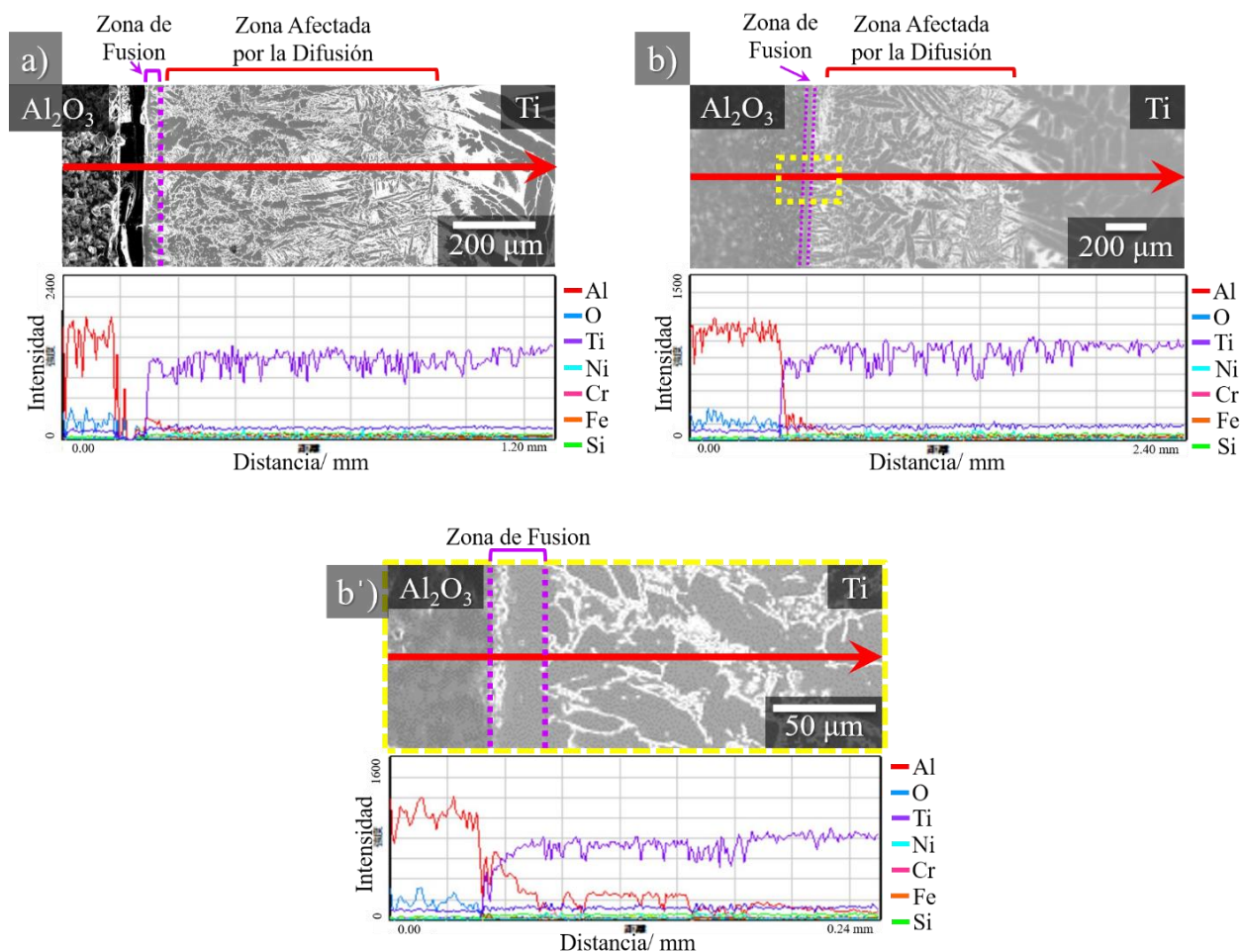


Figura 6.24 Análisis por escaneo lineal de Al₂O₃/MBF-15/Ti producida en vacío. a) 1135°C/1 minuto, b) 1200°C/1 minuto y b') acercamiento a la unión 1200°C/1 minuto.

6.4.4 Interfases de las uniones Al₂O₃/MBF-15/Ti formadas durante 10 minutos

Las uniones producidas en atmósfera de argón y vacío emplearon un tiempo de permanencia de 10 minutos a alta temperatura (1135°C). En la figura 6.25a se presenta una vista general del corte transversal del ensamble Al₂O₃/Ti unido durante 10 minutos bajo atmósfera de argón, en ella se observa un conjunto de grietas a lo largo de la zona de fusión de la interfase de unión y en el límite inferior de la zona de difusión en el metal base. Cuando este tipo de grietas aparecen, se asocia a una fusión inadecuada durante el proceso de soldadura y a altas tensiones residuales en el sistema [12]. Al emplear como materiales base a sistemas con características físicas y químicas tan diferentes, como es Al₂O₃ y titanio, provoca que durante el proceso de unión se provoquen tensiones entre ellos volviéndolos susceptibles al agrietamiento sobre la zona de fusión (grietas transversales), especialmente en la línea entre el material base y el aporte de soldadura. Así mismo, al fundirse parte de los materiales cerámico y metálico base junto al material de aporte, se crean distintas fases que durante el enfriamiento darán lugar a precipitados con también diferentes características

físicas y químicas. Estos precipitados se forman a tiempos desiguales lo que genera puntos de esfuerzos residuales propensos a agrietarse (ver, figura 6.25a y 6.25b).

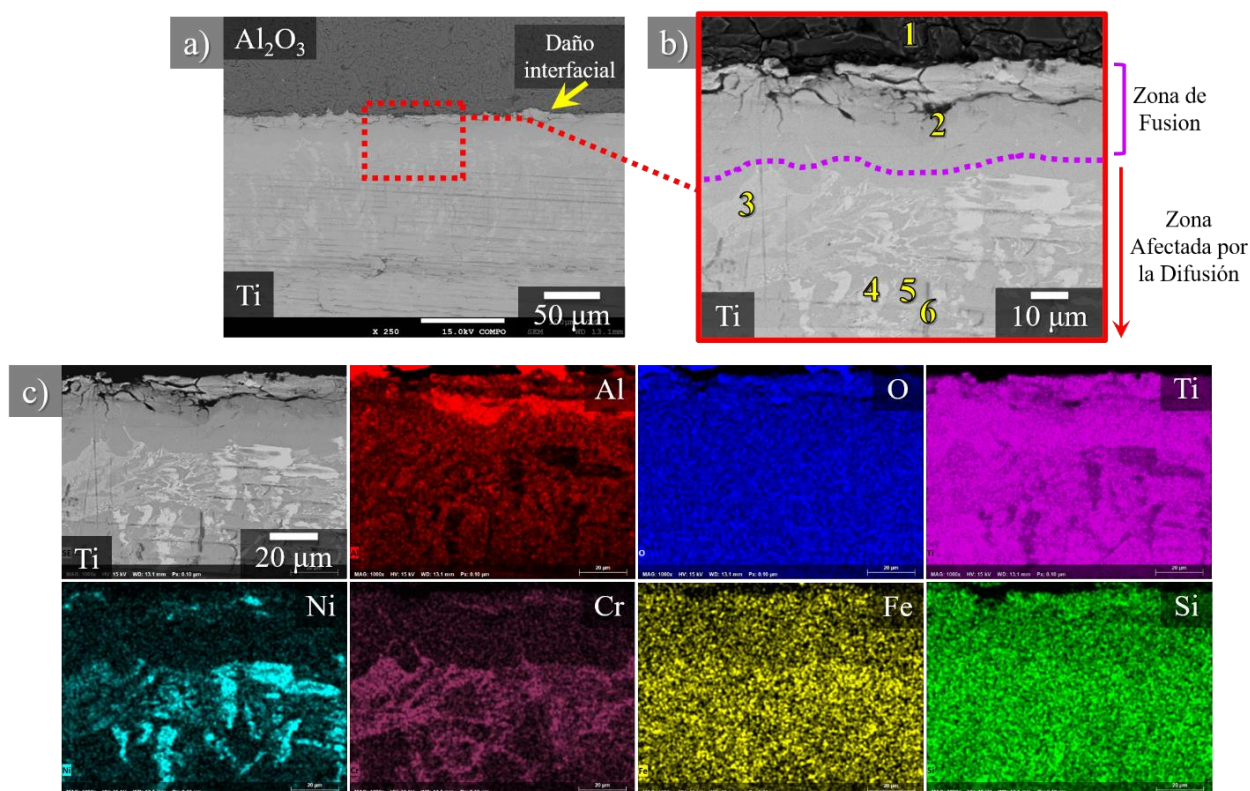


Figura 6.25 Imágenes de MEB de la unión Al_2O_3 /MBF-15/Ti realizadas a $1135^\circ\text{C}/10$ minutos en atmósfera de argón. a) Vista general, b) análisis puntual y, c) mapeo elemental.

En la figura 6.25b y 6.25c se analiza la zona de fusión y parte de la zona afectada por la difusión empleando análisis puntual y mapeo elemental respectivamente; en la tabla 6.6 se encuentran los puntos examinados. En general, una microestructura similar a la eutéctica se presenta en parte metálica del ensamble cuando no se realizó el revelado químico a esta muestra, además la distorsión observada en los precipitados de la zona de difusión ocurre debido a un sobre pulido durante la preparación de la muestra. El punto 1 corresponde al cerámico de Al_2O_3 tal y como es verificado en los resultados de DRX de la figura 6.14 para el ensamble Al_2O_3 /Ti unido por 10 minutos bajo atmósfera de argón. Con respecto a la interfase de unión en la región central el punto 2 indica que está conformada principalmente por titanio (56.74% at.), seguida de aluminio y oxígeno con 21.4% at. y 21.68% at. respectivamente. Estos dos elementos provienen de la disolución del cerámico Al_2O_3 en la zona de fusión durante el proceso de soldadura fuerte, como se comprueba a través del mapeo elemental de la figura 6.25c; no obstante, se tratan de una porción de Al_2O_3 considerable que no se disolvió durante el proceso de unión. De manera que el tiempo de unión a 10 minutos provoca que el aporte fundido logre extraer trozos de Al_2O_3 , que a su vez genera tensiones cuando el metal se solidifica

causando el agrietamiento en la interfase. Todavía cabe señalar que restos de los elementos de níquel y cromo se encuentran fragmentados entre las grietas de la zona de fusión, de modo que el tiempo de unión de 10 minutos en atmósfera de argón favoreció la adhesión de dichos elementos sobre la superficie cerámica, similar a el comportamiento de las uniones producidas en vacío por 1 minuto (ver, figura 6.23b).

Tabla 6.6 Análisis semicuantitativo de los elementos químicos correspondiente a la figura 6.25b.

Punto	Composición química (% at.)						
	Al	O	Ti	Ni	Cr	Fe	Si
1	44.29	55.71	-	-	-	-	-
2	21.4	21.68	56.74	-	-	-	0.18
3	5.37	24.87	62.56	1.83	5.37	-	-
4	1.21	22.03	54.01	19.83	2.43	0.49	-
5	6.81	25.37	67.39	-	-	-	0.43
6	1.75	27.94	68.9	-	1.07	-	0.34

La zona afectada por la difusión se describe con los puntos del 3 al 6 de la figura 6.25b. Los puntos 3 y 4 pertenecen a las fases de color gris claro sobre la matriz de titanio, estas fases contienen principalmente titanio y oxígeno seguido de aluminio, níquel y cromo; estos dos últimos elementos proceden del aporte MBF-15 que se difundió sobre el metal base como se ha mencionado anteriormente. Cuando esta fase gris claro se encuentra más cerca de la zona de fusión (punto 3) contiene una mayor cantidad de aluminio que proviene del Al_2O_3 (5.37% at.) y de cromo (5.37% at.) que difundió del MBF-15; en cambio posee una mayor cantidad de níquel (19.83% at.) entre más alejado se encuentre de dicha zona (punto 4). Además, también se observa en la fase gris que el cromo disminuye su contenido entre más difunde hacia el metal base (ver, figura 6.25c), mientras que el contenido de hierro y silicio es prácticamente nulo. Comparando los resultados del mismo ensamble producido en argón a 1 minuto (ver, figura 6.21), el tiempo de unión de 10 minutos disminuye el tamaño de los precipitados y se distribuyen de mejor forma sobre el metal base. Según los resultados de DRX que se obtienen para este ensamble unido en vacío (ver, figura 6.17), la fase Ni_4Ti_3 detectada describiría a los precipitados del punto 3 y 4, el resto de los elementos está en solución en muy baja cantidad para ser detectados por esta técnica. La transformación a la estructura martensítica en aleaciones NiTi esta influenciada directamente con la presencia de los precipitados de Ni_4Ti_3 que se forman a alrededor de los 500°C [180], por lo cual esta microestructura es la predominante en la zona de difusión, como ya fue anteriormente señalado en las uniones producidas a 1 minuto de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ cuando se ataca la superficie con el reactivo Kroll's. Mientras tanto los puntos 5 y 6 contienen principalmente un 67.39% y 68.9% at. de titanio respectivamente, seguido de un 25.37% y 27.94% at. de oxígeno, ya que se trata del titanio empleado como metal base que se vio afectada por la oxidación debido a su alta reactividad [119, 175]. La principal diferencia óptica entre los puntos 5 y 6 es que este último se trata de un precipitado

alargado de un color intenso gris oscuro, sin embargo, químicamente la desigualdad reside en que el punto 5 tiene una mayor cantidad de aluminio disuelto (6.81% at.); por tanto, probablemente el precipitado alargado indicado por el punto 6 se trate de un grano estable de óxido de titanio que se forma durante el proceso de unión (ver, figura 6.25b). Por DRX la fase detectada para esta zona sería Ti (ver, figura 6.17), lo que sería congruente con los resultados analizados por MEB mencionados ya que el cristal de α -Ti puede contener hasta 33.3% at. de oxígeno [175].

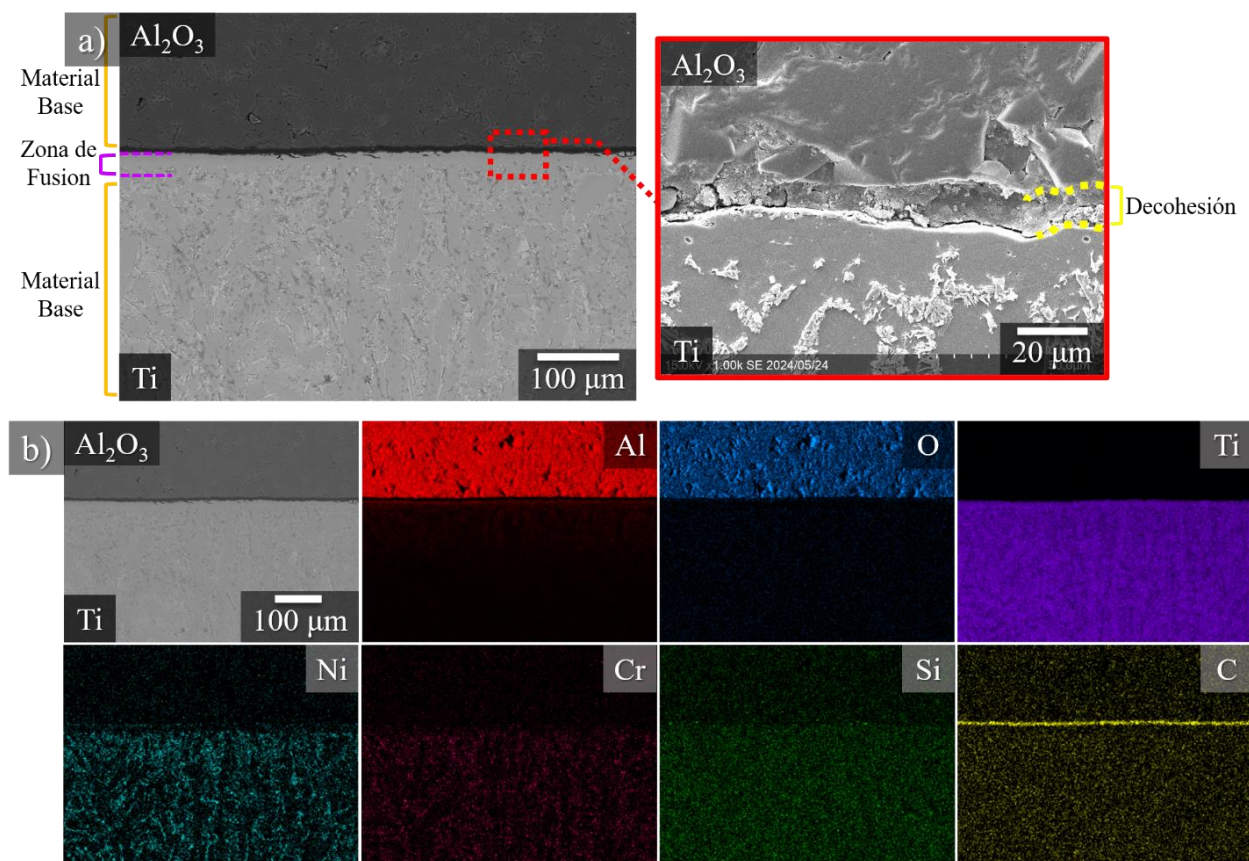


Figura 6.26 Imágenes de MEB de la unión Al_2O_3 /MBF-15/Ti realizadas a 1135°C /10 minutos en vacío. a) Vista general y, b) mapeo elemental.

A través de las imágenes de la figura 6.26 se analiza el ensamble Al_2O_3 /Ti producida bajo atmósfera de vacío durante 10 minutos. Contrario a lo mostrado en la unión fabricada bajo atmósfera de argón, en la unión en vacío no ocurren agrietamientos en la interfase, sin embargo, si hay una descohesión en la frontera cerámico-metal (ver, ampliación de la figura 6.26a). Anteriormente ha sido reportado que cuando se emplea el aporte para soldadura fuerte MBF-15 (B-Ni1) en uniones con acero inoxidable martensítico (Fe-Cr-Ni) es probable la formación de grietas en la superficie del filete, este defecto puede extenderse 0.25 mm hacia el interior de la unión como consecuencia de la deformación volumétrica asociado a la formación de martensita [8]. Por consiguiente, aunque la unión producida durante 10 minutos en vacío logra completarse

exitosamente, cuando ocurre la contracción de la zona de fusión durante el enfriamiento la diferencia de los CTE entre Al_2O_3 y titanio se manifiesta en microgrietas internas justamente en el borde entre la interfase y Al_2O_3 . Una vez que el ensamble se embebe en resina epóxica como etapa previa para su corte y pulido, la resina se infiltra en dichas microgrietas formando la zona de descohesión. Esto puede comprobarse con el mapeo de la figura 6.26b debido a que el elemento de carbono describiría a la resina impregnada entre Al_2O_3 y la interfase de unión, similar a lo examinado en la figura 6.18d para uniones elaboradas a 1 minuto.

Según el mapeo mostrado en la figura 6.26c se observa que cuando se incrementa el tiempo de unión a 10 minutos, así mismo el cromo y silicio no forman grandes precipitados, sino que también se difunden en el metal base. Mientras que se observa hay una pequeña difusión de Al_2O_3 en la zona de fusión pero que en general no provoca cambios negativos en dicha zona. Los resultados de DRX para esta unión examinadas en la figura 6.17 determinan que además de las fases de Al_2O_3 y titanio se detectan las fases de TiNi y Ni_4Ti_3 para describir la interfase de unión y la zona afectada por la difusión, ya que son las predominantes. Como se mencionó anteriormente la fase TiNi es la más estable en el diagrama de equilibrio Ti-Ni, mientras que la Ni_4Ti_3 es una estructura metaestable dentro de la matriz de 50% at. de Ti y 50% at. de Ni hasta la composición rica en níquel [178, 180]. Por lo que se concluye que, prolongar el tiempo de unión no solo logra reducir el tamaño de los precipitados y mejora la distribución homogénea de estos en el metal base, sino que también permite la estabilización química de los precipitados hasta alcanzar la fase TiNi .

6.5 Caracterización de uniones disímiles compuesto/metal

Los materiales cerámicos con enlace de carácter iónico son más difíciles de mojar, mientras que los carburos pueden tener algunas características metálicas, como conductividad eléctrica, y a menudo pueden mojarse más fácilmente [75]. El óxido de aluminio (Al_2O_3) tiene un carácter iónico de aproximadamente 63% mientras que el carburo de silicio (SiC) es solo del 12% mientras que el resto es carácter covalente [94]. En consecuencia, sobre una superficie compuesta de Al_2O_3 y SiC el efecto del material de aporte será diferente según la cantidad de refuerzo, tiempo y atmósfera de unión empleada.

Los ensambles disímiles se fabricaron utilizando como materiales base al metal de titanio y el compuesto de matriz de Al_2O_3 reforzado con partículas de carburo de silicio (ver, sección 5.2.2). Mientras que el material de aporte se trata de la lámina MBF-15 que es una aleación amorfa base níquel. Según la cantidad de refuerzo contenido en el material compuesto, 5% y 15% en peso de SiC, dos tipos de montaje se realizaron: 5SiC/MBF-15/Ti y 15SiC/MBF-15/Ti respectivamente. Dichos ensambles se produjeron en atmósfera de argón y vacío, a tiempos de permanencia a alta temperatura de 1 y 10 minutos. A continuación, se describen los efectos del proceso de unión en dichos ensambles.

6.5.1 Uniones 5SiC/MBF-15/Ti producidas en atmósfera de argón

Empleando una atmósfera de gas inerte de argón y la temperatura de 1135°C se elaboraron dos tipos de ensambles con un tiempo de permanencia de 1 y 10 minutos. En la figura 6.27 se encuentran los patrones de DRX realizados a estos ensambles producidos en atmósfera de argón. En ambos casos fue posible examinar la superficie de unión por DRX tanto del material compuesto (5SiC) como del metal (Ti), debido a que fue posible desarticular la unión precisamente a través de la interfase formada; esto último indicaría la presencia de posibles defectos y/o fases frágiles en la interfase que facilitarían la separación de dichas superficies. Además, en el patrón de difracción se encuentra adjunto una imagen general del corte transversal toma por MEB de cada tipo de unión.

Con respecto a la superficie de 5SiC del ensamble unido a $1135^\circ\text{C}/1$ minuto se identifica con alta intensidad de la fase Al_2O_3 debido a que es la matriz del compuesto, y enseguida se encuentra la fase SiC, idéntico a los patrones de la figura 5.28 del compuesto 5SiC; esto apunta a que no hay adhesión de elementos metálicos sobre la superficie del compuesto durante la unión a 1 minuto. Por otra parte, sobre la superficie de Ti-MBF del ensamble $1135^\circ\text{C}/1$ minuto si se observan una gran cantidad de fases presentes. En primer lugar, las fases Ti, TiO_2 y Ti_6O corresponden al titanio y el efecto del oxígeno sobre este metal debido a su alta susceptibilidad a la oxidación. En segundo lugar, se encuentran los productos formados en la interfase de unión: TiNi , TiNi_2 , NiTi_2 y $\text{NiTi}_{0.921}$ (ver, figura 6.27). Los picos más intensos son las fases metaestables

de TiNi_2 y $\text{NiTi}_{0.921}$ mientras que los menos intensos pertenecen a las fases estables de TiNi y Ti_2Ni (o NiTi_2), que poseen una estructura cristalina trigonal y cúbica respectivamente [181, 182]. Esto indica que durante 1 minuto de tiempo de unión se forman rápidamente las fases metaestables que continúan su transformación buscando la estabilidad estequiométrica; sin embargo, el tiempo es tan corto que dicho proceso se detiene lo que da lugar a muy poca cantidad de TiNi y Ti_2Ni que es detectada por DRX. En último lugar, también se detecta muy baja cantidad la fase SiC , lo que evidencia que las partículas de carburo de silicio quedaron adheridas sobre la superficie metálica por lo que existe cierta afinidad de dichas partículas con algunos de los elementos metálicos que participan en la unión.

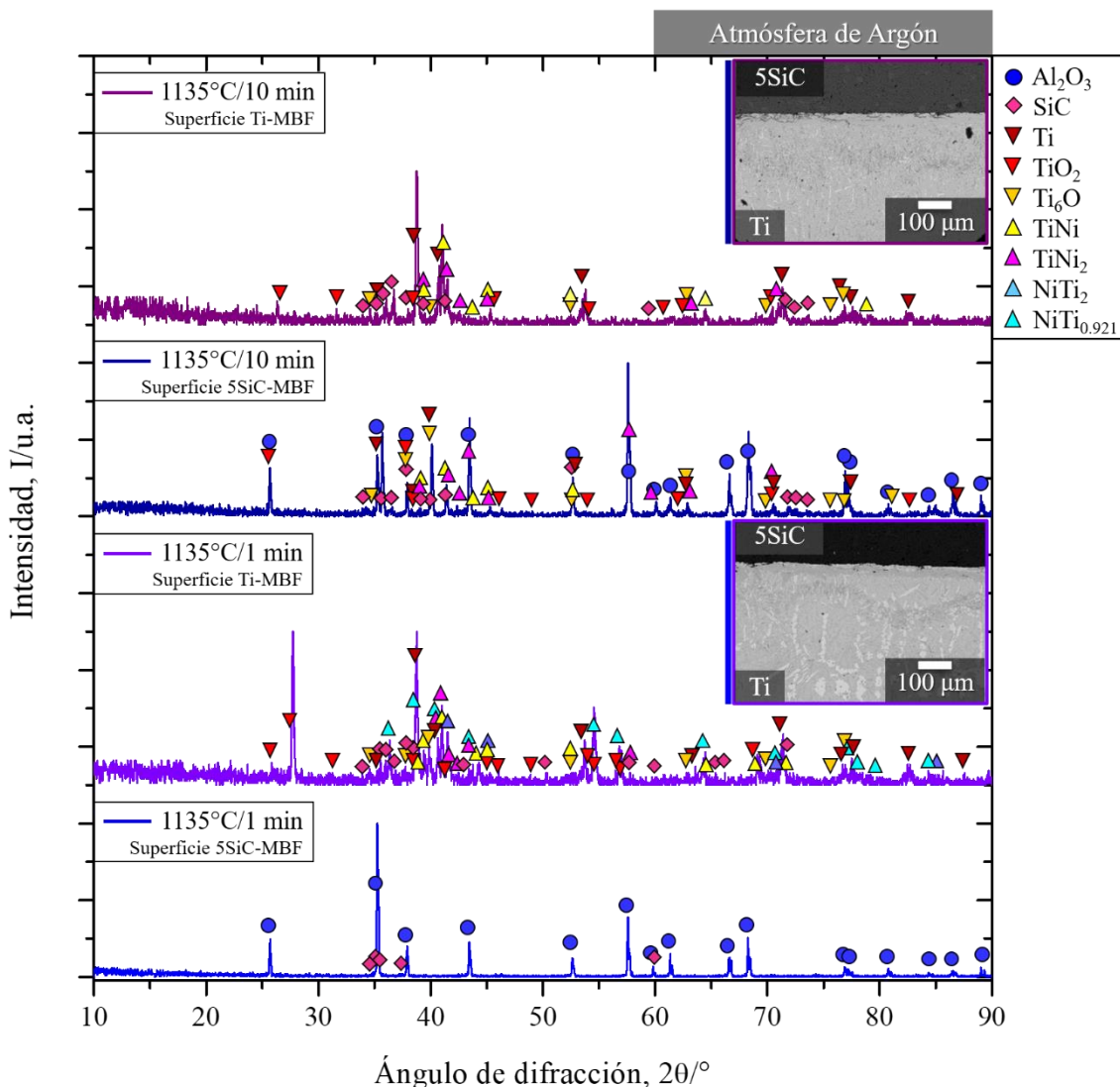


Figura 6.27 Patrón de DRX e imágenes del corte transversal por MEB del sistema 5SiC/MBF-15/Ti unido en atmósfera de argón durante 1 y 10 minutos a 1135°C.

Acerca del patrón de DRX del ensamble 5SiC/Ti unido a 1135°C por 10 minutos de la figura 6.27, se analizan las superficies del compuesto 5SiC y titanio igual que para el caso de la unión producida a 1 minuto. Entonces sobre la superficie del 5SiC se encuentran las fases Al_2O_3 y SiC que corresponden a este compuesto, y los elementos metálicos adheridos al compuesto son Ti, TiO_2 , Ti_6O , TiNi y TiNi_2 . De igual manera, analizando la superficie de titanio de este ensamble se localizan por DRX las fases Ti, TiO_2 y Ti_6O que pertenecen al metal base y su oxidación, mientras que los productos formados en la interfase son TiNi y TiNi_2 ; además se detecta la fase SiC que indica que las partículas de refuerzo se adhieren a esta superficie. Como se ya se mencionó para este mismo sistema, pero a un tiempo de permanencia de 1 minuto, se comprueba que a un mayor tiempo de unión se estabiliza el sistema ya que solo se encuentran las fases estables TiNi y TiNi_2 que describen a la interfase en ambas superficies. Así mismo es señal de que dichas fases se adhieren fuertemente a la superficie del compuesto 5SiC, lo que no ocurre con las fases metaestables formadas a corto tiempo. Simultáneamente, con el tiempo de 10 minutos, también se mejora la adhesión de Ti y las fases Ti-O sobre el material compuesto.

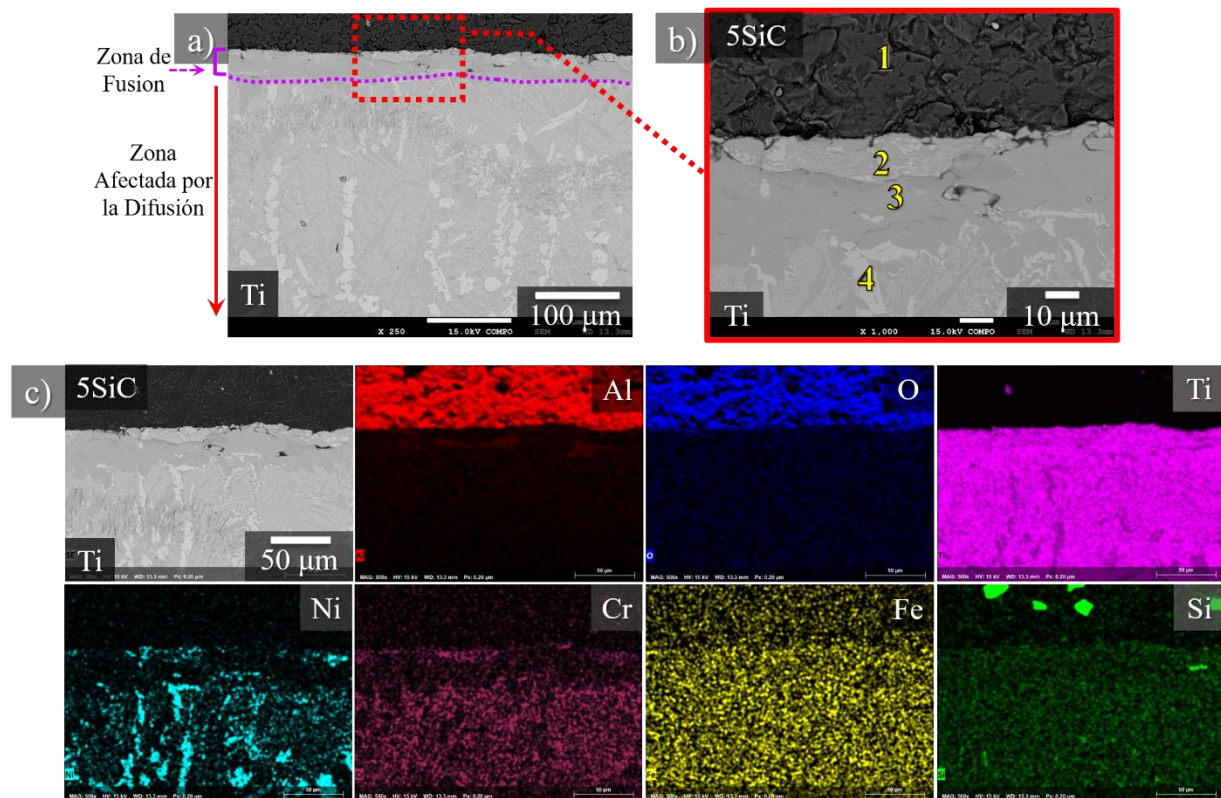


Figura 6.28 Imágenes de MEB de la unión 5SiC/MBF-15/Ti realizadas a 1135°C/1 minuto en atmósfera de argón. a) Vista general, b) análisis puntual y, c) mapeo elemental.

En la figura 6.28 se localiza el análisis por MEB del sistema 5SiC/Ti fabricado en argón por 1 minuto. La vista general no muestra defectos internos en la zona de fusión y la zona de afectada por el calor (ver, figura 6.28a), pero al ampliar la imagen si se observa que hay desprendimientos de material y algunas grietas en la zona de fusión o interfase de unión (ver, figura 6.28b) razón por lo que se clasifica que la interfase tiene un daño moderado (ver, tabla 6.1). La figura 6.28c se trata de un mapeo elemental al corte transversal de dicha unión, donde claramente se encuentra delimitada la parte cerámica y metálica. El óxido de aluminio se encuentra en la parte superior junto a algunas partículas dispersas de carburo de silicio, sin emplear el mapeo no se observa diferencia la matriz y el refuerzo del compuesto 5SiC. Es importante aclarar que el carbono al ser un elemento ligero puede tener dificultades de ser detectado por la técnica de MEB, además los ensambles unidos en argón fueron metalizados con una capa de carbono que también interfiere en la recopilación de datos; por tanto, el elemento carbono fue descartado durante el mapeo elemental de la muestra dejando solamente al silicio para describir a las partículas de refuerzo de SiC. En el análisis puntual de la figura 6.28b y tabla 6.7, el punto 1 coincide con la matriz de Al_2O_3 del compuesto.

Enseguida, el punto 2 de la figura 6.28 representa a los elementos fundidos durante el proceso de soldadura fuerte ya que se encuentran los elementos níquel (10.85% at.), cromo (1.86%) y hierro (0.45% at.) provenientes de la lámina de aporte MBF-15, y parte de los materiales base que se disolvieron, titanio (50.38% at.), oxígeno (32.5% at.), aluminio (3.29% at.) y silicio (0.67% at.). A través de mapeo de la figura 6.28b se comprueba fácilmente la presencia de los elementos involucrados. Así mismo en el borde de contacto sobre el compuesto 5SiC posee precipitados de níquel y cromo que señalan la adhesión de estos elementos sobre la matriz de Al_2O_3 (ver, figura 6.23). La porción señalada por el punto 2 se trata de la última parte en solidificar durante el proceso de unión debido a que alrededor de esta región que manifiesta una grieta. Las grietas por solidificación ocurren a altas temperaturas durante la etapa final de enfriamiento. Tras la solidificación se forma una red sólida coherente, con lo que se comienzan a acumular tensiones en el aporte de soldadura debido a la contracción. El agrietamiento generalmente no llega a la superficie [12]. El punto 3 pertenece al metal base de titanio (61.89% at.), pero que se encuentra afectado oxígeno (32.5% at.) debido a su naturaleza reactiva, y también tiene aluminio (6.22% at.) que migra desde la matriz de alúmina disuelta en la zona de fusión. Mientras tanto, los precipitados formados por la difusión de los elementos del metal de aporte (MBF-15) y de la matriz del material compuesto (Al_2O_3) sobre el titanio base serian descritos por el punto 4. Dichos precipitados están compuestos principalmente con titanio (48.17% at.) y níquel (15.52% at.), lo que coherente con las fases Ti-Ni del patrón de DRX en figura 6.27; mientras que el oxígeno detectado puede estar describiendo parte del metal base oxidado debido a que el mapeo elemental en dicha zona muestra esencialmente a el níquel y titanio como parte de los precipitados.

Tabla 6.7 Análisis semicuantitativo de los elementos químicos correspondiente a la figura 6.28.

Punto	Composición química (% at.)						
	Al	O	Ti	Ni	Cr	Fe	Si
1	41.48	58.12	0.4	-	-	-	-
2	3.29	32.5	50.38	10.85	1.86	0.45	0.67
3	6.22	31.89	61.89	-	-	-	-
4	1.35	31.72	48.17	15.52	2.08	0.67	0.49

Cuando se incrementa el tiempo de unión a 10 minutos en el sistema 5SiC/Ti resulta en un daño en la zona de fusión como se muestra en la figura 6.29a. Este defecto se trata de un conjunto de grietas a lo largo de dicha zona como sucede en las uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ unida a 10 minutos (ver, figura 6.25). En la zona afectada por la difusión no aparecen defectos que la afecten, gracias al ataque químico es posible observar la microestructura martensítica en toda esta región. En definitiva, se trata de los problemas que conlleva unir dos materiales disimiles con diferentes CTE que fue discutido en las secciones anteriores. Con el análisis puntual de la figura 6.29b y la tabla 6.8 se examina la zona de fusión. El punto 1 pertenece a la matriz de Al_2O_3 . Los puntos 2 y 3 describen a los precipitados y la matriz metálica que los rodea respectivamente. El precipitado analizado por el punto 2 contiene principalmente titanio (50.27% at.) y oxígeno (28% at.) seguido de los elementos de la lámina de aporte, níquel (15.08 % at.), cromo (2.01% at.) y silicio (1.01% at.), y proveniente de Al_2O_3 está el aluminio (2.68% at.). El níquel líquido se puede unir consistentemente sobre superficie de carbono (diamante), a través de la formación de una película de níquel fina y uniforme. Por otra parte, el cromo puede reaccionar con el carbono superficial y reaccionar para formar carburos durante la soldadura fuerte. La formación de carburos disminuye la energía interfacial mejorando la infiltración del diamante por los metales de relleno [183]. Simultáneamente la matriz (punto 3) también contiene principalmente titanio (66.87% at.) y oxígeno (24.39% at.), con aluminio (8.28% at.). Enseguida en la parte inferior de la zona de fusión se encuentra el punto 4 que es similar al punto 3 pero con un mayor contenido de aluminio (15.3% at.). Como resultado el aluminio se difunde heterogéneamente en la zona de fusión a partir de los restos de Al_2O_3 fundidos durante el tiempo de permanencia a 1135°C. Cuando se compara la unión 5SiC/Ti fabricada a 10 minutos en argón con lo observado en la unión $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ bajo los mismos parámetros (ver, figura 6.5), la disolución de Al_2O_3 en la zona de fusión es menos caótica cuando está presente el refuerzo de SiC; probablemente cuando el aporte fundido se infiltra entre los límites de grano de Al_2O_3 las partículas de refuerzo regulan las porciones desprendidas, al ser más pequeños y homogéneos los desprendimientos se diluyen más fácilmente en el metal de aporte fundido junto con la parte del titanio base que también se disuelve durante el proceso de soldadura fuerte.

disminuyendo su contenido proporcionalmente a lo largo de la zona de difusión. Finalmente, los puntos 6 y 7 corresponden a los precipitados. La principal diferencia es que el punto 6 posee una importante cantidad de níquel (17.96% at.) mientras que el punto 7 se trata de Ti-O; esto es acorde con los resultados de DRX donde se detectan las fases estables de TiNi y TiNi₂ que serían estos precipitados (ver, figura 6.27).

En el mapeo elemental general de la unión 5SiC/Ti producida por 10 minutos de la figura 6.30a, se puede observar que las partículas de carburo de silicio dispersos en la matriz de alúmina se mantienen estables y, aparentemente no hay difusión del SiC hacia la zona de fusión. En la ampliación a la frontera 5SiC-interfase de la figura 6.30b pueden observarse las fracturas y algunos pequeños desprendimientos en la zona debido al corte transversal y pulido de la muestra. También se observa una capa de reacción rica en níquel y cromo sobre la superficie del compuesto 5SiC, similar a lo sucedido en las uniones Al₂O₃/Ti unidos a 10 minutos (ver, sección 6.4.4). Sin embargo, la capa no cubre completamente toda la línea de la superficie puesto que en la zona cercana a las partículas de refuerzo de carburo de silicio disminuye drásticamente su contenido. El níquel, cromo, hierro y silicio disueltos en titanio son estabilizadores de la fase Ti β -eutéctico [118]; además estos elementos tienden a formar compuestos intermetálicos durante el proceso de soldadura fuerte, que eventualmente formarán una capa de reacción. Dicha capa puede estar constituida de intermetálicos de titanio frágiles, como el intermetálico titanio-níquel el cual posee una alta dureza y poca ductilidad. Lo que se recomienda es que el metal de aporte tenga la menor cantidad de estos elementos o que el proceso de soldadura fuerte sea lo más rápido posible para minimizar la formación de intermetálicos [12, 118]. En consecuencia, en el ensamble 5SiC/Ti se forma la capa de reacción que se adhiere preferentemente sobre la matriz de Al₂O₃, posiblemente los intermetálicos formados en la capa son frágiles por lo que durante la preparación de la muestra se fracturan provocando el desprendimiento de algunos micro fragmentos, lo que resulta en la explicación de parte del daño interfacial en la unión. Sin embargo, a causa de la baja cantidad de estos elementos no es posible la detección de los intermetálicos formados entre ellos ni tampoco la fase β -Ti a través del análisis convencional por DRX (ver, figura 6.27). Analizando la zona afectada por la difusión, mostrada en la figura 6.30c, se tiene el mapeo de la estructura martensítica en el titanio base. Es aquí que se observa claramente la difusión del aluminio en el metal base, así como del níquel y cromo del metal de aporte; el resultado del mapeo de hierro no es claro debido a que se encuentra en baja cantidad en el aporte (<4.96% en peso) y se solubiliza completamente en el metal de aporte. Por otra parte, el silicio presenta la formación de precipitados dispersos, que por efecto del calentamiento por el proceso de soldadura fuerte disminuyeron su tamaño en la matriz de titanio, como ya fue mencionado en la sección 6.1 y 6.3.2. En definitiva, no hay afectaciones del silicio sobre el metal base, pero se espera un incremento de la dureza en dicha zona.

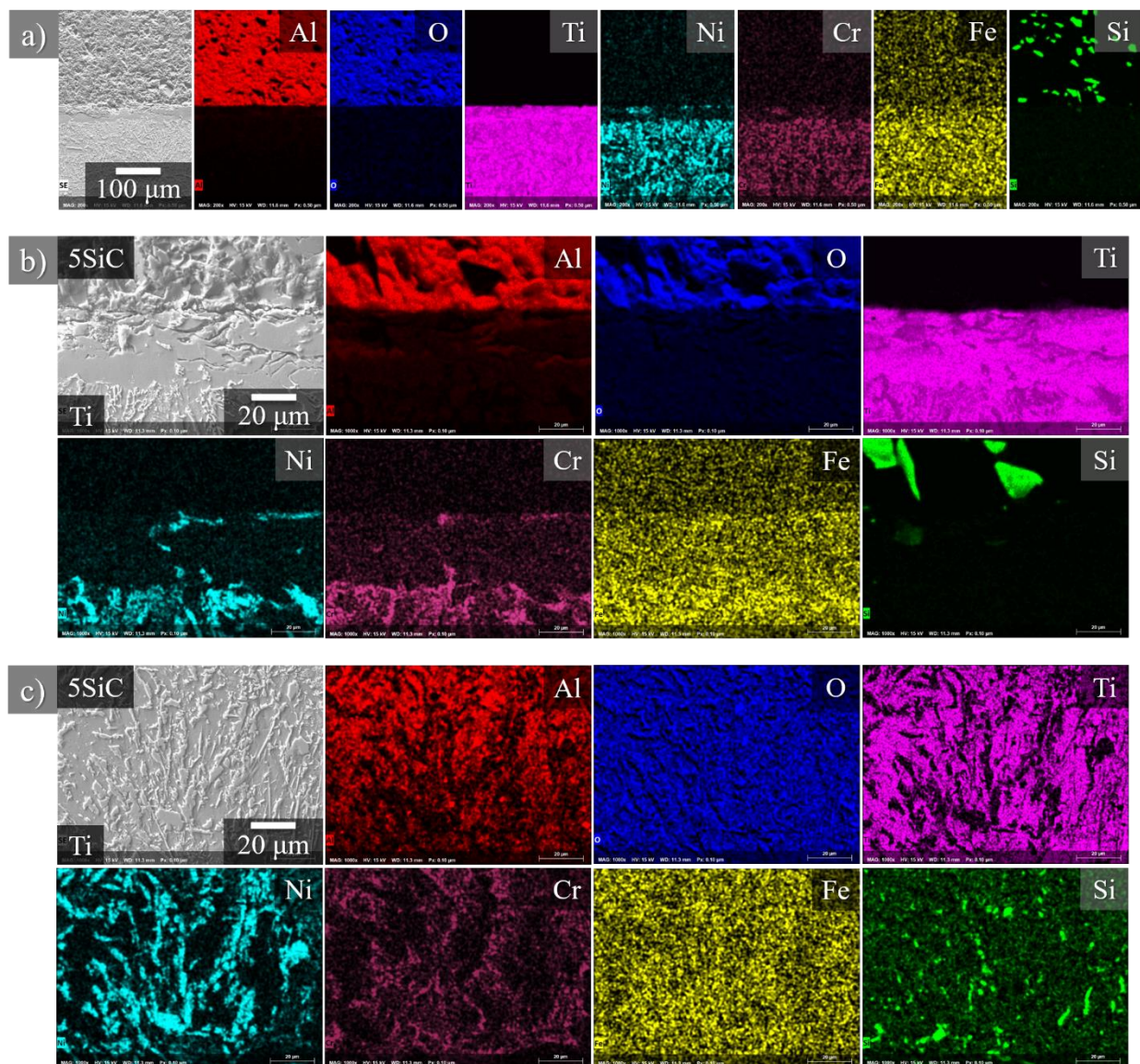


Figura 6.30 Imágenes por mapeo elemental realizado en MEB de la unión 5SiC/MBF-15/Ti producido a 1135°C/10 minutos en atmósfera de argón: a) 200x, b) 1000x en zona de fusión y c) 1000x en la zona afectada por la difusión.

6.5.2 Uniones 5SiC/MBF-15/Ti producidas en atmósfera de vacío

La siguiente parte trata de las uniones realizadas bajo atmósfera de vacío para el compuesto 5SiC. Los patrones de DRX de las uniones producidas a 1135°C y 1200°C bajo este parámetro se analizan a través de la figura 6.31. Uno de los puntos más importantes al comparar estas uniones es que al realizar el proceso de unión en vacío la oxidación del titanio base es prácticamente eliminada. En el caso de los materiales base, se detectan las fases de α -Ti, Al_2O_3 y SiC para los materiales base de titanio y el material compuesto respectivamente. También se encuentran la fase estable de TiNi que se formó durante el proceso de soldadura fuerte como efecto de la interacción del material de aporte (MBF-15) sobre el metal base.

Definitivamente la atmósfera de vacío promovió que se alcanzara rápidamente y sin dificultades la formación de la fase estable, desde 1 minuto de permanencia a 1135°C y 1200°C, en contraste con los resultados de los ensambles 5SiC/Ti bajo atmósfera de argón que logró la aparición de las fases estables TiNi y Ti₂Ni hasta los 10 minutos de unión (ver, figura 6.27).

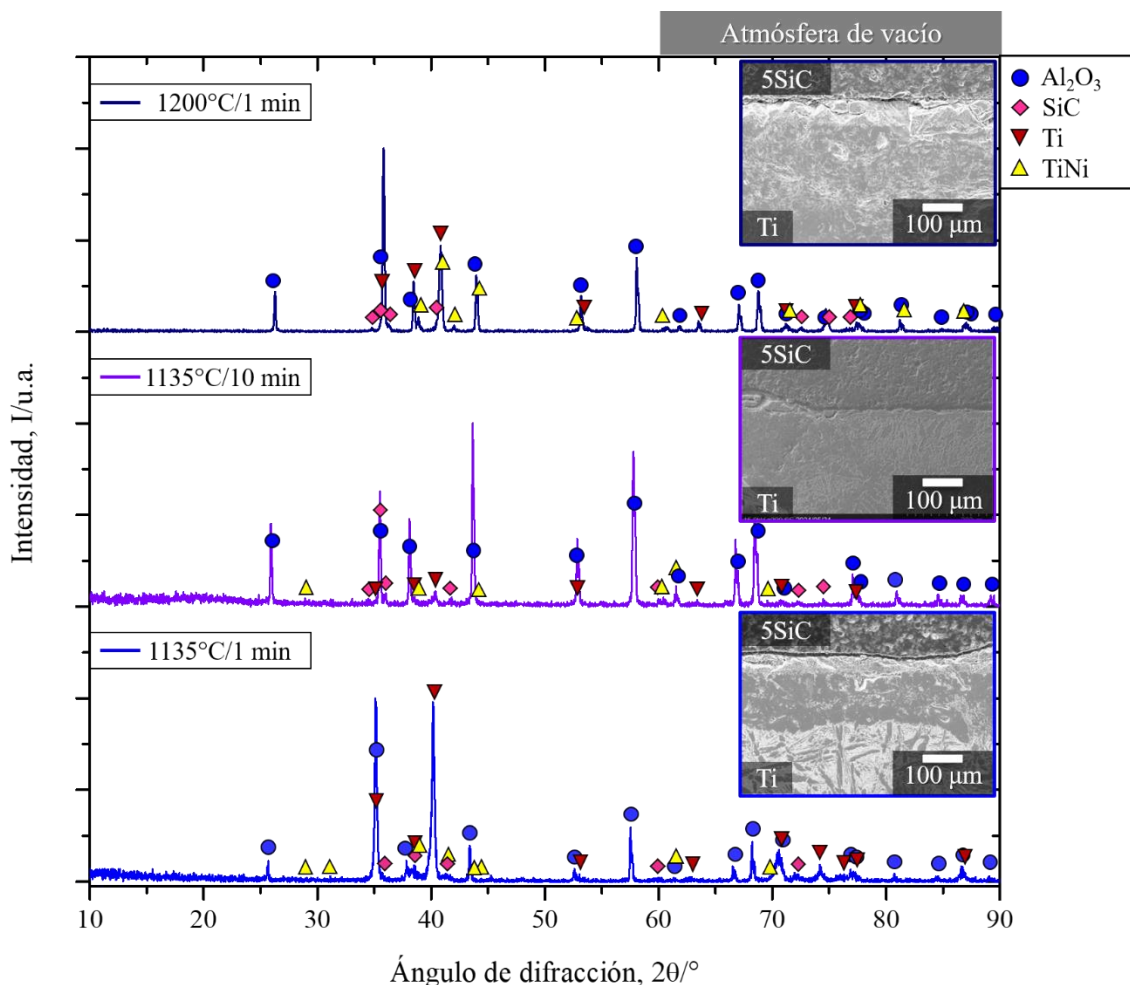


Figura 6.31 Patrón de DRX e imágenes del corte transversal por MEB del sistema 5SiC/MBF-15/Ti unido en vacío durante 1 y 10 minutos a 1135°C y 1200°C.

Las imágenes de los 3 diferentes ensambles que acompañan a los patrones de DRX de la figura 6.31 evidencia que ocurre daño interfacial importante en la frontera entre cerámico e interfase, lo que se analiza a continuación. Las figuras 6.32a y 6.32b comparan directamente los ensambles 5SiC/Ti fabricados a 1135°C por 1 y 10 minutos, respectivamente, en ellos se encuentra una descohesión que atraviesa toda la muestra dividiendo la parte metálica del compuesto 5SiC. No obstante, se debe considerar que durante el proceso de soldadura fuerte el conjunto se expande durante el calentamiento, por consiguiente, el espacio entre las superficies de la junta puede ampliarse o cerrarse cuando el metal de aporte comienza a derretirse y moverse [12]. Como resultado la fractura interfacial en las uniones 5SiC/Ti ocurre justo en la frontera de

la interfase metálica y el compuesto no metálico. En los mapeos de las figuras 6.32b y 6.32c queda claro que en la zona de descohesión se encuentra el elemento carbono puesto que se trata de la infiltración entre las grietas de la resina acrílica utilizada para el montaje.

Examinando el efecto de metal de aporte sobre el ensamble 5SiC/Ti realizado a 1 minuto de la figura 6.32b, solamente se detecta la difusión del níquel y cromo hacia el metal base de titanio. Esto ocurre porque se trata de los elementos principales en el aporte MBF-15, 75.18% y 14.41% en peso de Ni y Cr respectivamente (ver, figura 6.3); mientras que el Si, C y Fe se solubilizan completamente en el metal fundido. La difusión en la estructura cristalina del titanio hexagonal (α -Ti) es anisotrópica. La mayoría de los átomos de impurezas metálicas se disuelven como átomos por sustitución. El carbono difunde por el mecanismo intersticial [184]. Cabe señalar que el aluminio, oxígeno y silicio que constituyen al compuesto 5SiC no sufren de descomposición durante el proceso de unión, solo ocurre difusión de aluminio hacia la zona de fusión para la formación de la interfase de unión; el aluminio forma una línea de difusión homogénea a lo largo de toda la interfase de unión que cuenta con pocas micras de espesor, en contra parte con la difusión observada en el ensamble Al_2O_3 /Ti. Por lo que se refiere a la interfase formada para las uniones 5SiC/Ti a 1 y 10 minutos de unión, de las figuras 6.32b y 6.32c respectivamente, el espesor varía drásticamente en todo el ensamble. La interfase establecida a 1 minuto tiene aproximadamente 75-100 μm de espesor en los extremos del ensamble y es imperceptible en el centro. De manera semejante, a 10 minutos de tiempo de unión, en el centro del conjunto no se observa interfase, pero alcanza >150 μm de espesor en las orillas. Por tanto, durante el proceso de soldadura fuerte una gran cantidad de aporte fundido fluye hacia los extremos del conjunto extendiéndose heterogéneamente. En primer lugar, esto en parte se debe al diseño del portamuestras de alúmina empleado en los ensambles fabricados en vacío (ver, sección 4.3.2). En este dispositivo se aplica una presión en el centro del ensamble sándwich lo que fomentaría el desparramiento del metal líquido hacia los extremos del ensamble y, en el caso de un montaje incorrecto del ensamble sándwich se amplificaría el esparcimiento del metal fundido. El segundo factor probablemente se debe a que, como se mencionó anteriormente (ver, sección 6.5.1), las partículas de refuerzo de carburo de silicio que evitan desprendimientos del material compuesto también impiden una infiltración suficiente del metal fundido entre los granos de Al_2O_3 que eviten el desparramiento del metal fundido. En tercer lugar, la atmósfera de vacío disminuye la viscosidad del metal de aporte fundido respecto a la atmósfera de argón, por tanto, a mayor fluidez del líquido fundido el ensamble es más susceptible desparramiento del mismo. Como resultado un mayor tiempo de permanencia a alta temperatura (10 minutos a 1135°C) permite que una mayor cantidad de metal sea desplazado; simultáneamente también incrementa el tamaño de la zona afectada por la difusión, llegando a alcanzar las 500 μm en el centro del ensamble (ver, figura 6.32).

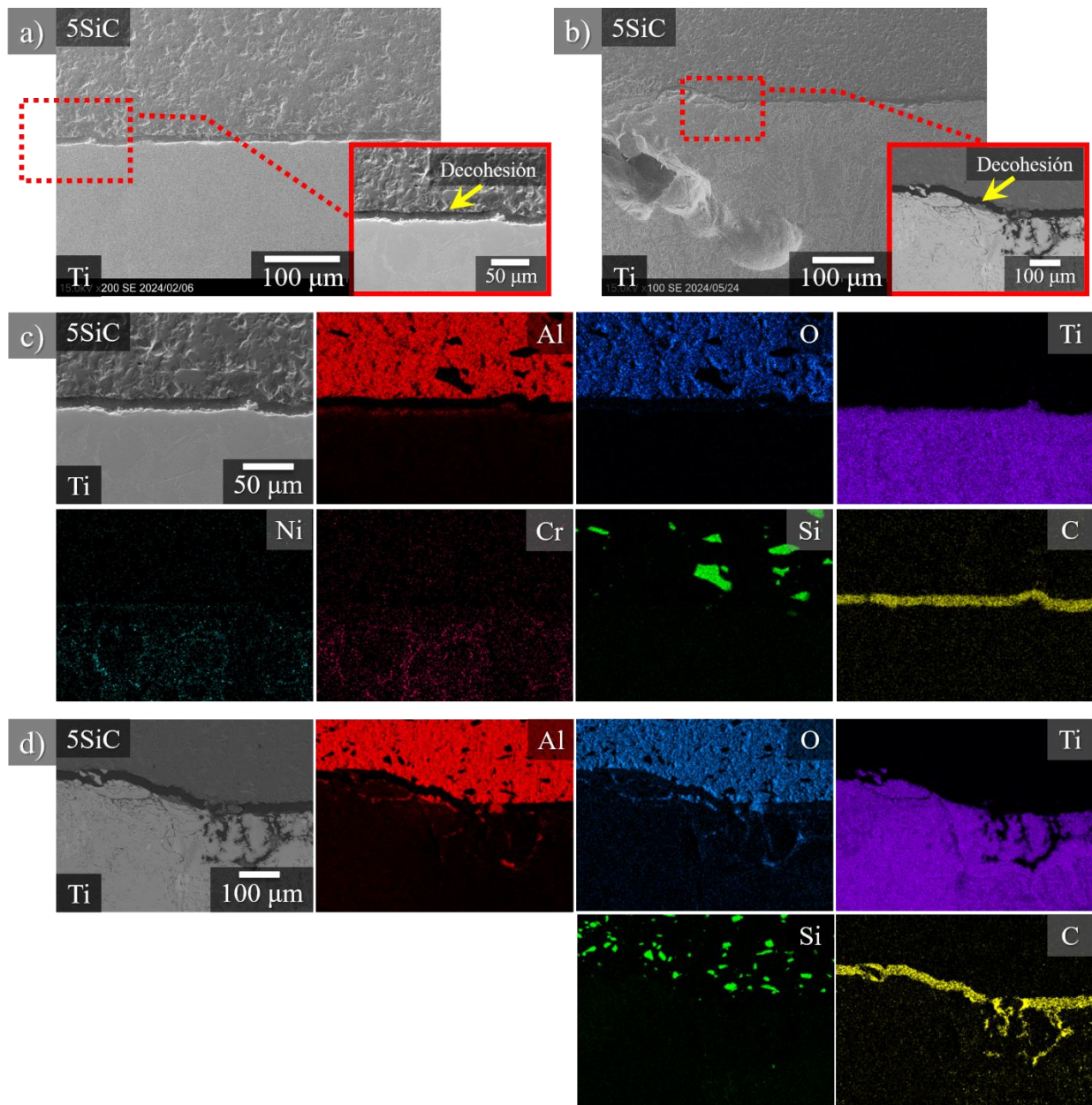


Figura 6.32 Imágenes de MEB de la unión 5SiC/MBF-15/Ti producida a 1135°C/1 minuto en vacío.
Unión a: a) 1 minuto y b) 10 minutos. Mapeo elemental: c) 1 minuto y d) 10 minutos.

En la realidad las interfases de unión son el origen de poros, microfisuras, tensiones de desajuste local y fases intermetálicas frágiles [8]. Al analizar la figura 6.32c ocurre un agrietamiento importante en la zona de fusión o interfase en el ensamble unido a 10 minutos. Se observa que parte del Al_2O_3 del compuesto 5SiC se desprendió y fue arrastrado por el metal líquido durante el proceso de soldadura fuerte; y una vez se solidifica, el cerámico queda atrapado promoviendo el agrietamiento de la región circundante debido a la diferencia en la expansión térmica con el metal. Posteriormente, la resina acrílica se infiltra sobre el conjunto de grietas en el ensamble durante el montaje de la muestra, de ahí que en el mapeo elemental se

observe el carbono impregnando en dicho defecto en la zona de fusión. Además, el corte transversal probablemente desprendió los restos de Al_2O_3 dado que la superficie no es completamente uniforme.

Otro punto importante a aclarar es respecto a la aparición de macroporos en los ensambles producidos bajo atmósfera de vacío, esto ocurre sin diferenciar el tipo de ensamble: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, $5\text{SiC}/\text{Ti}$ o $15\text{SiC}/\text{Ti}$. Generalmente, estos macroporos aparecen en los extremos de los ensambles sobre la zona afectada por la difusión, como se puede observar en la fotografía de la figura 6.5. Sin embargo, es relevante mencionar que el sistema $5\text{SiC}/\text{Ti}$ unido a $1135^\circ\text{C}/10$ minutos fue el más afectado debido a la aparición de los poros en la región central del ensamble (ver, figura 6.32b). Las atmósferas de vacío de calidad industrial y de gas inerte son capaces de prevenir la degradación de la mayoría de las soldaduras fuertes durante ciclos de calentamiento normales. Sin embargo, el vacío puede volatilizar ciertos materiales como el zinc, magnesio y cadmio. La volatilización de componentes puede causar poros en las juntas [8]. No obstante, para el titanio y el aporte MBF-15 la soldadura en atmósfera de vacío no provoca ningún problema de volatilización o degradación, en realidad se recomienda el empleo de estos materiales bajo este tipo de atmósferas [110, 118]; por tanto, queda descartada esta cuestión. Al realizar soldadura, el metal de aporte solidificado y los materiales de inicio tienen composiciones diferentes por lo que rara vez se logra un equilibrio microestructural, de modo que se debe tener en cuenta la posibilidad de formación de compuestos intermetálicos, fusión eutéctica y/o porosidad debido a la difusión de Kirkendall [8, 12]. El efecto Kirkendall, o efecto Frenkel, sucede cuando hay un desequilibrio en la velocidad de difusión de diferentes componentes metálicos derivado de las diferencias entre los coeficientes de difusión. Lo que implica que, al romperse el equilibrio de las fuentes y sumideros de vacantes, la concentración de vacancias incrementa drásticamente promoviendo la formación de huecos [8, 185–187]. Solo es necesario tan solo 1% de exceso relativo de concentración de vacantes para iniciar la nucleación de huecos [185]. Además del desarrollo de poros, el efecto de Kirkendall puede manifestarse como tensión interna y deformación dentro del material [186]. También se ha de considerar que, durante la transformación alotrópica del titanio, sucede una importante difusión volumétrica que cuando se trata de una aleación pura no da lugar a la formación de poros; no obstante, la difusión por el efecto de Kirkendall se ha reportado en algunas aleaciones de titanio [187]. En definitiva, en la etapa final del proceso de soldadura fuerte el metal fundido se contrae durante la solidificación, la contracción provoca tensión interna ya que el metal solidificado ocupa menos volumen. Simultáneamente comienza la difusión del níquel hacia el titanio; sin embargo, la difusión se incrementa rápidamente llevando a producir el efecto de Kirkendall. Posiblemente la formación de poros ocurre debido a la ausencia de oxígeno en los ensambles por su proceso de fabricación bajo atmósfera de vacío (ver, figura 6.31). Cuando el oxígeno se encuentra solubilizado en el titanio ocupa los intersticios de la red hexagonal compacta y, como resultado, los sitios ya no se encuentran disponibles para que otros elementos logren

difundir; es decir, el oxígeno es inamovible en la red del titanio lo que obstaculiza la difusión de otros solutos [184]. Por lo tanto, en ausencia de oxígeno no existe impedimento para que se efectúe una rápida difusión sustitucional de níquel en el titanio. Además, el tiempo total del proceso de soldadura fuerte en atmósfera de vacío es superior al realizado en atmósfera de argón (ver, figura 4.9), la velocidad de calentamiento y enfriamiento es de 4.75°C/min y 6°C/min respectivamente, por lo que bajo atmósfera de vacío hay bastante tiempo para que suceda la difusión de Kirkendall. Además, según lo reportado por Motyka y col. [188], las cavidades formadas por el efecto Kirkendall en titanio ocurren por la precipitación de vacantes sobresaturadas producidas por corrientes de difusión desiguales, desde el titanio aleado (Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn) hacia el titanio puro comercial (98.9% de pureza). La elección de la combinación correcta de los parámetros de procesamiento es fundamental para evitar problemas como la porosidad de Kirkendall; por lo que se recomienda emplear un aporte delgado que permita un tiempo de unión corto y una zona de metal líquido estrecha [12]. Esto explicaría por qué la muestra 5SiC/Ti unido a 1135°C/10 min tiene un mayor daño por la presencia de poros, dado que en este sistema tiene la mayor cantidad del metal fundido extendido hacia las orillas del ensamble, hay una mayor área para que los elementos del aporte MBF-15 difundan y, en consecuencia, el metal base se sobresatura rápidamente dejando atrás una gran cantidad de vacancias.

Ahora bien, al incrementar la temperatura de unión a 1200°C en el sistema 5SiC/Ti se observa un daño interfacial importante a lo largo de la interfase, como se examina en la figura 6.33. En primer lugar, existe una grieta que divide al compuesto 5SiC del metal similar a lo sucedido en uniones producidas a 1135°C (ver, figura 6.32), sin embargo, en este caso la infiltración de la resina en la grieta es menor (ver, figura 6.33b). La viscosidad del metal líquido disminuye con el incremento de la temperatura, por lo que a mayor fluidez tiene una mejor interacción superficial sobre el compuesto 5SiC; lo que conduciría a la formación de intermetálicos estables sobre la interfase de unión y la frontera interfase-5SiC. Así que, durante el enfriamiento los intermetálicos más frágiles formarían micro grietas internas, debido a que éstos serían los sitios susceptibles para aliviar la tensión acumulada [12]. Seguramente, las microgrietas formadas a 1200°C son de corto alcance y no están interconectadas, por ello, una vez que se emplea la resina acrílica de montaje, la infiltración ocurre solamente sobre las grietas más grandes expuestas en las orillas del ensamble que terminan por abrirse paso sobre las grietas más cercanas y débiles, por ello no separarían completamente las superficies metálica y cerámica. En segundo lugar, hay desprendimientos importantes a lo largo de la zona de fusión causados durante el corte transversal, desbaste y pulido del ensamble realizados para su análisis. Con lo que se corroboraría la presencia de intermetálicos frágiles en la interfase de unión (zona de fusión).

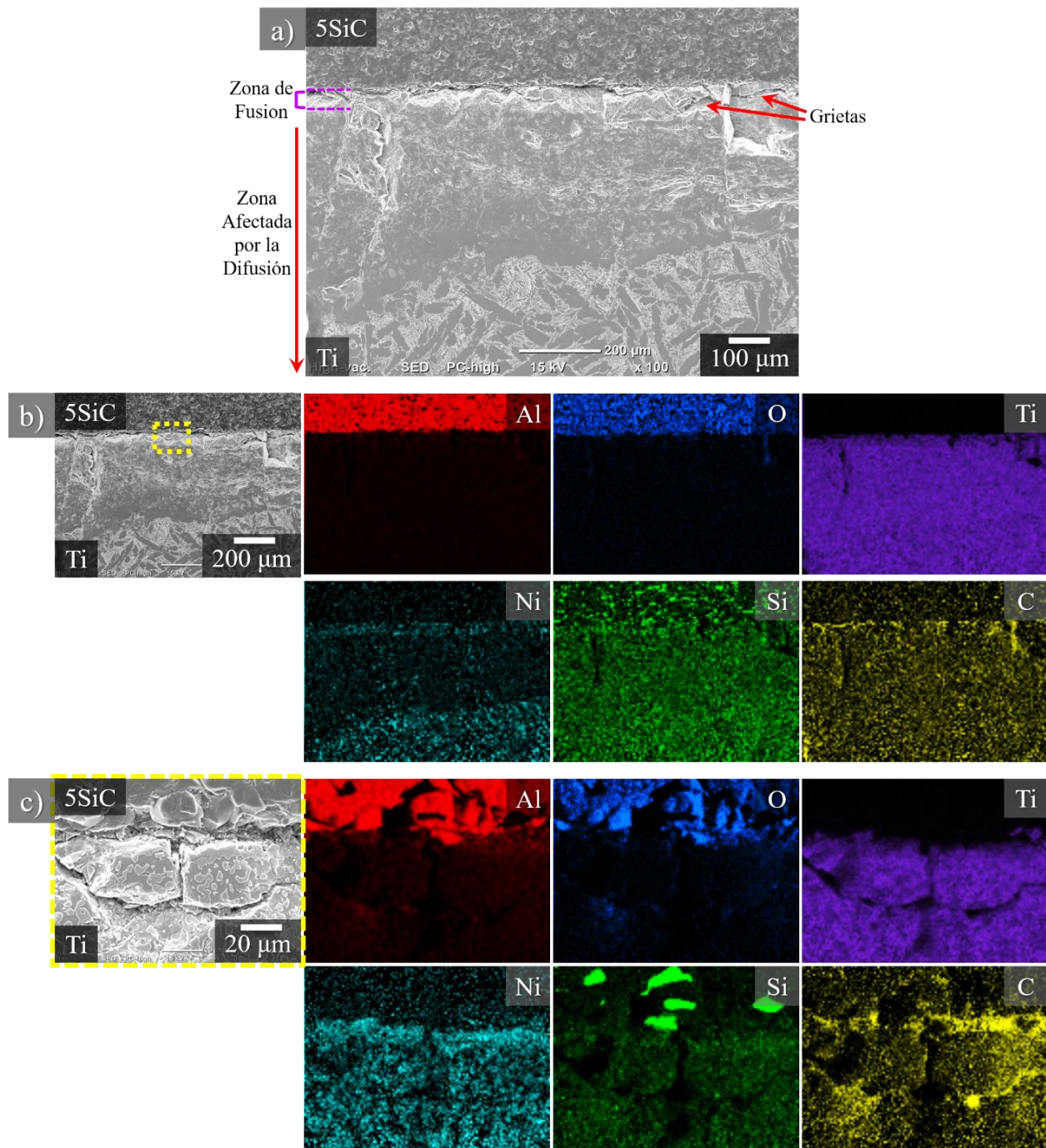


Figura 6.33 Imágenes de MEB de la unión 5SiC/MBF-15/Ti realizadas a 1200°C/1 minuto en atmósfera de argón. a) Vista general y b) mapeo elemental a 100 x, c) acercamiento a 1000x.

Con el mapeo elemental de la figura 6.33c, que se trata de una ampliación sobre la zona de fusión del ensamble fabricado a 1200°C, queda claro que la infiltración de resina en el ensamble es baja y no tan agresiva como para separar completamente las superficies, además, se observan precipitados ricos en níquel sobre una matriz de titanio y níquel. Esta microestructura es similar a lo reportado para la fundición de

aleación Ti-Ni la cual consta de una matriz de TiNi con dendritas de la fase Ti_2Ni , dicha estructura es característica del proceso de enfriamiento [189]. En el caso del ensamble 5SiC/Ti las dendritas en la zona de fusión son más equiaxiales y, de acuerdo con los resultados obtenidos de DRX (ver, figura 6.31) la fase TiNi describiría a la matriz formada en la zona de fusión y los precipitados de la zona afectada por la difusión, sin embargo, no es detectada la fase Ti_2Ni posiblemente a que los precipitados son micrométricos y se encuentran en muy poca cantidad distribuidos cerca de la frontera con el compuesto 5SiC.

Cuando el mismo ensamble se fabricó bajo atmósfera de argón entre los precipitados formados se encuentra Ti_2Ni (ver, figura 6.27), por lo que es acertado que se encuentre dicha fase empleando la atmósfera de vacío. La formación de compuestos intermetálicos en el sistema binario Ti-Ni depende de varios factores, uno de ellos consiste en que un intermetálico con energía interfacial baja nucleará fácilmente como los resultados mostrados para Ti_2Ni y TiNi [178]. La estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo (BCC) es la que adoptan las fases TiNi y Ti_2Ni [177, 181, 182, 189], considerando que Al_2O_3 (matriz del compuesto 5SiC) tienen una estructura hexagonal compacta (HCP), implicaría que en el ensamble compuesto-metal se formaría una interfase atómica incoherente. La disposición atómica en la interfase es muy importante debido a que afecta al trabajo de adhesión. En la interfase incoherente o semicoherente los átomos dentro del plano interfacial no inciden, por tanto, el desajuste en la red puede introducir dislocaciones que debilitan y reduce la densidad de los enlaces [88]. Para uniones disímiles este último punto sería un factor más que influye en la consistencia de la unión, así que también se debe considerar cómo el metal líquido afecta a los sustratos base durante la soldadura fuerte. En la tabla 3.4 se observa que la tensión superficial del Ni-Ti sobre la superficie de Al_2O_3 es baja, lo que señala un trabajo de adhesión alto, permitiendo una buena compatibilidad para formar la unión. Igualmente, analizando las figuras 3.9a y 3.10 se encuentran los ángulos de mojado del níquel y TiNi sobre la superficie de Al_2O_3 y SiC respectivamente; para el sustrato de Al_2O_3 queda claro que el incremento del contenido de titanio incrementa el mojado, mientras que para SiC el níquel y TiNi tienen una mojado moderado sobre él. En conclusión, la fase TiNi tiene una buena adhesión sobre la superficie de la matriz del compuesto (Al_2O_3), mientras que el 5% en peso de las partículas de refuerzo de carburo de silicio no afectan a la adherencia del metal líquido sobre la superficie total del compuesto 5SiC; sin embargo, debido a la incoherencia atómica en la frontera metal-compuesto se trata de una zona delicada, por lo que fácilmente se establecen microgrietas.

Por otra parte, en la figura 6.34 a través de un escaneo lineal se comparan a los ensambles 5SiC/Ti unidos a 1135°C y 1200°C durante 1 minuto respectivamente, los resultados sobre la difusión de los elementos son similares en ambos casos; un bajo contenido de aluminio difunde hacia el metal base de titanio y el silicio describe a las partículas de carburo de silicio que se encuentran como refuerzo en el compuesto 5SiC. Enseguida se observa la descohesión del ensamble unido a 1135°C, pero no hay otros tipos de defectos

relevantes en la interfase ni en la zona afectada por la difusión; por el contrario, al unir a 1200°C los desprendimientos, poros y grietas son evidentes. En consecuencia, la producción de ensambles 5SiC/Ti en atmósfera de vacío sin importar la temperatura empleada, se forman intermetálicos estables Ti-Ni en la interfase que, aunque son duros provocan microgrietas en la frontera o interfase incoherente entre el compuesto-metal. Como ya se discutió para las figuras anteriores, a baja temperatura (1135°C) las grietas están en mayor cantidad por lo que se interconectan y separan las superficies unidas al finalizar el proceso de soldadura fuerte, mientras que a mayor temperatura (1200°C) hay mayor cantidad de los intermetálicos que, aunque impiden la completa separación de las superficies, alcanzan a formarse en toda la zona de fusión y fragilizando dicha región.

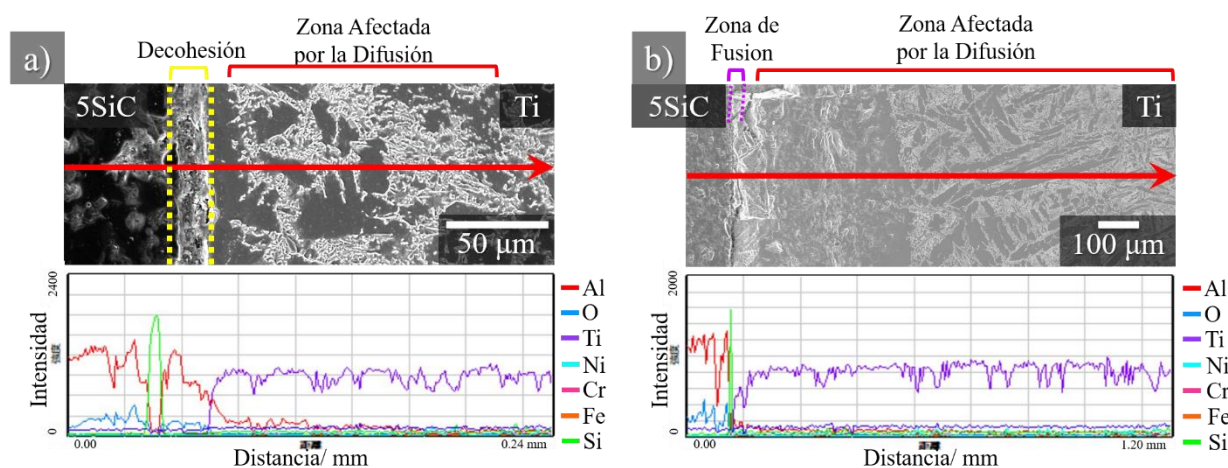


Figura 6.34 Análisis por escaneo lineal de 5SiC/MBF-15/Ti producida en vacío. a) 1135°C/1 minuto y b) 1200°C/1 minuto.

La resistencia y formación de la unión por soldadura fuerte depende del diseño de la unión, la temperatura de soldadura fuerte, la cantidad de metal de aporte para soldadura fuerte aplicado, la velocidad de calentamiento y muchos otros factores que constituyen la técnica de soldadura fuerte [12]. Una forma de mejorar los ensambles 5SiC/Ti es aplicar de forma homogénea presión entre las superficies a unir. La aplicación de fuerza de compresión puede eliminar las vacantes, la concentración y formación de poros [8, 185]. Aunque la aplicación de presión puede ayudar a mejorar el contacto entre la lámina de material de aporte y el sustrato, en exceso puede provocar la expulsión de la zona líquida [12]. Esto último es lo sucedido en las uniones en vacío, por lo que mejorar el diseño del dado de montaje sería la mejor opción. Por otra parte, también puede mejorarse el desajuste entre los materiales que origina el agrietamiento a través de un tratamiento térmico posterior al proceso de soldadura fuerte. Se ha reportado que un recocido posterior a la soldadura en uniones de titanio en el rango de temperatura de 650 a 760 °C o un alivio de tensión posterior a la soldadura de 480 a 595°C podrían estar justificados para mantener la estabilidad

dimensional [12]; aunque realizar este proceso por encima de la transición β -Ti reduce la ductilidad del titanio [124]. No obstante, no se ha realizado tratamientos térmicos en sistemas disímiles de titanio con cerámico, por lo que no se aseguran los efectos que se obtendrán.

6.5.3 Uniones 15SiC/MBF-15/Ti producidas en atmósfera de argón

Ahora bien, en esta sección se examinan los ensambles que emplearon al compuesto 15SiC para unir a titanio bajo atmósfera de argón. En la figura 6.35 se encuentran los patrones de DRX para las uniones 15SiC/Ti realizados a 1135°C durante 1 y 10 minutos.

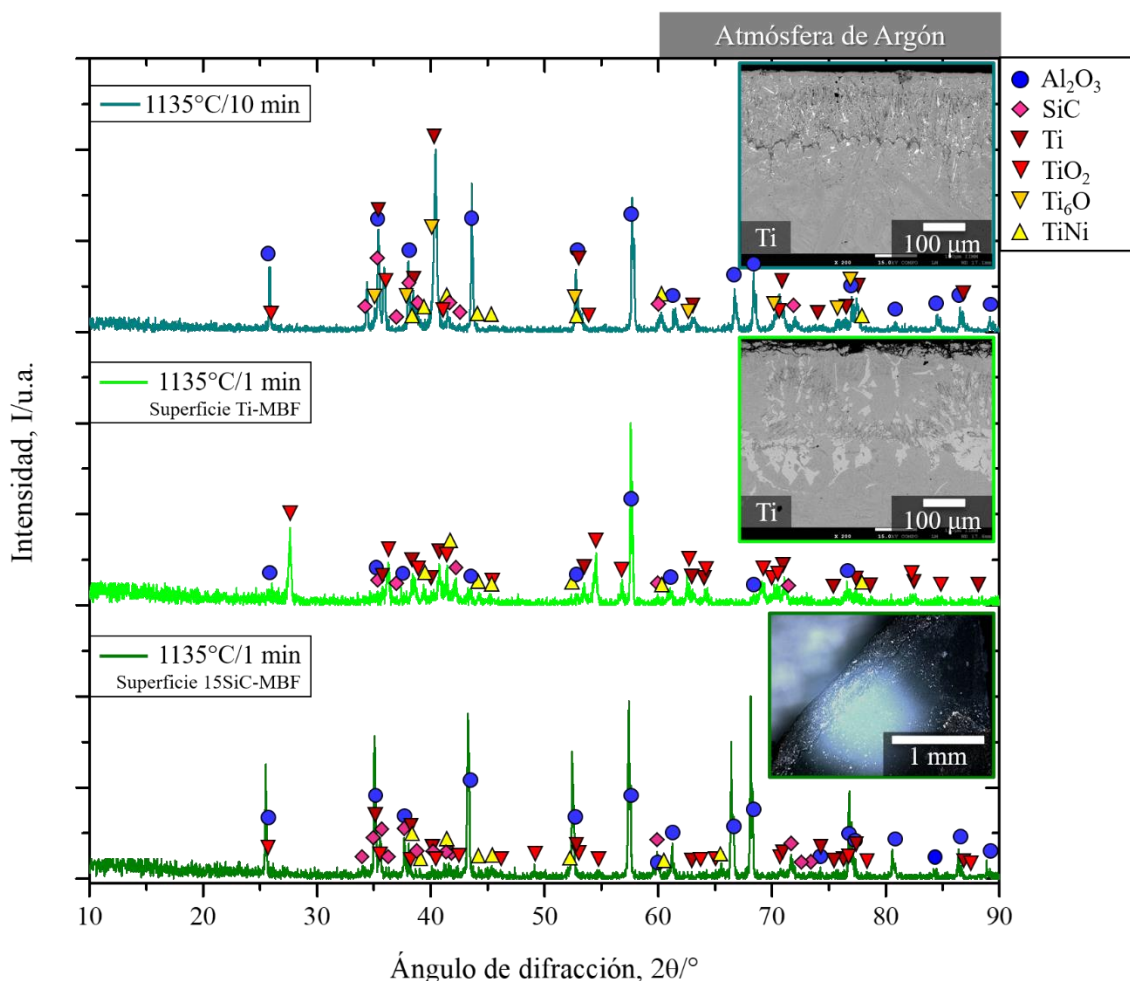


Figura 6.35 Patrón de DRX e imágenes del corte transversal por MEB y superficie del compuesto del sistema 15SiC/MBF-15/Ti unido en atmósfera de argón durante 1 y 10 minutos a 1135°C.

En primer lugar, fue posible el análisis de ambas superficies metal y compuesto que estuvieron en contacto con el MBF-15 para la unión a 1 minuto, dado que la interfase formada fue frágil y se logró la separación. Es así que los resultados tanto para la superficie de 15SiC como de titanio se detectan las mismas fases de

Al_2O_3 , SiC, Ti, TiO_2 y TiNi; teniendo como diferencia una mayor intensidad de las fases que corresponden a los materiales base según la superficie analizada. En segunda instancia, para el ensamble 15SiC/Ti unido por 10 minutos los resultados del corte transversal revelan las fases que corresponden a los materiales base, la fase TiNi formada en la interfase y adicionalmente la oxidación del titanio con las fases TiO_2 y Ti_6O .

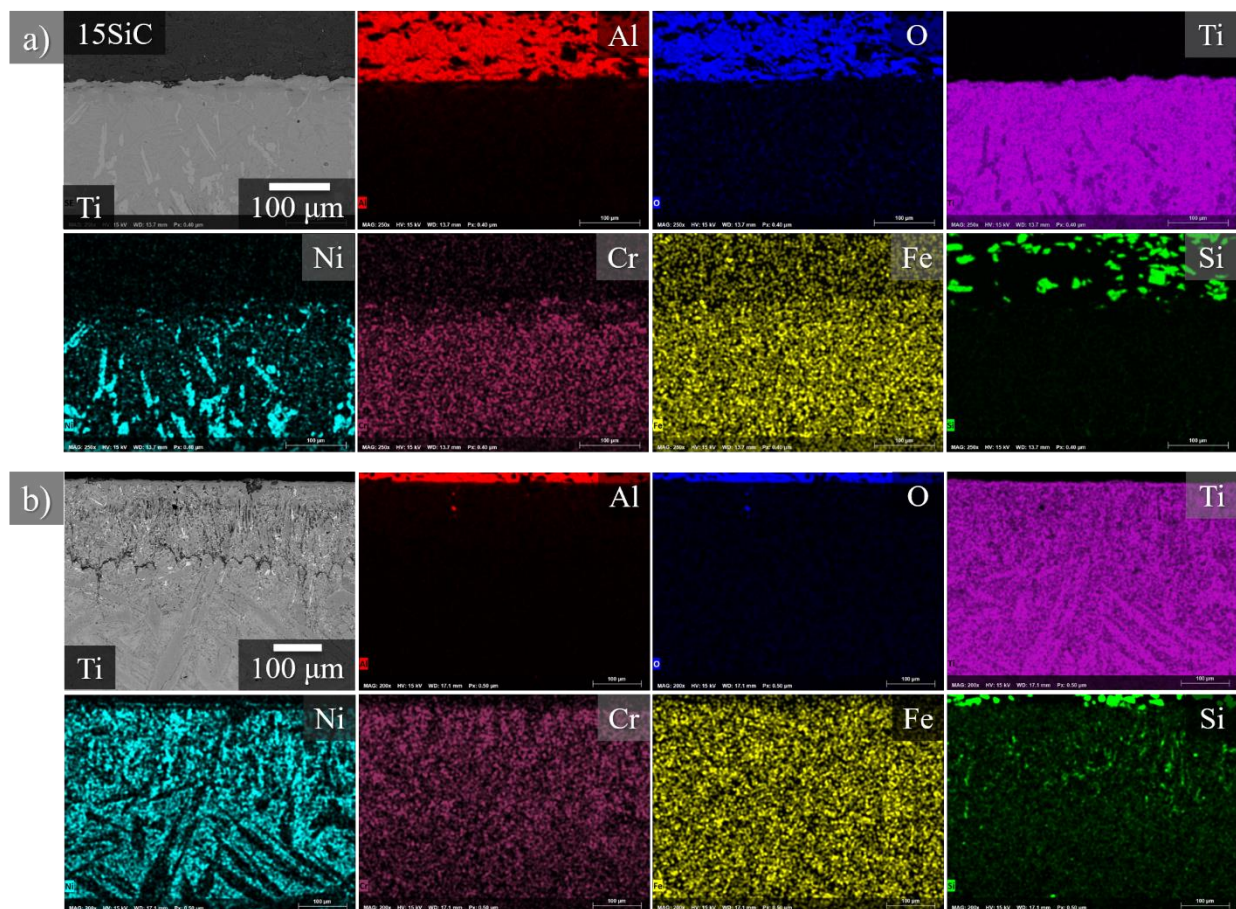


Figura 6.36 Imágenes por mapeo elemental realizado en MEB de la unión 15SiC/MBF-15/Ti producido a 1135°C en atmósfera de argón: a) 1 minuto y, b) 10 minutos de tiempo de unión.

Comparando directamente los resultados de 15SiC/Ti (ver, figura 6.35) con los patrones de DRX para 5SiC/Ti de la figura 6.27, se infiere que al contener una mayor cantidad de partículas de refuerzo en el compuesto 15SiC (15% en peso de SiC) se logra estabilizar las fases formadas en la interfase de unión bajo la atmósfera de argón. Además, la adhesión del metal fundido sobre las superficies disímiles es alto en vista de que, al separar las superficies, las partículas de todos los materiales, especialmente de TiNi y SiC, involucrados quedan adheridas en ambos sustratos. Sobre sustrato de grafito y diamante (carbono) la adhesión de metales disminuye de titanio a níquel. Mientras que cuando se trata de carburo de silicio, el titanio u otro metal se adhiere más fuertemente cuando la superficie termina con átomos de silicio; por el contrario, si la superficie termina en carbono la adherencia es débil [94]. Por tanto, debido al incremento

del contenido de 15% en peso de partículas de refuerzo en el compuesto (15SiC) hay más probabilidad de que dichas partículas posean silicio en el límite superficial y sobre todo se encuentren sobre la superficie a unir, de modo que el silicio permita la adherencia del titanio y níquel para formar la interfase de unión; además si logran enlazarse tendrán una alta resistencia.

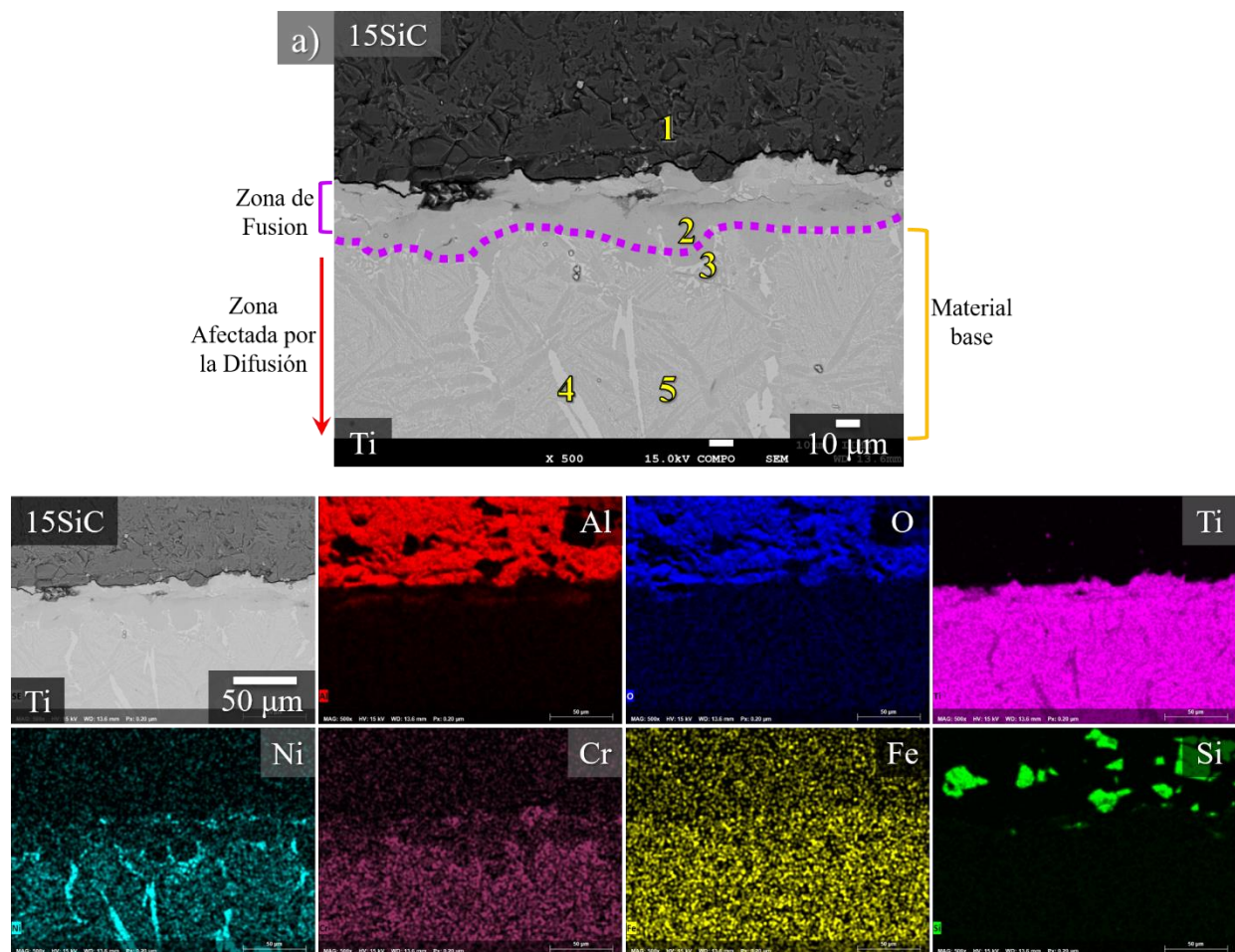


Figura 6.37 Imágenes de MEB de la unión 15SiC/MBF-15/Ti realizada a 1135°C/1 minuto en atmósfera de argón. a) Análisis puntual y, b) mapeo elemental.

A través de un mapeo elemental, mostrado en la figura 6.36, se analiza la vista general de ambos ensambles unidos por 1 y 10 minutos los cuales tienen un daño interfacial moderado (ver, tabla 6.1). En el compuesto 15SiC se aprecia una alta cantidad de partículas de SiC dispersas en la matriz de Al_2O_3 , en general el material compuesto se mantiene químicamente estable después del proceso de unión; por otra parte, en el metal base de titanio se observa la difusión de los elementos desde el metal líquido. La difusión es parte normal del proceso metalúrgico y contribuye a la formación de una buena unión, en la soldadura fuerte solamente necesita unos segundos para que el metal de aporte moje la superficie y posteriormente un mayor tiempo para fomentar la difusión [8, 12]. Durante 1 minuto (ver, figura 6.36a), se establecen grandes

precipitados ricos en níquel sobre toda la zona afectada por la difusión especialmente entre más se aleje de la interfase de unión; cuando se incrementa el tiempo a 10 minutos (ver, figura 6.63b), estos precipitados disminuyen su tamaño y se dispersan sobre los límites de grano de la microestructura martensítica y laminar en el titanio base. A través del mapeo no queda claro la formación de precipitados de cromo y hierro en la zona de difusión por lo que probablemente estén solubilizados en el titanio. Por su parte, el silicio proveniente del metal base se mantiene solubilizado en la red del titanio a 1 minuto de permanencia, pero a 10 minutos el silicio se difunde en pequeños precipitados distribuidos sobre la microestructura martensítica de la zona afectada por la difusión; estos precipitados pueden incrementar la dureza en la región.

Examinando la figura 6.37a se muestra una ampliación de la unión 15SiC/Ti unida durante 1 minuto, la cual tiene una grieta que recorre la frontera compuesto-metal y, en la zona de fusión hay microgrietas alrededor de ciertas fases dentro de la interfase solidificada y algunos desprendimientos. Mediante el análisis puntual y los datos de la tabla 6.9, el punto 1 se trata de la partícula de refuerzo de carburo de silicio que contiene principalmente 66.24% at. de Si, 10.98% at. de C y 21.17% at. de O, por lo que no hay una oxidación adicional de la partícula en el compuesto después de la soldadura fuerte (ver, figura 5.8 y figura 5.27). El punto 2 analiza la matriz de la zona de fusión que posee 60.98% at. de Ti, 34.75% at. de O y 4.27% at. de Al, de modo que hay una disolución importante del metal de titanio y del compuesto 15SiC que participa en el proceso de unión. Los puntos 3 y 4 corresponden a los grandes precipitados dentro de la matriz de titanio señalada con el punto 5. La matriz consta principalmente de 57.78% at. de Ti y 33.69% at. de O, el resto se trata de una baja cantidad de níquel, cromo y silicio (<5% at.). Entretanto los precipitados son bastante similares, tienen 49-50% at. de Ti, 32% at. de O, 13-15% at de Ni, 1.7% at. de Cr y 0.85% de Fe, la diferencia radica en que el punto 3 que se encuentra más cercano a la zona de fusión contiene 1.21% at. de Al originado de la difusión de alúmina del compuesto 15SiC.

Tabla 6.9 Análisis semicuantitativo de los elementos químicos correspondiente a la figura 6.37.

Punto	Composición química (% at.)							
	Al	O	Ti	Ni	Cr	Fe	Si	
1	1.26	21.17	0.35	-	-	-	66.24	10.98
2	4.27	34.75	60.98	-	-	-	-	-
3	1.21	32.29	49.87	13.52	1.72	0.85	0.54	-
4	-	32.79	50.17	14.53	1.66	0.85	-	-
5	2	33.69	57.78	3.12	2.55	-	0.86	-

Mediante el mapeo de la figura 6.37b se observa que el Al_2O_3 se disuelve en el metal fundido integrando al aluminio y oxígeno para constituir a la interfase, el aluminio no forma segregaciones. Además, hay una adhesión de níquel y cromo sobre la matriz de Al_2O_3 tal y como sucede en las uniones discutidas previamente. El oxígeno remanente dentro del hormo también afecta al metal base y el metal fundido, lo que da lugar a que se forme dióxido de titanio principalmente, como se revela por los patrones de DRX de la figura 6.35. El oxígeno se adsorbe en la superficie del metal líquido a través de procesos complejos que implican intercambios fluidodinámicos en la fase gaseosa, equilibrios específicos en la interfase líquido-gas e intercambios impulsados por adsorción/difusión en la región de la masa líquida/interfase [92]. Una importante característica es que el oxígeno tiene una mayor energía de enlace con el titanio que con cualquier otro elemento difusor; además, el oxígeno no ejerce atracción química sobre los difusores, pero si reduce la difusividad por su propia presencia. Durante la difusión lo que ocurre es que el oxígeno y los difusores comparten una red común formada por los intersticios de la red hexagonal compacta del titanio. Además, la difusión de elementos ligeros y pequeños como carbono, nitrógeno y oxígeno se difunden en varios ordenes de magnitud más rápido que los elementos metálicos con estructura cristalina BCC y FCC [184]. Con esta información se pueden esclarecer gran parte de los fenómenos que ocurren durante la soldadura fuerte entre los materiales compuestos (5SiC y 15SiC) y el titanio. Después de alcanzar la temperatura de permanencia, el aporte MBF-15 se funde completamente y entonces el metal fundido diluye la parte superficial del titanio y el Al_2O_3 . Aunque es importante considerar que en la etapa de calentamiento del ensamble sándwich existe difusión en fase sólida por lo que ya comienzan a formarse intermetálicos en la frontera metal de aporte-metal base, como se discutió para las uniones fallidas a 900°C (ver, sección 6.4.1); además, simultáneamente el oxígeno que no fue desplazado por el argón comienza a interactuar con el titanio base. El titanio, níquel y cromo líquidos tienen un buen mojado sobre la superficie de Al_2O_3 por lo que se adhieren a ella [96, 98], mientras tiene más probabilidad de que solamente el titanio se adhiera sobre las partículas de SiC debido a su afinidad con el silicio [94]. Posteriormente al comenzar la solidificación en la zona de fusión, el oxígeno llena los espacios en la red del titanio impidiendo difusión del resto de los metales, especialmente el níquel que es el metal base de la lámina de aporte MBF-15, esto provoca la segregación de níquel y su difusión hacia los límites de grano del titanio base (ver, figura 6.37b). Simultáneamente está ocurriendo la transformación alotrópica del titanio base de $\beta\text{-Ti}$ a $\alpha\text{-Ti}$, es decir de estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) a hexagonal compacta (HCP), el cromo y hierro tienen una estructura BCC mientras que el níquel y aluminio son FCC, lo que también contribuiría con su compatibilidad con la red del titanio para lograr difundir. Según la información recopilada por Nakajima y Koiwa [184], a 1100 K (~826°C) la difusividad del níquel y hierro en titanio HCP es alta, influida especialmente por el tamaño pequeño de los átomos de soluto respecto al solvente de titanio, mientras que el cromo y aluminio tendría una difusividad intermedia y baja respectivamente. Los difusores rápidos tienen

165

El estudio del efecto de una partícula de SiC sobre la interfase de unión formada se encuentra en la figura 6.38. Cabe aclarar que el corte transversal realizado a los ensambles compuesto-metal es macroscópico, por tanto, es extremadamente difícil cortar exactamente por la mitad a una sola partícula de refuerzo en la frontera con la interfase de unión formada, lo que llevó a realizar un análisis minucioso en la junta 15SiC/Ti para hallar dichas condiciones. La figura 6.38a y la tabla 6.10 muestran el análisis puntual en el área donde se encuentra una partícula de carburo de silicio diluida dentro de la zona de fusión de la soldadura fuerte realizada a 10 minutos en atmósfera de argón; también se empleó un mapeo elemental en la misma región en para complementar el análisis, como se muestra en la figura 6.38b. El punto 1 y 2 pertenecen al compuesto 15SiC, el primero se trata de la partícula de refuerzo, 77.03%at. de Si y 22.97%at. de C; el segundo es la matriz de alúmina, 46.2% at. de Al y 50.91% de O. Enseguida, el punto 3 posee 83.02% at. de Ti y 16.98% at. de C, así mismo con el mapeo se comprueba dicha interacción entre los elementos de silicio y carbono en la zona, de modo que se trata de la partícula de carburo de silicio que se encuentra parcialmente diluida dentro de la zona de fusión.

Al tratarse de una partícula con alta dureza y resistencia al desgaste [115, 136], es posible que las partículas de refuerzo de carburo de silicio queden expuestas después del rayado previo al montaje sándwich en el dado de grafito (ver, sección 4.3.1), después se diluye completamente en el metal fundido durante el proceso de unión. El carburo de silicio (herramientas de carburo) se puede soldar por soldadura fuerte empleando un metal de aporte base titanio o $\text{Ni}_{13.4}\text{Cr}_{40}\text{Si}$ (% atómico), en el caso del titanio ocurre la reacción $\text{SiC} + \text{Ti}_{fm} \rightarrow \text{TiC}_i + \text{Si}_{fm}$. Los subíndices *fm* e *i* denotan el metal de relleno y la interfase respectivamente [12]. Tanto la formación de carburo de titanio como de siliciuros de titanio es termodinámicamente factible, sin embargo, la formación de TiSi_2 es poco probable ya que es necesario la disolución de SiC y la saturación de la masa con silicio [190]. En uniones de SiC empleando níquel, la reacción que ocurre es $2\text{Ni} + \text{SiC} \rightarrow \text{Ni}_2\text{Si} + \text{C}$; la fase Ni_2Si es la más estable debido a que su energía de formación es baja [191]. No hay carburos estables en el sistema Ni-C, la posible formación de carburo de níquel metaestable conduciría a una mojabilidad razonable de níquel sobre carbono [190]. Se ha reportado que, en sistemas SiC-Ni y SiC-Ti, el carburo de silicio reacciona con el metal para formar siliciuros y/o carburos y carbono. Por lo que pueden formarse intermetálicos como TiC, Ti_5Si_3 , Ni_2Si , Ni_5Si_2 , entre otros [94]. Entonces, según los datos del punto 3 y el mapeo elemental el mismo, posiblemente se encuentra la fase TiC, pero no es detectado por DRX por ser escaso y en un área muy pequeña de la zona de fusión. Cuando la partícula de SiC se diluye, el carbono migra intersticialmente hacia la red HCP de titanio, ya que se detecta en ~2% at. en los puntos 4 y 5 del análisis puntual y al ser tan bajo no se detectaría por DRX. El punto 4 es el principal componente que constituye a la interfase o zona de fusión, contiene 90.66% at. de Ti, 6.42% at. de Al, 2.27%at. de C y 0.65% at. de Si; quedando en claro que se diluye tanto el Al_2O_3 y SiC procedente del

compuesto 15SiC como el titanio base para formar el metal líquido que lleva a cabo la adhesión de las superficies. En el punto 5 se describen los precipitados formados en el metal base, según su contenido de 63.03% at. de Ti y 27.86% at. de Ni principalmente, indicando que probablemente se trata de los intermetálicos estables de TiNi. El punto 6 contiene 91.46% de Ti por lo que básicamente se trata del metal base, en segundo lugar, están presentes el aluminio (7.68% at.) y silicio (0.86% at.) señalando directamente que hay difusión de los elementos desde el metal líquido. Un ángulo de contacto pequeño ocurre con un trabajo de adhesión fuerte, sucediendo sin problema entre metales que forman una interfase coherente [88]. Como resultado, cuando se encuentra diluido SiC en la interfase promueve una buena compatibilidad entre todos los materiales, por lo que no se forman grietas u otros defectos que afecten esta región.

Tabla 6.10 Análisis cuantitativo de los elementos químicos correspondiente a la figura 6.38.

Punto	Composición química (% at.)							C
	Al	O	Ti	Ni	Cr	Fe	Si	
1	-	-	-	-	-	-	77.03	22.97
2	46.2	50.91	-	-	-	-	-	2.89
3	-	-	83.02	-	-	-	-	16.98
4	6.42	-	90.66	-	-	-	0.65	2.27
5	1.49	-	63.03	27.86	2.76	1.3	0.94	2.62
6	7.68	-	91.46	-	-	-	0.86	-

En resumen, conforme al mapeo de la figura 6.38b se observa que el metal líquido rodeó a la partícula de SiC disolviéndola desde las orillas hacia el centro. Como se mencionó anteriormente, el silicio puede formar enlaces con metales, especialmente existe una fuerte adhesión Ti-Si. Aunque el carbono tiene una buena interacción tanto con titanio como níquel, según los resultados en 15SiC/Ti, el titanio tiene un papel más activo sobre la superficie del carburo de silicio causado por la presencia de una alta cantidad de titanio en el metal fundido; ya que cuando el aporte está constituido de titanio principalmente reacciona con el carbono, por lo que es poco probable que se forme carburo de níquel [190]. Además, debido a que es más fuerte la adhesión entre el níquel y Al_2O_3 , promovida por la presencia de aluminio y titanio en la zona fusión que mejoran el ángulo de contacto y la adhesión (ver, tabla 3.9), por lo que no hay suficiente níquel sobre SiC para la formación de intermetálicos Ni-Si. Una capa submicrométrica rica en níquel se encuentra sobre superficie de la matriz del compuesto (Al_2O_3) demostrando la alta afinidad entre estos elementos. Finalmente, el establecimiento de carburo de titanio es factible según los resultados de la disolución de las partículas de SiC, sin embargo, no es detectado mediante DRX porque estos intermetálicos están en baja cantidad y dispersos en la frontera interfase-compuesto.

6.5.4 Uniones 15SiC/MBF-15/Ti en atmósfera de vacío

Como ya fue mencionado, los materiales compuestos 5SiC y 15SiC están constituido por una matriz de alúmina y refuerzo de carburo de silicio, dando lugar a características diferentes en la superficie de unión respecto a un compacto monolítico de Al_2O_3 . Los materiales cerámicos iónicos, como el Al_2O_3 , tienen a sus electrones fuertemente ligados por lo que sus superficies representan grandes discontinuidades en la carga haciendo que sean difíciles de mojar. Mientras que, los enlaces metálicos y covalentes son similares en carácter, por lo que los cerámicos con enlace covalente deberían mojarse y reaccionar más fácilmente con los metales que las cerámicas altamente iónicas [94]. Por lo que a mayor refuerzo de SiC en la matriz de alúmina se esperaría una mejor adhesión de los metales sobre la superficie del compuesto.

Los metales de aporte base níquel, que incluyen Ni-Cr pueden ser aplicadas bajo atmósfera de vacío por soldadura fuerte, especialmente sobre carbono (diamante) [183]. En la figura 6.39 se encuentran los patrones de DRX realizados sobre la superficie del corte transversal para los ensambles 15SiC/Ti unidos a 1135°C y 1200°C por 1 y 10 minutos, se empleó la lámina de aporte MBF-15 (base níquel) y una atmósfera de vacío para la fabricación de dichos ensambles por soldadura fuerte. Como en los resultados anteriores, los patrones de DRX revelan con mayor intensidad las fases Al_2O_3 , SiC y Ti que se tratan de los materiales base. Debido a la atmósfera de vacío no hay oxidación del titanio como ocurre con el proceso realizado en atmósfera de argón (ver, figura 6.35). Consecuencia de las reacciones entre el metal de aporte y el metal base se forma el intermetálico TiNi. Entre los patrones de DRX de la figura 6.39 la principal diferencia radica en que la unión realizada a 1200°C por 1 minuto cuenta con picos ligeramente más intensos en la fase TiNi respecto a las uniones a 1135°C, indicando que la formación de TiNi es mejor a alta temperatura y en atmósfera de vacío. Esto concordaría con los resultados de unión por soldadura fuerte de Al_2O_3 empleando el aporte de $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$, atmósfera de vacío, alta temperatura (1320°C) y 15-60 minutos de tiempo de unión se forma la fase estable de TiNi [179].

En la figura 6.40a y 6.40b se comparan los ensambles fabricados a 1135°C por 1 y 10 minutos respectivamente. En ambos casos se presenta principalmente una grieta transversal en la frontera compuesto-interfase debido a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica (CTE), como fue argumentado en las secciones 6.4.3 y 6.5.1; sin embargo, en las uniones empleando el compuesto 15SiC bajo atmósfera de vacío el daño interfacial es el más elevado (ver, tabla 6.1). El carburo de silicio tiene el más bajo coeficiente de expansión térmica (CTE) de todos los elementos involucrados en la unión (ver, tabla 6.2), $4.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ a los 1000°C y $3.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ a temperatura <250°C [169]. Cuando se trata de una superficie de carbono, una gran tensión se crea entre la superficie de carbono y los metales de relleno, provocando la iniciación de grietas alrededor del carburo obtenido por la reacción entre ellos [183]. Debido

a que hay 15% en peso de macro partículas de refuerzo de SiC (~20.68 μm en promedio), hay más probabilidad de que el refuerzo se encuentre en la superficie de unión y que formen diferentes intermetálicos frágiles a lo algo de la frontera; aunque posiblemente son pequeños y están muy dispersos como para ser detectados por DRX. Por tanto, hay más puntos de esfuerzos donde se puede iniciar la aparición y crecimiento de grietas.

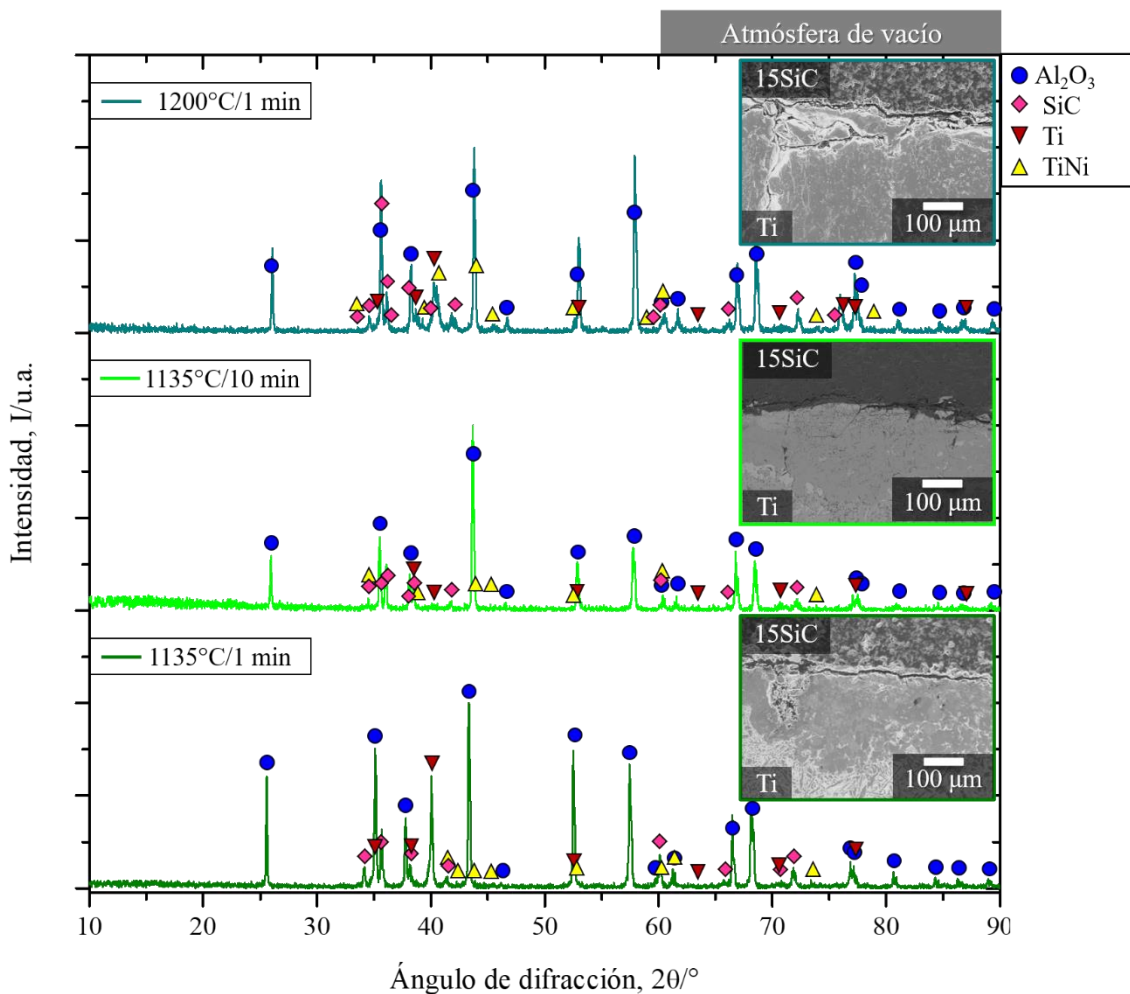


Figura 6.39 Patrón de DRX e imágenes del corte transversal por MEB del sistema 15SiC/MBF-15/Ti unido en atmósfera de vacío durante 1 y 10 minutos a 1135°C y 1200°C.

La infiltración de la resina es clara a través de los mapeos de las figuras 6.40c y 6.40d. Como se mencionó para las uniones 5SiC/Ti unidas en vacío (ver, sección 6.5.2), a mayor cantidad de microgrietas es más fácil que la resina se infiltre e interconecte las grietas terminando por separar drásticamente las superficies. Observando a los ensambles a 1 minuto de permanencia a 1135°C, el cromo y níquel se mantiene juntos cerca de la superficie del compuesto 15SiC, debido a su afinidad química. Además, la grieta que atraviesa a la unión ocurre en la frontera compuesto-metal, que como se mencionó anteriormente, es el punto más susceptible al agrietamiento por las diferencias en CTE entre cerámico y metal. Una vez se incrementa el

tiempo a 10 minutos, gran parte del cromo se solubiliza en el titanio. La grieta transversal en este ensamble crece a través del compuesto 15SiC y no en la frontera compuesto-metal; por tanto, posiblemente las fases intermetálicas adyacentes a la frontera compuesto-metal son dúctiles y lo suficientemente resistentes que desvían a la grieta hacia el compuesto. No hay una interfase uniforme en las uniones 15SiC, en este caso la presión aplicada en el centro del ensamble sándwich por el portamuestras de alúmina si afecta en gran medida sobre el desparramamiento del metal de aporte (ver, sección 4.3.2), por lo que las fases ricas en Ti-Ni son más grandes y dispersas heterogéneamente sobre la zona de fusión y en parte del metal base de titanio.

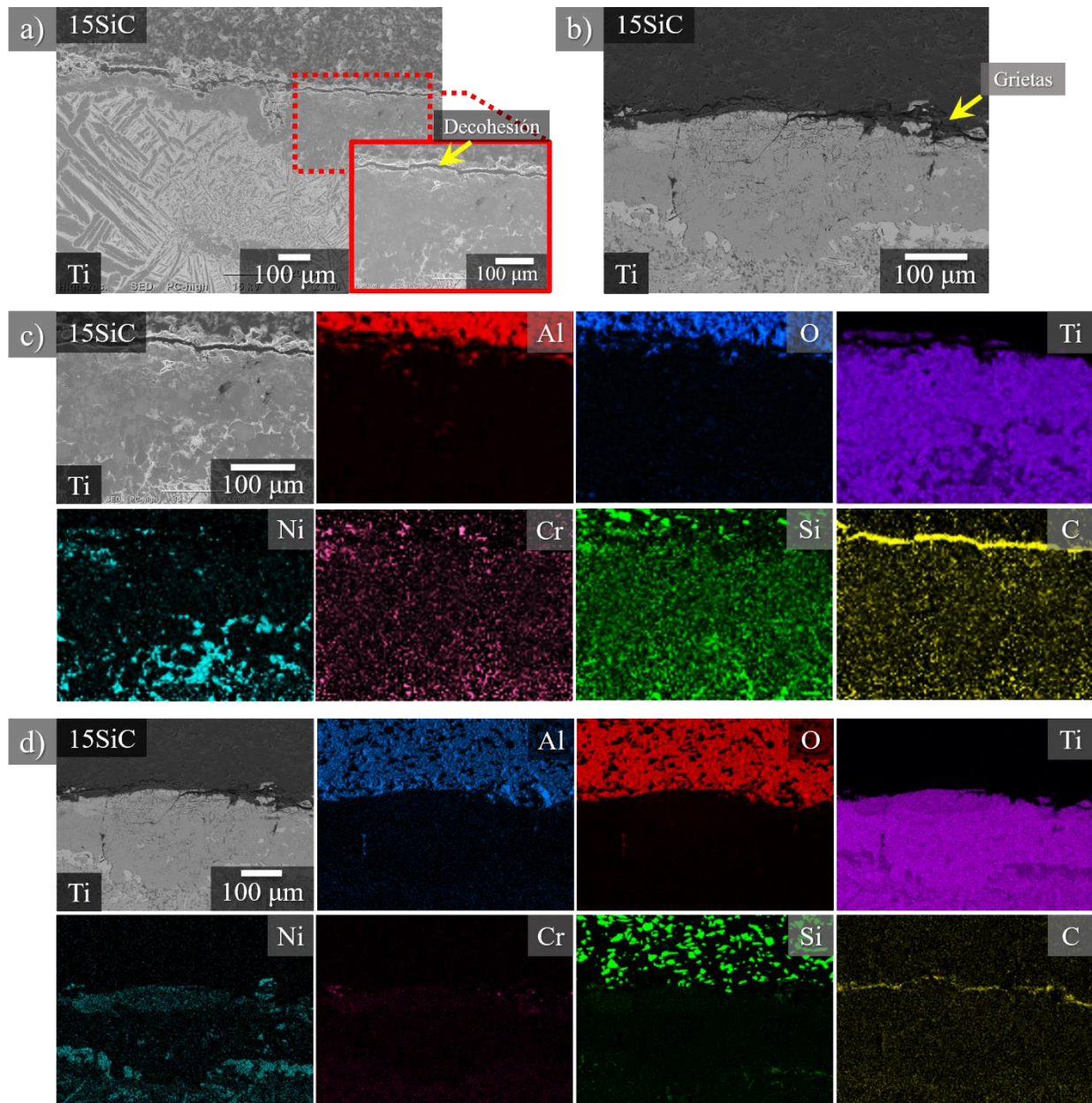


Figura 6.40 Imágenes de MEB de la unión 15SiC/MBF-15/Ti realizadas a 1135°C en vacío. Unión a: a) 1 minuto y b) 10 minutos. Mapeo elemental: c) 1 minuto y d) 10 minutos.

La figura 6.41a muestra que el ensamble 15SiC/Ti unido a 1200°C tiene un deterioro alto. Presenta varias grietas y desprendimientos importantes entre la zona de fusión y la zona afectada por la difusión. Por otra parte, en el análisis lineal de la figura 6.41b se observa la presencia de las partículas de SiC en la matriz de Al_2O_3 , donde el aluminio difunde hacia la interfase de unión por la dilución de una pequeña parte superficial del compuesto 15SiC. Así mismo, los metales de la zona de fusión difunden hacia el titanio base en una muy baja proporción. Mientras que en el mapeo elemental de la figura 6.41c se encuentra una capa de rica en níquel sobre la superficie de 15SiC, y enseguida las grietas que rodean a dicha capa. En primer lugar, la capa de Ti-Ni se forma solamente en la superficie de los granos de Al_2O_3 , dado que se observa que la capa se interrumpe en la presencia de partículas de SiC expuestas en la frontera compuesto-interfase; en cambio es el titanio el que se adhiere sobre las partículas de refuerzo por su enlace con los átomos de silicio, pero principalmente con carbono, como ya fue mencionado en secciones anteriores. En segundo lugar, basado en los resultados de DRX de la figura 6.39 probablemente la fase TiNi tanto en la zona de difusión y la formada en la capa, este intermetálico es estable y resistente porque las grietas no lo atraviesan, sino que lo rodean. Y, en tercer lugar, gracias al mapeo elemental se comprueba que el daño por grietas tiende a ser mayúsculo alrededor de las partículas de SiC con mayor contacto sobre la zona de fusión, ya que se tratan de puntos de tensiones.

En conclusión, el ensamble se ve comprometido a presentar daños desde que se incrementa el contenido de macro partículas de refuerzo en el sistema de unión que provocan una mayor diferencia de CTE entre las superficies unidas. Además, como se explica en la sección 6.5.3, debido a la disolución de los elementos del compuesto 15SiC, posiblemente se forman varios tipos de intermetálicos con carbono y silicio pero que al estar en pequeñas cantidades justo en la frontera cerámico-metal no se logra su detección. También, considerando que el ensamble 15SiC/Ti no forma óxidos de titanio por la atmósfera de vacío, seguramente la estructura HCP del titanio permite una difusión favorable de los elementos del MBF-15 (Ni, Cr, Fe, Si, C) hacia el metal base, fomentando la creación de intermetálicos micrométricos que posteriormente se convertirían en puntos de tensión en la zona de fusión, fragilizando el ensamble. Finalmente, se considera el diseño del portamuestras afecta negativamente el proceso de unión por soldadura fuerte. El ensamble 15SiC/Ti se encuentra sensibilizado por todos los fenómenos que ocurren durante el proceso de calentamiento y enfriamiento, tanto en la parte química como en la física, y adicionalmente se aplica una presión central en el ensamble durante todas las etapas a través del portamuestras de alúmina utilizado. Se desparrama el metal de aporte sin control y se provocan un gran número de grietas que terminan dañando la zona de fusión o interfase de unión, y parte de la zona del metal base adyacente a ella. Aunque se tiene la ventaja de evitar la oxidación, lo más recomendable es renovar el diseño del portamuestras vertical a

emplear bajo atmósfera de vacío. De igual modo, si se emplean partículas de refuerzo más pequeñas en el compuesto, podría mejorar la resistencia y homogeneidad de la interfase de unión formada.

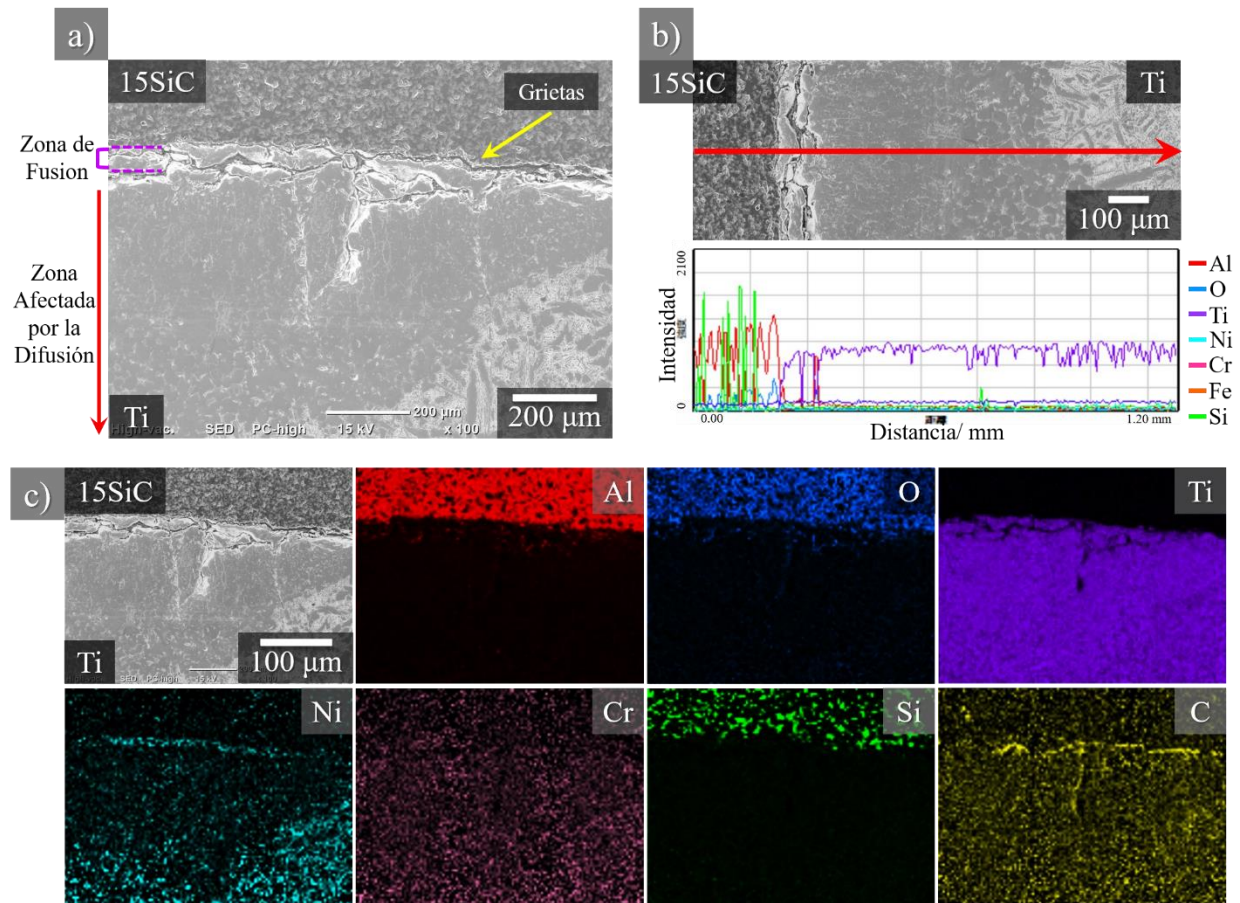


Figura 6.41 Imágenes de MEB de la unión 15SiC/MBF-15/Ti realizada a 1200°C/1 minuto en vacío. a) Vista general, b) análisis lineal y, c) mapeo elemental.

6.5 Pruebas de dureza a ensambles unidos

Con el objetivo de evaluar la resistencia de las uniones fabricadas, las pruebas de dureza se realizaron por el método de indentación Vickers. Las indentaciones se realizaron en forma lineal desde la zona cerámica o del compuesto base hasta el metal base de titanio atravesando la interfase de unión en cada ensamble; para las uniones metal-metal es básicamente el mismo procedimiento. Cuando se trata de indentar a la región metálica las huellas se encuentran bien definidas, en cambio cuando se evalúa la región cerámica las huellas son pequeñas y con menor definición lo que dificulta su examinación. Así mismo, la superficie de los cerámicos generalmente tendrá una alta oposición penetración, de ahí que se recomienda la técnica Vickers con un indentador de punta de diamante para evaluar superficies cerámicas de alta dureza. A continuación, en la figura 6.42 se observa el perfil de dureza realizado a dos muestras representativas de todo el conjunto de ensambles evaluados, el ensamble Ti/MBF-15/Ti y el 15SiC/MBF-15/Ti unidos por el aporte MBF-15 (base níquel) a 1135°C en atmósfera de argón.

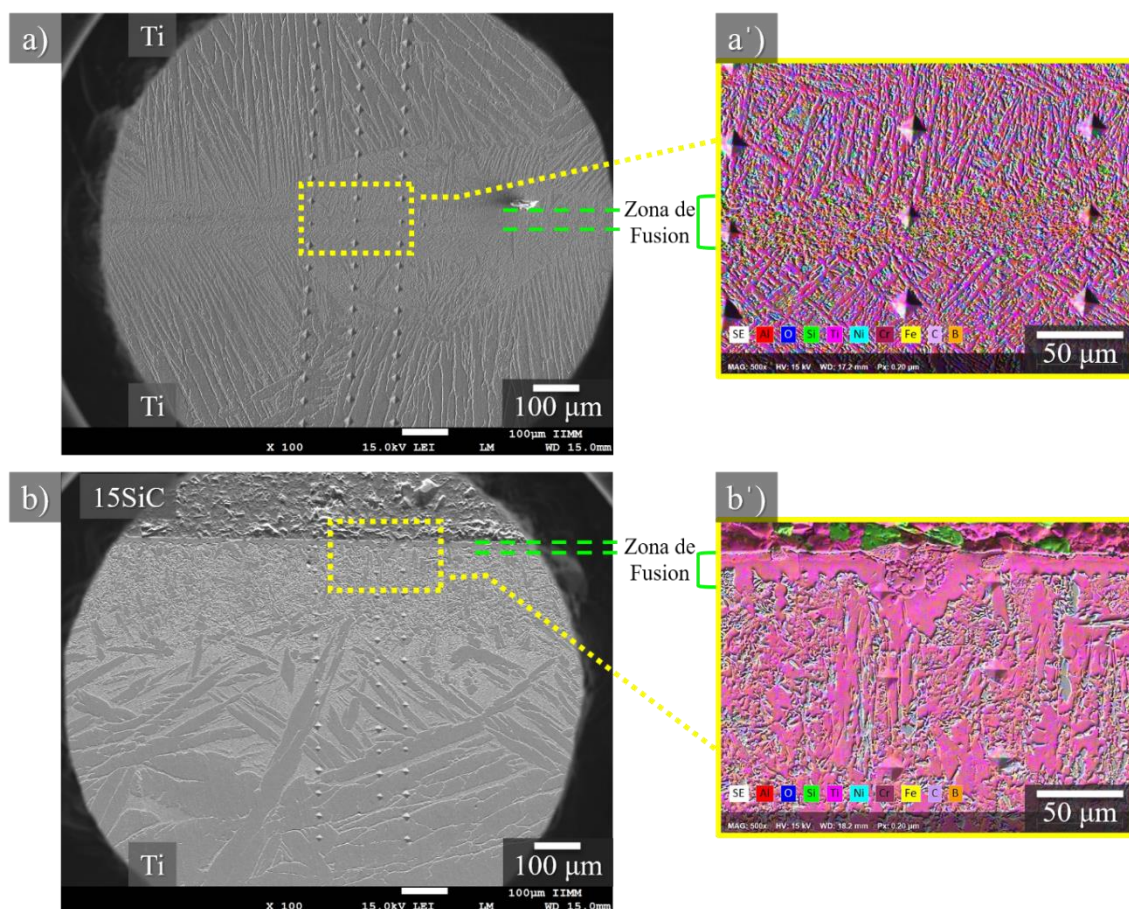


Figura 6.42 Prueba de micro-dureza Vickers a ensamble fabricados a 1135°C por 10 minutos en atmósfera de argón. a) Ensamble Ti/MBF-15/Ti y b) ensamble 15SiC/Ti.

Las indentaciones de la figura 6.42a de la unión metal-metal evalúan principalmente el metal base, donde se encuentran los cambios microestructurales, martensita y lamelar o widmanstatten; solo una indentación es la que evalúa la dureza de la interfase (ver, figura 6.42a'). La interfase en la mayoría de las uniones tiene un espesor de aproximadamente 30µm, equivalente al espesor original de la lámina de aporte MBF-15 (38µm). Por otro lado, en la figura 6.42b el perfil de dureza solo incluye una pequeña parte de material compuesto (15SiC), y el resto abarca la zona afectada por la difusión y el metal base, básicamente la microestructura martensítica y lamelar; también la interfase se evalúa con un solo punto de indentación (ver, figura 6.42b'). En general, gracias a que el equipo Mitutoyo HM-200 cuenta con una cámara CCD y un software AVPAK que permite la medición automática de indentaciones, la prueba de dureza a todas las uniones producidas en argón fue realizada con un mayor número de indentaciones y fue posible examinar la región cerámica. En contraste las uniones fabricadas en atmósfera de vacío, se evaluaron en el equipo MICRO-SA Matsuzawa Seiki, y ya que no contaba con un microscopio o cámara digital equipado, posteriormente se analizó cada huella marcada en la superficie a través de un microscopio óptico, lo que perjudicó la observación de la superficie del cerámico o compuesto según el tipo de ensamble descartando estos datos por su baja confiabilidad. Además, debido a el daño interfacial elevado de las uniones producidas a 1135°C por 10 minutos en atmósfera de vacío, no se realizó ninguna prueba de dureza.

En la figura 6.43 se muestran los perfiles de dureza según el tipo de ensamble producido, la zona demarcada con el color amarillo en las gráficas corresponde a la interfase de unión. En primer lugar, el análisis de la figura 6.43a pertenece a las uniones Ti/Ti. A 1 minuto de tiempo de permanencia a 1135°C hay una alta dispersión en los datos, la dureza varía desde 600 HV (5.9 GPa) a 215 HV (2.15 GPa), aunque en general se mantiene en el rango de los 300 a 400 HV. Ahora bien, en el caso de las uniones a 10 minutos la dureza se encuentra entre los 200 a 300 HV, destacando en la interfase de unión la mayor dureza con 329 HV (3.2 GPa); esto concuerda con la figura 6.42a', donde las diagonales de la huella de indentación de dicha región son más pequeñas respecto al tamaño del resto de huellas en el metal base y, por lo tanto, indica una dureza superior. Cuando el titanio tiene 99.98% de pureza, solo se alcanza una dureza de 100 HV (~1 GPa), pero al alearse con otros elementos la dureza se incrementa en gran medida, por ejemplo, el titanio con aluminio y estaño incrementa hasta 300 HV (2.9-3 GPa) o bien una aleación metaestable β -Ti aleado con aluminio, vanadio, molibdeno y hierro posee entre 300 y 500 HV (2.9-4.9 GPa) [118]. Según los resultados de recocido de dos probetas base titanio realizado por Motyka M. y col. [188], se puede causar el endurecimiento en la zona afectada por la difusión a través del mecanismo de fortalecimiento por solución sólida; después del recocido por 24 horas a 850°C de una aleación base β -Ti la zona del metal base alcanza los 300 HV (2.9 GPa) e incrementa hasta 375 HV (3.7 GPa) en la zona afectada por la difusión. Dicho fenómeno sucedió en las uniones realizadas en este proyecto, donde el metal de aporte MBF-15 cumplió

con el propósito de difundir y endurecer al metal base. Por lo tanto, conforme a los resultados de DRX de la figura 6.9 de las uniones Ti/Ti, la dureza obtenida se relaciona con los compuestos intermetálicos de TiNi, Ni₂Ti₄O, Ti₂O y Ti₆O que se establecen en el metal base y la interfase de unión. Así mismo también esclarece que a 10 minutos de unión se obtenga más dureza en la interfase, debido a que el tamaño de grano se reduce y probablemente los intermetálicos formados se encuentren en tamaño nanométrico. En contraposición a 1 minuto de unión la indentación pudo penetrar en la matriz de titanio, en el intermetálico metaestable o en un punto intermedio entre las dos, como resultado hay una alta dispersión de los datos.

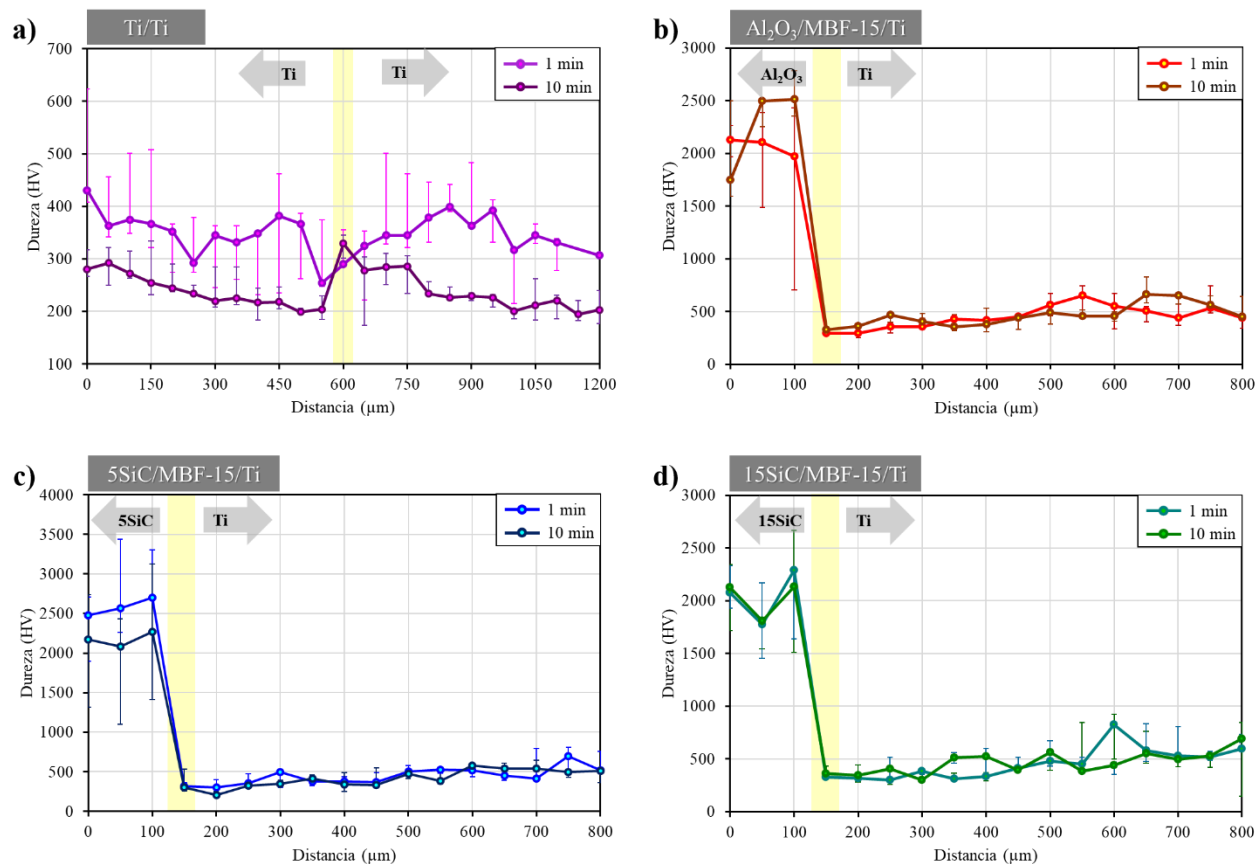


Figura 6.43 Gráficas de micro-dureza Vickers de ensambles fabricados a 1135°C bajo atmósfera de argón. a) Ti/MBF-15/Ti, b) Al₂O₃/MBF-15/Ti, c) 5SiC/MBF-15/Ti y d) 15SiC/MBF-15/Ti.

Por otra parte, en la figura 6.43b se encuentra el perfil de dureza del ensamble Al₂O₃/Ti, que comienza su evaluación en la zona cerámica, traspasa la interfase, la microestructura martensítica hasta llegar a la microestructura lamelar. Acorde con los resultados graficados, el Al₂O₃ tiene la dureza más alta en el ensamble, entre 2000 y 2500 HV (19.6 y 24.5 GPa). El óxido de aluminio es el cerámico más duro, en la escala de Mohs su dureza es de 9. Debido a que la escala de dureza de Mohs se considera meramente representativa, la micro dureza en GPa es la medida precisa. La evaluación de la microdureza depende de la carga de penetración hasta cierto punto; cuanto mayor sea la carga de penetración, menor será la dureza

medida. Por otra parte, también depende del grado de pureza de la alúmina. Se ha reportado microdureza de alúmina >20 GPa en cargas de penetración bajas. Mientras que bajo un 1kg de penetración se encuentra cerca de 15 GPa la dureza de alúmina pura [55]. Por nanoindentación la dureza de Al_2O_3 es 13.1 GPa [179]. Otras investigaciones reportan 2000 HV (19.6 GPa) de dureza en Al_2O_3 [119]. Debido a que la carga empleada sobre Al_2O_3 en los ensambles fue de 500g la microdureza obtenida es alta, además la dispersión de los resultados también dependería por la presencia de poros cerrados en el cerámico, ya que causarían ruido en los resultados al indentar muy cerca o sobre este defecto.

Ahora bien, en la figura 6.43b, la dureza de la interfase a 1 y 10 minutos es similar cerca de 330 HV (3.2 GPa) en promedio. Mientras que en el metal base se va incrementando la dureza conforme disminuye la difusión de los metales fundidos durante la soldadura fuerte. La zona afectada por la difusión de los ensambles tiene un ancho de aproximadamente 200-300 μm (ver, sección 6.4.3), por lo que la dureza promedio se encuentra entre 360 HV (3.5 GPa) y 420 HV (4.12 GPa) para ambas uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$. En esta región se detectaron por DRX las fases metaestables de Ti-Ni: Ni_4Ti_3 , Ni_2OTi_4 y Ni_3OTi_3 . Zhang Q. y col. [179] señalan que por nanoindentación la fase TiNi tiene una dureza de 6.7 GPa (685 HV), mientras que la dureza de la fase $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ es de 13.1 GPa (1336 HV). Por consiguiente, las fases metaestables tendrán una alta dureza respecto al titanio (150 HV) o níquel (123 HV) puros, por lo cual probablemente el indentador abarca una amplia zona y los datos de la dureza obtenida son ligeramente menores. El resto de la superficie evaluada se trata del metal base, en la que se observa un incremento de la dureza de hasta 650 HV (6.37 GPa). Según Motyka y col. [188] después de un tratamiento térmico al titanio por debajo de la transformación alotrópica (850°C), las aleaciones α -Ti y β -Ti alcanzan una dureza de 210 HV (2.05 GPa) y 300 HV (2.9 GPa) respectivamente. Cuando la fase β -Ti (BCC) se enfría para regresar a la fase α -Ti (HCP), hay una contracción del eje *c* en relación con el eje *a* en el HCP, lo que macroscópicamente se observa en un aumento de volumen [118]; por consiguiente, debilitaría la resistencia de la estructura. Sin embargo, las uniones de soldadura fuerte producidas fuerte bajo la protección de un gas comercial de argón, no eliminan completamente el oxígeno en la cámara del horno, por lo que el titanio se oxida. La migración de oxígeno en la red cristalina del titanio provoca un incremento de la dureza; además el oxígeno estabiliza la fase α -Ti [120]. En consecuencia, en este caso es el oxígeno intersticial el que incrementa la dureza del metal base.

El carburo de silicio pertenece la clasificación de los materiales con temperaturas de fusión extremadamente alta, alta conductividad térmica, excelente resistencia al choque térmico, alta dureza e inercia química [87]. Por lo que la dureza de SiC puede alcanzar hasta 2500 HV (24.5 GPa) [119]. Las figuras 6.43c y 6.43d corresponden a los ensambles con los compuestos 5SiC y 15SiC respectivamente. En el análisis del compuesto, la dispersión de los datos de dureza es alto pero este comportamiento sucede porque las

indentaciones abarcan parte del refuerzo de SiC, de la matriz Al_2O_3 , y probablemente de algún defecto superficial por la preparación de la muestra. La dureza promedio en la interfase de unión es de 300 HV (2.9 GPa) y 360 HV (3.5 GPa) para el ensamble 5SiC/Ti y 15SiC/Ti respectivamente. Mientras que el perfil de dureza en el metal base, va incrementando según se aleja de la interfase de unión; es decir, la dureza aumenta entre menos difusión tenga el metal base. A 10 minutos de unión en ambos casos, se cree que la dureza es menor por la estabilización y formación de los compuestos intermetálicos. Entre los intermetálicos estables que proliferan están TiNi y Ti_2Ni . A través de la fabricación de aleaciones de Ni-Ti por fusión por plasma y moldeo por inyección, Araújo y col. [192] obtuvieron una dureza de 2.27 GPa (231 HV) para la fase Ni-Ti. Elshaer y Ibrahim [189] reportaron que la aleación Ti-Ni con dendritas de Ti_2Ni dentro de la matriz pueden alcanzar una dureza de 446 HV. Por consiguiente, los resultados de dureza en la zona afectada por la difusión son congruentes con las durezas reportadas para intermetálicos Ti-Ni.

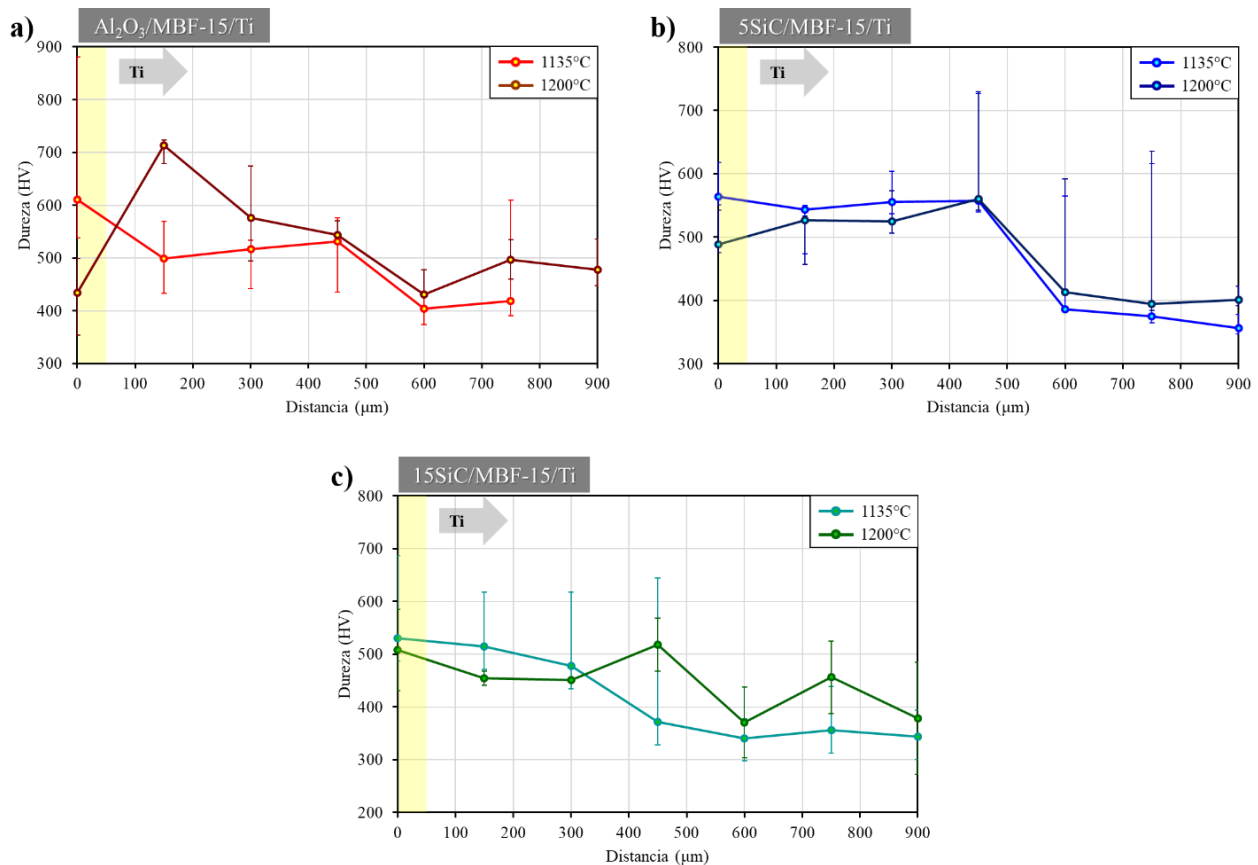


Figura 6.44 Gráficas de micro-dureza Vickers de ensambles fabricados bajo atmósfera de vacío durante 1 minuto de permanencia. a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MBF-15/Ti}$, b) 5SiC/MBF-15/Ti y c) 15SiC/MBF-15/Ti.

Para las uniones fabricadas por vacío, los resultados de perfil de dureza están en la figura 6.44. Como se menciona en el desarrollo experimental de la sección 4.4.6 a estos ensambles se aplicó una carga de 500g, por tanto, la huella de indentación fue más grande y se necesitó una mayor distancia entre cada indentación

para completar el barrido de dureza en cada muestra. Así mismo, las diagonales marcadas con el penetrador de diamante a 500g son casi el doble de tamaño que cuando se realizó la indentación a 50g para las uniones en argón; por lo que al abarcar más de una fase o intermetálico con la huella existe una alta dispersión en los datos. Conforme los resultados de DRX para esa serie de uniones en vacío (ver figuras 6.17, 6.31 y 6.39), el principal producto entre el aporte MBF-15 y el titanio base, es el intermetálico de TiNi. Como se mencionó anteriormente, la fase TiNi tiene una dureza de 6.7 GPa (685 HV) [179], lo que coincide con la tendencia de dureza en las uniones producidas en vacío que se encuentra por encima de los 600 HV.

En general, comparando los resultados según el tipo de atmósfera y temperatura empleados es mediante vacío y 1200°C donde se obtiene la mayor dureza en toda la región metálica. En primer lugar, porque a alta temperatura que se logra la formación de una interfase coherente entre el cerámico-metal, esto debido a son las condiciones óptimas para que el metal de aporte MBF-15 se funda completamente, tenga la viscosidad y mojado adecuado, que posteriormente dé lugar a una adhesión completa y correcta sobre cada átomo que compone tanto al cerámico y metal. Al alcanzar una interacción física y química ideal, el ensamble es libre de defectos interfaciales que puedan disminuir su resistencia mecánica. En segundo lugar, utilizar la atmósfera de vacío y alta temperatura en la unión cerámico-metal se logran las condiciones para la formación de fases estables, estos parámetros dan lugar a la activación de los átomos metálicos para que se produzca una difusión atómica rápida, permitiendo fácilmente la formación de la fase más importante en el sistema titanio-níquel: TiNi.

Finalmente, reafirmando las observaciones para los ensambles producidos en vacío que facilita la estabilización de las fases, muchas de estas fases migran hacia los límites de grano del metal base, lo que lleva al incremento la dureza en la zona metálica, tal y como si se hubiera realizado un tratamiento térmico de endurecimiento por precipitación. También, sin la presencia de oxígeno la recristalización del titanio desde la estructura BCC a la estructura HCP seguramente se completa rápida y fácilmente, favoreciendo también el incremento de dureza. En conclusión, podrá obtenerse una dureza más alta si se realiza la fabricación de ensambles disímiles en atmósfera de vacío, sin embargo, esta misma dureza incrementará la susceptibilidad a defectos como el agrietamiento.

Capítulo 7 Conclusiones

En este apartado se presentan las conclusiones generales del proyecto de investigación. En la primera parte los resultados se enfocan en la síntesis de pseudoboehmita, sinterización de Al_2O_3 y materiales compuestos Al_2O_3 -SiC, y la caracterización de dichos compuestos. En la segunda parte se enfoca en la producción y caracterización de los ensambles $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, $5\text{SiC}/\text{Ti}$ y $15/\text{SiC}$ examinando los efectos según la fabricación en atmósfera de argón o vacío. A continuación, se enlistan las resoluciones alcanzadas:

- El control de la temperatura ($60\text{-}65^\circ\text{C}$) y el pH (>10) para la precipitación de monohidróxido de aluminio ($\text{AlO}(\text{OH})_2$) es fundamental para evitar la formación de iones que contaminen a la pseudoboehmita. Además, es importante el tamizado de la pseudoboehmita antes de la calcinación para la obtención de polvos micrométricos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en un rango de tamaño de partícula de $1\text{-}30\mu\text{m}$
- Al realizar la sinterización de los compactos monolíticos de Al_2O_3 por el método convencional, es preferible realizarlo bajo atmósfera de vacío para alcanzar una mayor densificación. Para el tamaño de partícula de $30\mu\text{m}$ en el Al_2O_3 , si se desea alcanzar una densificación $>90\%$ es recomendable que si se realiza a 1500°C prolongar el tiempo de sinterización (>120 minutos), o bien emplear una mayor temperatura ($>1600^\circ\text{C}$).
- Los compuestos Al_2O_3 -SiC sinterizados por el método convencional se benefician de la oxidación en aire. Al oxidar la partícula de refuerzo, se mejora la interacción de las partículas SiC con la matriz de Al_2O_3 , pero debido a una descomposición parcial del SiC se disminuye de tamaño de partícula. Sin embargo, la densidad del compuesto es baja ($\rho_r \sim 66\%$), por lo que se podría incrementar la densificación con un mayor tiempo o temperatura de sinterización. No obstante, dadas las características de las partículas utilizadas para fabricar el compuesto no se llegaría a una densidad relativa del 90% .
- Para el tamaño de partícula de Al_2O_3 , que se encuentra en el rango de 1 a $30\mu\text{m}$, es mejor emplear el proceso de sinterización PECS para la obtención de compactos densos ($\rho_r >95\%$) tanto de Al_2O_3 monolítico como de compuestos Al_2O_3 -SiC.
- No hay descomposición de las partículas de refuerzo (SiC) ni de la matriz (Al_2O_3) al fabricar los compuestos por PECS. También hay una buena distribución del refuerzo sobre la matriz de Al_2O_3 por esta técnica.
- En general, a mayor contenido de partículas de refuerzo de SiC en el compuesto base Al_2O_3 que son empleados como material base para unir a titanio, mayores serán los daños interfaciales que presentará el ensamble. Esto se atribuye a la baja expansión y contracción térmica del carburo de

silicio respecto al titanio, que en cambio tiene una dilatación muy importante a alta temperatura. Así como a la formación de intermetálicos duros en la frontera compuesto-metal promovidos por el SiC que fragilizan la zona.

- El titanio es el principal componente de la interfase de unión debido a su alta actividad química. Así mismo, es importante considerar la transformación alotrópica que el titanio sufre a 882°C, debido a que un enfriamiento o calentamiento rápidos puede provocar grandes tensiones residuales dentro del metal. De ahí que durante todo el proceso de soldadura fuerte se controló la temperatura.
- La mezcla de Ni-Cr-Ti tiene una alta adherencia sobre la superficie de Al_2O_3 , por lo que ocurre la formación de una capa micrométrica de reacción sobre los granos de Al_2O_3 que disminuyen los daños interfaciales en la frontera cerámico-metal.
- Diferentes fases metaestables Ti-Ni pueden formarse a 1135°C, sin embargo, debilitan las superficies unidas. Este fenómeno queda claro cuando a través de un simple esfuerzo cortante en las superficies de los ensambles logran separar al cerámico y metal para su análisis por DRX.
- Las partículas de refuerzo de SiC en los materiales compuesto impiden que se desprenda la matriz de Al_2O_3 de forma inconsistente, lo que beneficia a la unión ya que evita que se formen una gran cantidad de defectos en la interfase de unión.
- La fase más estable en el sistema titanio-níquel es TiNi. Este intermetálico se obtienen a tiempos de unión prolongados en atmósfera de argón, alta temperatura de soldadura fuerte (>1135°C), o bien, empleando atmósfera vacía.
- El efecto de Kirkendall crea poros macroscópicos principalmente en la zona afectada por la difusión en las uniones empleando vacío. Dicho fenómeno ocurre por esparcimiento del metal líquido hacia los extremos del ensamble sándwich, que contribuye a que el níquel se acumule en una zona limitada y que se active una rápida difusión. Lo que lleva a que el mecanismo de difusión y vacancias pierda el equilibrio permitiendo la formación de poros.
- No es posible la formación de carburo de níquel en el sistema. El elemento que controla la adhesión sobre las partículas de refuerzo de carburo de silicio es el titanio. Por lo que probablemente se encuentran intermetálicos nanométricos de TiC distribuidos en la frontera compuesto-interfase.
- Las uniones bajo atmósfera de vacío alcanzan una dureza superior en la región metálica que las producidas bajo atmósfera de argón de hasta 700 HV. Esto es debido a que se forman intermetálicos Ti-Ni estables en vacío y se evita la oxidación del titanio.
- Los precipitados formados en la zona metálica a 1 minuto de unión tienen una mayor dureza que los formados a 10 minutos. Sin embargo, a 1 minuto son las fases metaestables las que se forman, y aunque son duras pueden llevar a daño en el ensamble cerca de la frontera cerámico-metal.

Recomendaciones y trabajo a futuro

Conforme a los resultados obtenidos en el proyecto de investigación, a continuación, se enlistan una serie de recomendaciones y sugerencias para futuros proyectos que den continuidad a esta investigación.

- Durante la etapa de formación del gel de pseudoboehmita, es factible la adición de partículas de refuerzo micrométricas o nanométricas, el refuerzo pueden ser tanto partículas cerámicas o metálicas, o bien la combinación requerida. Esto asegurará una excelente dispersión de las partículas y que el tamaño del refuerzo se reduzca durante la etapa de calcinación para la obtención de alúmina (Al_2O_3).
- Para activar la sinterización a menor temperatura ($>1300^\circ\text{C}$) se recomienda disminuir el tamaño de partícula de Al_2O_3 a través de por lo menos una serie de molienda mecánica.
- Una alternativa para lograr la densidad $>95\%$ mediante sinterización convencional, es realizar la sinterización a partir de la pseudoboehmita. Sin embargo, se debe considerar la contracción del compacto por la eliminación de la molécula de agua (H_2O), además de realizar el proceso de calentamiento a una velocidad muy lenta y por lo menos en dos etapas. La primera a baja temperatura ($\sim 100^\circ\text{C}$) para la eliminación de agua y otros contaminantes, y la segunda a una alta temperatura para llevar a cabo la sinterización ($>1300^\circ\text{C}$).
- La fabricación de un material compuesto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ con mayor resistencia a la penetración (dureza) puede desarrollarse empleando partículas de refuerzo de SiC de menor tamaño que el empleado en este proyecto ($\sim 21\ \mu\text{m}$).
- Mejorar el diseño de los dados de montaje para realizar las uniones. Se debe considerar una presión homogénea y suficiente para mantener las superficies en contacto directo durante la soldadura fuerte, específicamente para evitar el desparramamiento y el agrietamiento del ensamble.
- No se recomienda el empleo de resina epóxica para el montaje de ensambles cerámico-metal. La resina epóxica necesita un largo tiempo para solidificarse, durante la primera fase tiene muy baja viscosidad lo que le permite infiltrar en cualquier pequeño defecto, pero también destruye la zona adyacente a dicho defecto. Además, durante la fase de curado o fraguado la resina se calienta lo que puede dañar a los materiales muy susceptibles a los cambios térmicos.
- La selección de un metal de aporte con una menor cantidad de aleantes puede simplificar los fenómenos ocurridos dentro de la interfase de unión formada. Además de mejorar la homogeneidad química en la interfase.

- Para mitigar el problema del contacto entre las superficies a unir e incrementar la mojabilidad del sistema, realizar un metalizado, deposición metálica o aplicar pasta sobre la superficie del cerámico. Este metal actuará como aporte.
- Emplear un metal de aporte base titanio para unir Al_2O_3 o el compuesto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ a titanio, con el fin de examinar el efecto exclusivamente de titanio en el sistema de unión.
- Emplear un metal base diferente como Inconel para unir a Al_2O_3 o el compuesto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ mediante un metal de aporte níquel-cromo, para estudiar específicamente el efecto del níquel en la unión con Al_2O_3 .
- Realizar una caracterización minuciosa de la interfase mediante el microscopio electrónico de transmisión (TEM), lo que llevaría a encontrar los posibles carburos y silicuros que se pueden formar a partir de las partículas de refuerzo de carburo de silicio.

Referencias

1. Otitoju TA, Okoye PU, Chen G, et al (2020) Advanced ceramic components: materials, fabrication, and applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 85:34–65. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.02.002>
2. Rivera Pérez D (2013) Caracterización Físico-Mecánica De Un Composite Metal-Cerámico. Universidad de Oviedo
3. Park SJ, Seo MK (2011) Types of Composites. In: Park S-J, Seo Ming-Kang (eds) *Interface Science and Technology*. Elsevier, pp 501–629
4. Shipley D (2020) Brazing of Ceramic Matrix Composite Material to Itself, Other Metals, and Ceramics. *EWI We Manufacture Innovation* 1–3
5. Ruys A (2019) Alumina: The future. In: *Alumina Ceramics*. Elsevier, pp 501–508
6. Ruys A (2019) Alumina-metal bonding for electrical feedthroughs. In: *Alumina Ceramics*. Elsevier, pp 447–471
7. Low IM (2018) Advances in ceramic matrix composites: Introduction. In: Low IM (ed) *Advances in Ceramic Matrix Composites: Second Edition*, second. Woodhead Publishing, pp 1–7
8. Jacobson DM, Humpston Giles (2005) *Principles of brazing*. ASM International
9. Nascimento RM do, Martinelli AE, Buschinelli AJA (2003) Review Article: recent advances in metal-ceramic brazing. *Cerâmica* 49:178–198. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132003000400002>
10. Walker CA, Hodges VC (2008) Comparing Metal-Ceramic Brazing Methods. In: *Brazing and Soldering Today*. American Welding Society, Chicago, pp 43–50
11. Salvo M, ADMACOM (2014) Advanced manufacturing routes for metal/composite components for aerospace. In: *European Conference on Composite Materials*. Seville Spain, pp 1–6
12. Leroy Olson D, Siewert TA, Liu S, Edwards GR (1993) *ASM Handbook Volume 6: Welding Brazing And Soldering*. ASM International
13. Bonn D, Eggers J, Indekeu J, et al Wetting and Spreading. *Surfaces, Interfaces, and Colloids* 415–447. <https://doi.org/10.1002/0471234990.ch17>
14. Galán-Salazar A, Campos M, Torralba JM, et al (2017) Wettability for understanding the behaviour of new filler materials for sinter-brazing. *Powder Metallurgy* 60:97–104. <https://doi.org/10.1080/00325899.2017.1287461>
15. Way M, Willingham J, Goodall R (2020) Brazing filler metals. *International Materials Reviews* 65:257–285. <https://doi.org/10.1080/09506608.2019.1613311>
16. Alves FJL, Baptista AM, Marques AT (2016) Metal and ceramic matrix composites in aerospace engineering. In: Rana S, Figueiro R (eds) *Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering*. Elsevier Ltd, pp 59–99
17. Takashi Shirai, Hideo Watanabe MF and MT (2009) Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders. *Ceramics Engineering Research Center Annal Report* 9:23–31
18. Perrotta AJ (1998) Recent Advances in Alumina. *Materials Science and Engineering Serving Society* 40–51. <https://doi.org/10.1016/b978-044482793-7/50014-x>
19. Davis K (2010) Material Review: Alumina (Al₂O₃). *School of Doctoral Studies (European Union) Journal* 109–114
20. Tropf WJ, Thomas ME (1997) Aluminum Oxide (Al₂O₃) Revisited. *Handbook of Optical Constants of Solids* 3:653–682. <https://doi.org/10.1016/b978-012544415-6/50124-2>

21. Ruys A (2019) Introduction to alumina ceramics
22. Krishan K. Chawla (2012) Composite materials, Third Edit. Springer US
23. Tiegs T (2006) SiC Whisker Reinforced Alumina. In: Basal NP (ed) Handbook of Ceramic Composites. Kluwer Academic Publishers, pp 307–323
24. Zhang FC, Luo HH, Wang TS, et al (2008) Influence factors on wear resistance of two alumina matrix composites. Wear 265:27–33. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.08.011>
25. Yamada K, Mohri M, Xu H, et al (2000) Properties and Applications of Silicon Carbide Edited by Rosario Gerhardt. Cerâmica 11:4–13. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132000000100002>
26. Yamada K, Mohri M (1991) Properties and Applications of Silicon Carbide Ceramics. In: Somiya S (ed) Silicon Carbide Ceramics. Elsevier Science Publishers Ltd, pp 13–44
27. Kimoto T (2019) SiC material properties. In: Jayant Baliga B (ed) Wide Bandgap Semiconductor Power Devices: Materials, Physics, Design, and Applications. Woodhead Publishing, pp 21–42
28. Dicarolo JA, Yun H (2005) Non-oxide (Silicon Carbide) Fibers. In: Handbook of Ceramic Composites. pp 33–52
29. Ruys A (2019) Bauxite: The principal aluminum ore. In: Alumina Ceramics. pp 39–47
30. Serna Saiz J, Camargo Vargas G, Moreno JC (2010) Obtención de pseudoboehmita mediante el método de sol-gel empleando dos catalizadores diferentes. Avances Investigación en Ingeniería 13:35–44. <https://doi.org/10.18041/1794-4953/avances.1.344>
31. Busca G (2014) The surface of transitional aluminas: A critical review. Catal Today 226:2–13. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.003>
32. Levin I, Brandon D (1998) Metastable alumina polymorphs: Crystal structures and transition sequences. Journal American Ceramic Society 81:1995–2012
33. Xie Y, Kocaefe D, Kocaefe Y, et al (2016) The Effect of Novel Synthetic Methods and Parameters Control on Morphology of Nano-alumina Particles. Nanoscale Res Lett 11
34. Lamouri S, Hamidouche M, Bouaouadja N, et al (2017) Control of the γ -alumina to α -alumina phase transformation for an optimized alumina densification. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 56:47–54
35. Ptáček P (2014) Processes during Thermal Treatment. In: Strontium Aluminate - Cement Fundamentals, Manufacturing, Hydration, Setting Behaviour and Applications. InTech, pp 97–128
36. Munhoz AH, de Paiva H, de Miranda LF, et al (2015) Synthesis and characterization of pseudoboehmite and gamma-alumina. Materials Science Forum 820:131–136. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.820.131>
37. Ceja Fernández A (2008) Síntesis de óxidos de aluminio e itrio por medio de la ruta de obtención de la pseudoboehmita y una sal de itrio. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
38. Trejo Arroyo DL (2014) Síntesis y procesamiento de medios de molienda de alúmina reforzada con zirconia a partir de pseudoboehmita sembrada in-situ con semillas de α -alúmina. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
39. Barry CC, M. Grant Norton (2013) Ceramic Materials Science and Engineering, Second edition. Springer Science+Business Media, New York
40. Trejo Arroyo DL (2008) Obtención de Medios de Molienda para Molinos de Atrición a partir de Pseudoboehmita Sembrada Ex-situ e In-situ con Semillas de-alúmina. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas

41. Munhoz AH, de Paiva H, de Miranda LF, et al (2015) Synthesis and characterization of pseudoboehmite and gamma-alumina. *Materials Science Forum* 820:131–136. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.820.131>
42. Jiansirisomboon S, MacKenzie KJD (2006) Sol-gel processing and phase characterization of Al₂O₃ and Al₂O₃/SiC nanocomposite powders. *Mater Res Bull* 41:791–803. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.10.014>
43. Cortés Vega FD (2018) Procesamiento y funcionalización de pseudoboehmita para su utilización en la fabricación de materiales multifuncionales. Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo
44. Busca G (2014) Structural, Surface, and Catalytic Properties of Aluminas. In: *Advances in Catalysis*, 1st ed. Elsevier Inc., pp 319–404
45. Hernandez Muñoz W (2015) Síntesis procesamiento vía Spray-Dryer y caracterización de compositos de sistemas Re₂ZrO₇ y REAlO₃. Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo
46. Munhoz AH, da Silva HS, Yamamoto M V., et al (2018) Alpha-alumina synthesis. In: *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications Ltd, pp 27–32
47. Chawla KK (2003) *Ceramic Matrix Composites Second Edition*, Second. Springer US, Birmingham Alabama
48. Tanaka S (2019) Solid State Reactions and Sintering. In: Hojo J (ed) *Materials Chemistry of Ceramics*. Springer Singapore, pp 45–74
49. Basu B, Balani K (2011) Sintering of Ceramics. In: Basu B, Balani K (eds) *Advanced Structural Ceramics*, First. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, pp 76–104
50. German RM (2014) Introduction. In: German R (ed) *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles*. Elsevier, pp 1–12
51. Van Nguyen C, Sistla SK, Van Kempen S, et al (2016) A comparative study of different sintering models for Al₂O₃. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 124:301–312. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.15257>
52. Remy V (2022) Sinterización y caracterización de composites circón-circonia obtenidos por técnicas no-convencionales. Universitat Politècnica de València
53. Vleugels Jozef (2022) Advanced sintering technologies. In: *Advanced Ceramics and Powder Metallurgy*. <https://www.mtm.kuleuven.be/onderzoek/siem/Ceramics/research/sintering>. Accessed 25 Sep 2023
54. De Jonghe LC, Rahaman MN (2003) Sintering of ceramics. In: Somiya S (ed) *Handbook of Advanced Ceramics*. Elsevier Inc., pp 187–256
55. Ruys A (2018) Processing, structure, and properties of alumina ceramics. In: *Alumina Ceramics: Biomedical and Clinical Applications*. Woodhead Publishing Series in Biomaterials, pp 71–121
56. Oberacker R (2012) Powder Compaction by Dry Pressing. In: Riedel R, Chen I-W (eds) *Ceramics Science and technology. Volume 3: Synthesis and Processing*, First Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., pp 3–38
57. Kang S-JL (2005) Chapter 1 Sintering Processes. In: *Sintering*. Elsevier, pp 3–8
58. Adindu C. Iyasara, Azubuike Thaddeus C., Oduagwu Ferdinand Azubuike, et al (2015) The role of sintering in the production of ceramic materials. In: *1st National Conference/Exhibition SIT 2015*. Unwana Nigeria, pp 2–16
59. German RM (2014) Microstructure Coarsening. In: *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles*. Elsevier, pp 227–246

60. German RM (2014) Geometric Trajectories during Sintering. In: Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles. Elsevier Inc., pp 141–181
61. Kang S-JL (2005) Chapter 5 Intermediate and Final Stage Sintering. pp 57–87
62. Guo J, Floyd R, Lowum S, et al (2019) Cold Sintering: Progress, Challenges, and Future Opportunities. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070218>
63. Tokita M (2013) Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications. In: Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties: Second Edition. Elsevier Inc., pp 1149–1177
64. Díaz Campbell-Smith P (2014) Sinterización por Spark Plasma Sintering (SPS) de materiales compuestos para herramientas de corte. Universidad de Oviedo
65. Ceja Cárdenas L (2013) Efecto de la cantidad de aditivo durante el proceso de sinterización-SPS, unión y oxidación de nitruro de silicio. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas
66. Hu ZY, Zhang ZH, Cheng XW, et al (2020) A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications. *Mater Des* 191:1–54. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108662>
67. Hulbert DM, Anders A, Dudina D V., et al (2008) The absence of plasma in “spark plasma sintering.” *J Appl Phys* 104:. <https://doi.org/10.1063/1.2963701>
68. Tokita M (2021) Progress of spark plasma sintering (Sps) method, systems, ceramics applications and industrialization. *Ceramics* 4:160–198. <https://doi.org/10.3390/ceramics4020014>
69. Anselmi-Tamburini U (2021) Spark plasma sintering. In: Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses. Elsevier, pp 294–310
70. Mamedov V (2002) Spark plasma sintering as advanced PM sintering method. *Powder Metallurgy* 45:322–328. <https://doi.org/10.1179/003258902225007041>
71. Cavaliere P, Sadeghi B, Shabani A (2019) Spark Plasma Sintering: Process Fundamentals. In: Spark Plasma Sintering of Materials. Springer International Publishing, pp 3–20
72. Navarro García JD (2018) Efecto elastocalorico de una aleación Ni-Fe-Ga-Mn anisotrópica elaborada por sinterizado por descarga de plasma (SPS). Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.
73. Suárez Menéndez Marta (2009) Materiales cerámicos policristalinos de Al₂O₃ y YAG con funcionalidad óptica tesis doctoral. Universidad de Oviedo, Biblioteca Universitaria
74. AWS A2 Committe on Definitions and Symbols (2009) Standard welding terms and definitions: including terms for adhesive bonding, brazing, soldering, thermal cutting, and thermal spraying. 51–136
75. Nicholas MG, Mortimer DA (1985) Critical Assessment Ceramic/metal joining for structural applications. *Materials Science and Technology* 1:657–665
76. Osendi MI, Miranzo P (2014) Joining Methods for Hard Ceramics. In: Comprehensive Hard Materials. Elsevier Ltd., pp 231–261
77. Mishra S, Sharma A, Jung DH, Jung JP (2020) Recent Advances in Active Metal Brazing of Ceramics and Process. *Metals and Materials International* 26:1087–1098
78. Sukanuma K (1990) Recent Advances in Joining Technology of Ceramics to Metals. *ISIJ International* 30:1046–1058. <https://doi.org/doi.org/10.2355/isijinternational.30.1046>
79. Fernie JA, Drew RAL, Knowles KM (2009) Joining of engineering ceramics. *International Materials Reviews* 54:283–331

80. American Welding Society. Committee on Brazing and Soldering. (2007) *Brazing Handbook*, 4th ed. American Welding Society, Miami
81. Messler RW (1993) Brazing. In: *Joining of Advanced Materials*. Elsevier, pp 283–312
82. Ahn B (2021) Recent advances in brazing fillers for joining of dissimilar materials. *Metals* (Basel) 11:. <https://doi.org/10.3390/met11071037>
83. Suganuma K (1993) Reliability factors in ceramic-metal joining. *Materials Research Society Symposium Proceeding* 314:51–60. <https://doi.org/doi.org/10.1557/PROC-314-51>
84. Lemus-Ruiz J (2000) Diffusion bonding of silicon nitride to titanium. McGill University
85. Eustathopoulos N (2015) Wetting by Liquid Metals - Application in Materials Processing: The Contribution of the Grenoble Group. *Metals* (Basel) 5:350–370. <https://doi.org/10.3390/met5010350>
86. Eustathopoulos N, Voytovych R (2016) The role of reactivity in wetting by liquid metals: a review. *J Mater Sci* 51:425–437. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9331-3>
87. Passerone A, Valenza F, Muolo ML (2013) Wetting at high temperature. In: *Drops and bubbles in contact with solid surface*. pp 299–334
88. Seymour ID, Qu  rel E, Brugge RH, et al (2023) Understanding and Engineering Interfacial Adhesion in Solid-State Batteries with Metallic Anodes. *ChemSusChem* 16
89. Naidich Y V, Zhuravlev VS, Gab II, et al (2008) Liquid metal wettability and advanced ceramic brazing. *J Eur Ceram Soc* 28:717–728. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.07.021>
90. Arr  yave R (2003) Thermodynamics and Kinetics of Ceramic/Metal Interfacial Interactions. Massachusetts Institute of Technology
91. Mir FA, Khan NZ, Parvez S (2020) Recent advances and development in joining ceramics to metals. In: *Materials Today: Proceedings*. Elsevier Ltd, pp 6570–6575
92. Passerone A, Muolo ML (2004) Metal-ceramic interfaces: wetting and joining processes. *Int J Materials and Product Technology* 20:420–439
93. Zhang Y, Feng D, He Z, Chen X-C (2006) Progress in Joining Ceramics to metals. *Journal of Iron and Steel Research, international* 13:1–5. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)91100-2](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)91100-2)
94. Howe JM (1993) Bonding, structure, and properties of metal/ceramic interfaces: Part 1 Chemical bonding, chemical reaction, and interfacial structure. *International Materials Reviews* 38:233–256. <https://doi.org/doi.org/10.1179/imr.1993.38.5.233>
95. Naidich Y V, Zhuravlev VS (1974) Adhesi  n, wettability and reaction Titanium-containing melts with high-melting oxides. *Institute of Materials Research Problems of the academy of Sciences of the Ukrainian SSR* 1:50–55
96. Kurkjian CR, Kingery WD (1956) Surface Tension at Elevated Temperatures. III. Effect of Cr, In, Sn and Ti on liquid Nickel surface tension and interfacial energy with Al₂O₃. *J Phys Chem* 60:961–963. <https://doi.org/doi.org/10.1021/j150541a033>
97. Champion DA, Keene BD, Allen S (1973) Wetting of refractory materials by molten metallides. *Journal of Material Science* 8:423–426
98. Kritsalis P, Merlin V, Coudurier L, Eustathopoulos N (1992) Effect of Cr on interfacial interaction and wetting mechanisms in Ni alloy/Alumina systems. *Acta Metallurgica et Materialia* 40:1167–1175. [https://doi.org/doi.org/10.1016/0956-7151\(92\)90415-B](https://doi.org/doi.org/10.1016/0956-7151(92)90415-B)
99. Merlin V, Eustathopoulos N (1995) Wetting and adhesion of Ni-Al alloys on α -Al₂O₃ single crystals. *Journal of Material Science* 30:3619–3624. <https://doi.org/doi.org/10.1007/BF00351875>

100. Silvain JF, Bihr JC, Douin J (1998) Wettability, reactivity and stress relaxation of an NiAl(Ti)/Al₂O₃ composite. *Composites Part A* 29A:1175–1183
101. Zhou XB, De Hosson JThM (1996) Reactive Wetting of Liquid Metals on Ceramic Substrates. *Acta materia* 44:421–426
102. Eustathopoulos N, Drevet B (1993) Mechanisms of wetting in reactive metal/oxide systems. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings*. Materials Research Society, Saint Martin d'Herès Cedex, France, pp 15–26
103. Okamoto T (1990) Structure of Metal-Ceramic Joints. *ISIJ International* 30:1033–1040
104. Cao J, Zheng ZJ, Wu LZ, et al (2012) Processing, microstructure and mechanical properties of vacuum-brazed Al₂O₃/Ti6Al4V joints. *Materials Science and Engineering: A* 535:62–67. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.12.042>
105. Niu GB, Wang DP, Yang ZW, Wang Y (2017) Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃/TiAl joints brazed with B powders reinforced Ag-Cu-Ti based composite fillers. *Ceram Int* 43:439–450. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.178>
106. Ali M, Knowles KM, Mallinson PM, Fernie JA (2015) Microstructural evolution and characterisation of interfacial phases in Al₂O₃/Ag-Cu-Ti/Al₂O₃ braze joints. *Acta Mater* 96:143–158. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.05.048>
107. Lemus-Ruiz J, Guevara-Laureano AO, Zarate-Medina J, et al (2015) Interface behavior of Al₂O₃/Ti joints produced by liquid state bonding. *Applied Radiation and Isotopes* 98:1–6. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2015.01.010>
108. Nascimento RM, Buschinelli AJA, Martinelli AE, Sigismund E (2002) Metalização mecânica de alumina para brasagem metal-cerâmica com liga de adição sem metal ativo. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciencia dos Materials*. Natal, Brazil, pp 1092–1097
109. Emadinia O, Guedes A, Tavares CJ, Simões S (2020) Joining alumina to titanium alloys using ag-cu sputter-coated ti brazing filler. *Materials* 13:1–14. <https://doi.org/10.3390/ma13214802>
110. Anónimo (2018) Metglas, Inc. Amorphous Brazing Foil. Metglas® Brazing Foil Outperforms Alternative Filler Metals 1–9
111. Kim G-H, Kim G-H, Lee M-G, et al (2006) Effect of Brazing Process Variables on joining Characteristics of Ni-based Superalloy. In: *The Korean Welding and Joining Society*. Korea Science, Samcheok, Gangwon, pp 266–268
112. Saha RK, Khan TI (2006) TLP Diffusion Bonding of a ODS Nickel Alloy. *The AZo Journal of Materials Online* 2:1–14. <https://doi.org/10.2240/azojomo0225>
113. Binesh B, Jazayeri Gharehbagh A (2016) Transient Liquid Phase Bonding of IN738LC/MBF-15/IN738LC: Solidification Behavior and Mechanical Properties. *J Mater Sci Technol* 32:1137–1151. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.07.017>
114. Popat KC, Desai TA (2013) Alumina. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials: Third Edition* 162–166. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-087780-8.00018-8>
115. Abderrazak H, Hadj Hmi ESB (2011) Silicon Carbide: Synthesis and Properties. *Properties and Applications of Silicon Carbide*. <https://doi.org/10.5772/15736>
116. Izhevskiy VA, Genova LA, Bressiani JC, Bressiani AHA (2000) Review article: silicon carbide. Structure, properties and processing. *Cerâmica* 46:4–13. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132000000100002>
117. Harris GL (1995) Properties of silicon carbide whisker. In: Harris Gary L. (ed) *Properties of Silicon Carbide*. INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom, pp 1–12

118. Peters M, Hemptenmacher J, Kumpfert J, et al (2003) Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications. WILEY-VCH, Koln, Germany
119. Boyer RR (1985) Titanium and Titanium Alloys: Metallographic Techniques and Microstructures. In: Davis JR, Destefani JD, Dieterich DA, Crankovic GM (eds) ASM HANDBOOK. pp 968–1015
120. Gammon LM, Briggs RD, Packard JM, et al (2004) Metallography and Microstructures of Titanium and Its Alloys. In: Voort GF Vander (ed) ASM Handbook, Volume 9: Metallography and Microstructures. pp 899–917
121. Lutjering G, Williams JC, Gysler A (2000) Microstructure and mechanical properties of titanium alloys. In: J. C. M. Li (Univ. of Rochester). (ed) Microstructure and properties of Materials. pp 1–77
122. Polmear I (2005) Titanium alloys. In: Light alloys, 4th ed. Butterworth-Heinemann, pp 299–365
123. A. Rabinkin (2002) Brazing Filler Metals. In: Encyclopedia of Materials Science and Technology. pp 1–8
124. Elrefaey A (2012) High-temperature brazing in aerospace engineering. In: Welding and Joining of Aerospace Materials. Elsevier, pp 329–362
125. Rabinkin A (2013) High-temperature brazing: Filler metals and processing. In: Advances in Brazing: Science, Technology and Applications. Elsevier Ltd., pp 121–159
126. Rabinkin A (2001) Brazing with amorphous foil preforma. Advanced Materials & Processes Technical Articles 156:65–67
127. China CR, Hilonga A, Maguta MM, et al (2019) Preparation of aluminium sulphate from kaolin and its performance in combination tanning. SN Appl Sci 1:. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0979-1>
128. Ortiz A, Mendoza M, Rodríguez Paez JE (2001) Naturaleza y formación de los complejos intermedios del sistema SnCl_2 - NH_4OH - H_2O . Materials Research 4:266–272. <https://doi.org/10.1590/s1516-14392001000400008>
129. Mondragón Cortez P (2017) Espectroscopia de infrarrojo para todos, 1st ed. CIATEJ, Zapopan, Jalisco, México
130. Mondragón Cortez PM (2020) Análisis de los espectros de Infrarrojo. In: Principios y aplicaciones de la espectroscopía de infrarrojo en análisis de alimentos y bebidas. CIATEJ, Guadalajara, Mexico, pp 66–82
131. Rodríguez-Páez JE, Villaquirán C, Cobo J (2001) Estudio de la formación de los complejos intermedios durante la síntesis de alumina. Materials Research 4:255–264. <https://doi.org/10.1590/s1516-14392001000400007>
132. Rojo Callejas F (2000) Tablas de Espectroscopía Infrarroja. Facultad de Química - Departamento de Programas Audiovisuales 11
133. De Souza Santos P, Vieira Coelho AC, De Souza Santos H, Kunihiro Kiyohara P (2009) Hydrothermal synthesis of well-crystallised boehmite crystals of various shapes. Materials Research 12:437–445. <https://doi.org/10.1590/s1516-14392009000400012>
134. Cai SH, Rashkeev SN, Pantelides ST, Sohlberg K (2003) Phase transformation mechanism between γ - and θ -alumina. Phys Rev B Condens Matter Mater Phys 67:1–10. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.224104>
135. Tartaj J, Zárte J, Tartaj P, Lachowski EE (2002) Sol-gel cyclic self-production of α - Al_2O_3 nanoseeds as a convenient route for the low-cost preparation of dense submicrometer size sintered

- alumina monoliths. *Adv Eng Mater* 4:17–21. [https://doi.org/10.1002/1527-2648\(20020212\)4:1/2<17::AID-ADEM17>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1527-2648(20020212)4:1/2<17::AID-ADEM17>3.0.CO;2-R)
136. Gerhardt R (2011) Properties and Applications of Silicon Carbide Edited by Rosario Gerhardt
 137. Salas-villaseñor AL, Lemus-ruiz J, Nanko M, Maruoka D (2009) Crack disappearance by high-temperature oxidation of alumina toughened by Ni nano-particles. *Adv Mat Res* 68:34–43. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.68.34>
 138. Cygan T, Petrus M, Wozniak J, et al (2019) Mechanical properties and tribological performance of alumina matrix composites reinforced with graphene-family materials. *Ceram Int* 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.211>
 139. Elyas H, Kim TW, Jang BK, Lee KS (2018) Damage and wear resistance of Al₂O₃SiC microcomposites with hard and elastic properties. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 126:21–26. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.17147>
 140. Uematsu K (2014) Processing defects in ceramic powders and powder compacts. *Advanced Powder Technology* 25:154–162. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2014.01.009>
 141. Yanai K, Ishimoto S, Kubo T, et al (1995) Characterization of ceramic powder compacts. *Journal of Nuclear Materials* 224:79–84. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(95\)00034-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(95)00034-8)
 142. Bortzmeyer D (1995) Dry pressing of ceramic powders. *Ceramic Processing* 102–146. https://doi.org/10.1007/978-94-011-0531-6_4
 143. Lee SC, Kim KT (2007) A study on the Cap model for metal and ceramic powder under cold compaction. *Materials Science and Engineering A* 445–446:163–169. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.09.013>
 144. Arellano-Lara A, Lemus-Ruiz J, Zarate-Medina J (2013) Efecto del conformado en frio en la transformación de Al₂O₃ durante la sinterización. *Academia Journals* 5:224–229
 145. Behera PS, Bhattacharyya S (2021) Effect of different alumina sources on phase formation and densification of single-phase mullite ceramic – Reference clay alumina system. Elsevier Ltd.
 146. Hirata Y, Shimonosono T, Sameshima T, Sameshima S (2014) Compressive mechanical properties of porous alumina powder compacts. *Ceram Int* 40:2315–2322. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.153>
 147. Yalamaç E, Trapani A, Akkurt S (2014) Sintering and microstructural investigation of gamma–alpha alumina powders. *Engineering Science and Technology, an International Journal* 17:2–7. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2014.02.001>
 148. Snead LL, Nozawa T, Katoh Y, et al (2007) Handbook of SiC properties for fuel performance modeling. *Journal of Nuclear Materials* 371:329–377. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.05.016>
 149. Costello JA, E. TR (1986) Oxidation Kinetics of Silicon Carbide Crystals and Ceramics: I, In Dry Oxygen. *Journal of the American Ceramic Society* 69:674–681. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07470.x>
 150. Ratnayake SP (2020) Characterization studies of ceramic-based composites related to functionalized filler-matrix interface. In: *Interfaces in Particle and Fibre Reinforced Composites*. Elsevier Ltd, pp 369–389
 151. Rowthu S, Saeidi F, Wasmer K, et al (2018) Flexural strength evaluations and fractography analyses of slip cast mesoporous submicron alumina. *Ceram Int* 44:5193–5201. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.125>

152. Pastor Caño JY (1993) Fractura de materiales cerámicos estructurales avanzados. Universidad Politécnica de Madrid
153. Mohankumar M, Gopalakrishnan P (2019) Microwave versus conventional sintering: Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃-SiC ceramic composites. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 58:14–22. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.06.001>
154. Parchovianský M, Balko J, Švančárek P, et al (2017) Mechanical properties and sliding wear behaviour of Al₂O₃-SiC nanocomposites with 3–20 vol% SiC. *J Eur Ceram Soc* 37:4297–4306. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.051>
155. Bahraminasab M, Ghaffari S, Eslami-Shahed H (2017) Al₂O₃-Ti functionally graded material prepared by spark plasma sintering for orthopaedic applications. *J Mech Behav Biomed Mater* 72:82–89. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.04.024>
156. Arellano A, Lemus-Ruiz J, Bouvard D, et al (2013) Efecto del conformado en frío en la sinterización de nano-polvos de alumina. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 52:. <https://doi.org/10.3989/cyv.2013.v52.i5.1233>
157. Vidal Solange A (2003) Análisis porosimétricos de cerámicas tempranas en la puna meridional argentina. *Avances en Archeometría* 3–9
158. Radeva V (2006) Adaptando el método de Arquímedes para determinar las densidades y porosidades de muestras pequeñas de cerámica. *Cienc Soc* 31:565–585. <https://doi.org/10.22206/cys.2006.v31i4.pp565-585>
159. Chinn RE (1998) Preparation of Microstructures of Alumina Ceramics. *Structure* 33:16–20
160. Salamon D, Shen Z (2008) Pressure-less spark plasma sintering of alumina. *Materials Science and Engineering A* 475:105–107. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.01.162>
161. IL A (2012) Micro Vickers Hardness Testing Machines: HM-200 Series. Mitutoyo America Corporation 1–12
162. Roell Z (2011) Vickers Hardness Test. Indentec Hardness Testing Machines Limited 8–9. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1553-4650\(13\)01241-7](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1553-4650(13)01241-7)
163. Meza JM, Chaves CA, Vélez JM (2006) Indentation Techniques: Mechanical Properties Measurement of Ceramics. *Dyna (Medellín)* 73:81–93
164. Anonimus (2003) Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics. 1–8
165. Marroquín García R (2015) Fabricación de un cerámico de porosidad controlada base Al₂O₃. Tesis individual, Universidad Autónoma de Querétaro
166. Liang H, Yao X, Zhang J, et al (2014) Low temperature pressureless sintering of α -SiC with Al₂O₃ and CeO₂ as additives. *J Eur Ceram Soc* 34:831–835. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.09.015>
167. Reyes Melo ME, Hinojosa Rivera M (2000) Estructura de sólidos amorfos. *Ingenierías* 3:7–14
168. Morgan Advanced Materials (2024) Thermal expansion Alumina data sheet. <https://www.morgantechnicalceramics.com/media/ee5julaa/al995-version-2.pdf>. Accessed 14 Oct 2024
169. Li Z, Bradt RC (1986) Thermal Expansion of the Hexagonal (6H) Polytype of Silicon Carbide
170. Ren H, Ren X, Long W, et al (2021) Formation mechanism of interfacial microstructures and mechanical properties of Ti₂AlNb/Ni-based superalloy joints brazed with NiCrFeSiB filler metal. *Progress in Natural Science: Materials International* 31:310–318. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.12.009>

171. Hidnert P (1957) Thermal Expansion of Some Nickel Alloys. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 58:89–92
172. Hidnert P (1928) Thermal Expansion of Heat-Resisting Alloys: Nickel-Chromium, Iron-Chromium, and Nickel-Chromium-Iron alloys. *Bureau of Standards Journal of Research* 7:1031–1066
173. Hidnert P (1943) Thermal Expansion of Titanium. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 30:101–105
174. Fan Y, Zhang C, Liu X, et al (2019) Structure and transport properties of titanium oxide (Ti₂O, TiO_{1+δ}, and Ti₃O₅) thin films. *J Alloys Compd* 786:607–613. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.381>
175. Okamoto H (2011) O-Ti (Oxygen-Titanium). *J Phase Equilibria Diffus* 32:473–474
176. The Materials Project (2020) Materials Data on Ti₆O by Materials Project. In: MATERIALS SCIENCE. <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-882#summary>. Accessed 2 Feb 2025
177. Divinski S V., Stloukal I, Kral L, Herzig C (2009) Diffusion of titanium and nickel in B2 NiTi. In: *Defect and Diffusion Forum*. Trans Tech Publications Ltd, pp 377–382
178. Babaei-Dehkordi A, Soltanieh M, Mirjalili M, et al (2023) Understanding Interfacial Reactions in Ti–Ni Diffusion Couple. *Materials* 16:. <https://doi.org/10.3390/ma16062267>
179. Zhang Q, Lu Y, Wang J, et al (2021) Enhanced bonding of Al₂O₃/Al₂O₃ joints brazed by Ni₅₀Ti₅₀ master alloy interlayer. *Vacuum* 185:. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.110000>
180. Tirry W, Schryvers D, Jorissen K, Lamoen D (2006) Quantitative determination of the crystal structure of Ni₄Ti₃ precipitates. *Materials Science and Engineering: A* 438–440:517–520. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.063>
181. The Materials Project (2020) Materials Data on TiNi by Materials Project
182. The Materials Project (2020) Materials Data on Ti₂Ni by Materials Project. In: *The materials project*. <https://www.osti.gov/dataexplorer/biblio/dataset/1192880>. Accessed 2 Feb 2025
183. Zhang L (2021) Filler metals, brazing processing and reliability for diamond tools brazing: A review. *J Manuf Process* 66:651–668
184. Nakajima H, Koiwa M (1991) Review Diffusion in Titanium. *ISIJ International* 31:757–766. <https://doi.org/10.2355/ISIJINTERNATIONAL.31.757>
185. Balogh Z, Schmitz G (2014) Diffusion in Metals and Alloys. In: *Physical Metallurgy: Fifth Edition*. Elsevier Inc., pp 387–559
186. Schulz E, Mehta A, Park SH, Sohn Y (2019) Effects of Marker Size and Distribution on the Development of Kirkendall Voids, and Coefficients of Interdiffusion and Intrinsic Diffusion. *J Phase Equilibria Diffus* 40:156–169. <https://doi.org/10.1007/s11669-019-00710-6>
187. Motyka M, Nowak WJ, Wierzba B, Chrominski W (2020) Characterization of the Interface Between α and β Titanium Alloys in the Diffusion Couple. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 51:6584–6591. <https://doi.org/10.1007/s11661-020-06023-5>
188. Motyka M, Nowak WJ, Wierzba B, Chrominski W (2020) Characterization of the Interface Between α and β Titanium Alloys in the Diffusion Couple. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 51:6584–6591. <https://doi.org/10.1007/s11661-020-06023-5>
189. Elshaer RN, Ibrahim KM (2023) Study of Microstructure, Mechanical Properties, and Corrosion Behavior of As-Cast Ni-Ti and Ti-6Al-4V Alloys. *J Mater Eng Perform* 32:7831–7845. <https://doi.org/10.1007/s11665-022-07654-y>

190. Asthana R, Singh M (2013) Active metal brazing of advanced ceramic composites to metallic systems. In: *Advances in Brazing: Science, Technology and Applications*. Woodhead Publishing Limited, pp 323–360
191. Wang Z, Liu Y, Zhang H, et al (2021) Joining of SiC ceramics using the Ni-Mo filler alloy for heat exchanger applications. *J Eur Ceram Soc* 41:7533–7542. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.056>
192. De Araújo CJ, Da Silva NJ, Da Silva MM, Gonzalez CH (2011) A comparative study of Ni-Ti and Ni-Ti-Cu shape memory alloy processed by plasma melting and injection molding. *Mater Des* 32:4925–4930. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.05.051>

Anexo A.

SINTESIS DE PSEUDOBUEHMITA

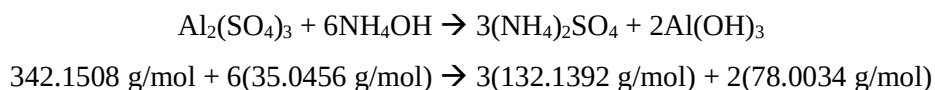
Materiales precursores utilizados para la obtención de pseudobuehmita:

- Sulfato de aluminio grado industrial, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ Reactivo Meyer.
- Hidróxido de amonio, NH_4OH 28.0-30.0%, Reactivo J.T. Baker.

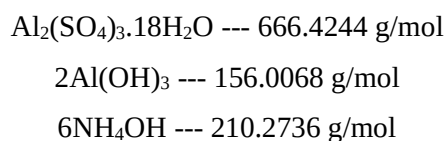
Datos:

- PM $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 342.1508 \text{ g/mol}$
- PM $\text{H}_2\text{O} = 18.0152 \text{ g/mol}$
- PM $\text{NH}_4\text{OH} = 35.0456 \text{ g/mol}$
- PM $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 132.1392 \text{ g/mol}$
- PM $\text{Al}(\text{OH})_3 = 78.0034 \text{ g/mol}$

La reacción de formación de sulfato de aluminio en hidróxido de aluminio es:



Para calcular la cantidad gramos de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ necesarios para formar $\text{Al}(\text{OH})_3$ se debe considerar que el reactivo utilizado se encuentra octadecahidratado, por lo tanto:



Considerando que el hidróxido de amonio comercial no se trata de una sustancia pura, se calcula la cantidad de NH_4OH necesario:

$$\begin{aligned}\therefore 156.0068 \text{ g de } \text{Al}(\text{OH})_3 & \text{ requiere } 210.2736 \text{ g de } \text{NH}_4\text{OH} \\ \text{Masa del reactivo} & = 29\% \text{ NH}_4\text{OH} + 71\% \text{ H}_2\text{O} \\ 29\% & \text{ ---- } 210.2736 \text{ g de } \text{NH}_4\text{OH} \\ 100\% & \text{ --- } X = 725.0814 \text{ g de } \text{NH}_4\text{OH}\end{aligned}$$

Calculando el volumen necesario a partir de la fórmula de densidad:

$$\rho = \frac{m}{v} \rightarrow V = \frac{m}{\rho}$$

*Considerando la densidad de NH_4OH al 29% como 0.899 g/mol.

$$V = \frac{725.0814 \text{ g}}{0.899 \text{ g/mol}}$$

$\therefore V = 806.5421 \text{ ml}$ de NH_4OH del reactivo J.T. Baker es necesario.

Es necesario 666.426 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ y 806.5421 ml de NH_4OH al 29% para producir 156.0068 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ debe disolverse en agua destilada y permanecer en agitación por 24 h. Para preparar la solución de sulfato de aluminio al 0.5 M en 500 ml (0.5 L) de agua destilada:

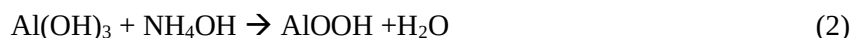
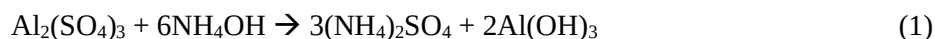
$$g = 0.5 \text{ L} \times 0.5 \text{ M} \times 666.4244 \text{ g/mol}$$

$\therefore g = 166.6065 \text{ g}$ de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ del reactivo Meyer debe pesarse.

Tabla A.7.1 Resultados para diferente volumen de agua destilada necesario para preparar una solución de 0.5M con $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Agua destilada	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
0.1 L	33.3212 g
0.2 L	66.6424 g
0.25 L	83.303 g
0.3 L	99.9636 g
0.4 L	133.2848 g
0.5 L	166.6061 g
1 L	333.212 g

A continuación, se realizan los cálculos para conocer el volumen de la disolución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y del NH_4OH que son necesarios para reaccionar en la síntesis de pseudoboehmita (AlOOH). Dadas las consideraciones anteriores:



Cálculo de moles para 0.1 litros de una solución de 0.5M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:

$$\eta_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = (0.1 \text{ L})(0.5 \text{ M}) = 0.05 \text{ moles}$$

Cálculo de moles de NH_4OH :

$$\eta_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} \Rightarrow 6\eta_{\text{NH}_4\text{OH}}$$

$$6\eta_{\text{NH}_4\text{OH}} = 6(0.05 \text{ moles}) = 0.3 \text{ moles}$$

Sustituyendo:

$$m_{\text{NH}_4\text{OH}} = (\eta_{\text{NH}_4\text{OH}})(PM_{\text{NH}_4\text{OH}}) = (0.3 \text{ moles}) \left(35.0456 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)$$

$$m_{\text{NH}_4\text{OH}} = 10.5137 \text{ g}$$

$$V = \frac{m_{\text{NH}_4\text{OH}}}{\rho_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{10.5137 \text{ g}}{0.899 \text{ g/ml}} = 11.6949 \text{ ml}$$

$$V_{\text{REAL}} = \frac{11.6949 \text{ ml}}{0.29} = 40.3272 \text{ ml}$$

$\therefore V_{\text{REAL}} = 40.3272 \text{ ml}$ de NH_4OH 28.0-30.0%, del reactivo Meyer es necesario para una solución de 0.1 L de sulfato de aluminio en agua destilada.

Tabla A.7.2 Resultados de los volúmenes de reactivos necesarios para llevar a cabo la síntesis de pseudoboehmita.

Volumen de disolución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Volumen de NH_4OH
0.1 L	40.3272 ml
0.2 L	80.6542 ml
0.25 L	100.8177 ml
0.3 L	120.9813 ml
0.4 L	161.3084 ml
0.5 L	201.6355 ml
1 L	403.2711 ml

Anexo B.

MEZCLA DE POLVOS CERÁMICOS

- Fórmula volumen cilindro: $V = \pi r^2 h$ (B1.1)
- Formula densidad: $\rho = m/V$ (B1.2)
- Formula densidad relativa: $\rho_r = \rho/\rho_0$ (B1.3)
- Regla de las mezclas: $\rho_{mezcla} = (f_{matriz}) (\rho_{matriz}) + (f_{refuerzo}) (\rho_{refuerzo})$ (B1.4)

Dónde:

- V = Volumen
- m = Masa
- r = Radio
- h = Altura
- ρ = Densidad de bulto
- ρ_r = Densidad relativa
- ρ_0 = Densidad teórica

La densidad teórica de los polvos cerámicos es: $\rho_{Al_2O_3} = 3.96 \text{ g/cm}^3$ y $\rho_{SiC} = 3.21 \text{ g/cm}^3$.

Para calcular la masa de la matriz (Al_2O_3) y refuerzo (SiC):

$$m_{Al_2O_3} = (V) (f_{Al_2O_3}) (\rho_{mezcla})$$

$$m_{SiC} = (V) (f_{SiC}) (\rho_{mezcla})$$

- **Consideraciones:**

Se asume que por la ruta de sinterización convencional (CS) el empaquetamiento de los polvos por prensado uniaxial alcanza un 50%, además según las dimensiones del dado se obtienen compactos de ¼ in (6.35 mm) de diámetro y 3 mm de espesor.

Mientras que por la ruta de sinterización no convencional (PECS) se considera que el empaquetamiento de los polvos alcanza el 100% al aplicar presión y temperatura simultáneamente, asimismo según las dimensiones del dado se obtienen compactos de 10 mm de diámetro y 3 mm de espesor.

Tabla A.7.3. Cálculos de masas según la fracción de refuerzo.

Ruta de producción de compactos	Volumen (cm ³)	% Refuerzo	$\rho = \rho_r \times \rho_{mezcla}$ (g/cm ³)	$m_{Al_2O_3}$ (g)	m_{SiC} (g)
Sinterización convencional (CS)	0.095	0	1.98	0.1881	0
		5	1.9612	0.177	0.0093
		15	1.9237	0.1553	0.0274
Sinterización no convencional (PECS)	0.2356	0	3.96	0.933	0
		5	3.9225	0.878	0.0462
		15	3.8475	0.7706	0.136

Anexo C.

PRUEBA DE DENSIDAD DE ARQUIMIDES

Basados en la norma ASTM C-20-00.

- Volumen exterior (cm³): $V = M - S$ (C1.1)
- Porosidad aparente (%): $P = [(M-D)/V] \times 100$ (C1.2)
- Absorción de agua (%): $A = [(W-D)/D] \times 100$ (C1.3)
- Gravedad específica: $T = D/(D-S)$ (C1.4)
- Densidad de bulto (g/cm³): $B = D/V$ (C1.5)
- Densidad relativa (g/cm³): $\rho_r = B/\rho_{Al_2O_3}$ (C1.6)

Dónde:

- D = masa seca
- S = masa suspendida
- M = masa saturada
- $\rho_{Al_2O_3}$ = Densidad de Al₂O₃ (3.96 g/cm³)
- ρ_{SiC} = Densidad de SiC (3.21 g/cm³)

Tabla A.7.4. Resultados prueba de densidad por el método de Arquímedes.

Compacto		V	P	A	T	B	% ρ_r
Sinterización convencional (CS)	CS-Al ₂ O ₃	0.0576	9.6456	2.8245	3.82	3.4502	87.1267
	CS-5SiC	0.0543	27.2156	10.4848	3.5967	2.6174	66.73
Sinterización no convencional (PECS), Labox-210	PECS-Al ₂ O ₃	0.0392	0.954	0.2513	3.8476	3.1809	96.2351
	PECS-5SiC	0.0295	0.8098	0.2121	3.8707	3.8395	97.884
	PECS-15SiC	0.0293	1.039	0.2814	3.7308	3.692	95.9607
Sinterización no convencional (PECS), Labox-1550	PECS-Al ₂ O ₃	0.291	1.0309	0.2622	3.9122	3.9313	99.2745
	PECS-5SiC	0.483	0.4141	0.1056	3.9355	3.9192	99.9173
	PECS-15SiC	0.504	0.3968	0.1038	3.8366	3.8214	99.3224

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

Artículos indizados (Journals)

1. **2023. Q. Miranda-Hernández**, I.I. López-López, J. Lemus-Ruiz, A. Contreras-Cuevas, J. Zárate-Medina. *Production of Al_2O_3 -SiC composites from micrometer α - Al_2O_3 powder obtained via sol-gel*. Revista Mexicana de Física, Vol. 69. No. 3, p. 1-6.
<https://doi.org/10.31349/RevMexFis.69.031601>
2. **2022. I.I. López-López, Q. Miranda-Hernández**, A. Contreras-Cuevas, J. Lemus-Ruiz. *Fabrication of Mg-AZ91E/ Si_3N_4 composite material by spontaneous infiltration*. MRS Advances 7, p. 1079–1084. <https://doi.org/10.1557/s43580-022-00457-2>
3. **2021. Q. Miranda-Hernández**, A. León-Gerónimo, J. Lemus-Ruiz. *Effect of surface porosity on ceramics during Al_2O_3 /Ti bonding through brazing*. MRS Advances 6, p. 937–940. <https://doi.org/10.1557/s43580-021-00177-z>
4. **2021. A. León-Gerónimo, Q. Miranda-Hernández**, J.A. Verduzco-Martínez, J. Lemus-Ruiz. *Evaluation of Si_3N_4 /AISI 304 steel joints produced by reactive brazing using Cu–Zn filler alloy*. MRS Advances 6, p. 932–936. <https://doi.org/10.1557/s43580-021-00183-1>
5. **2020. A. León-Gerónimo, Q. Miranda-Hernández**, I. Figueroa-Vargas, J. Lemus-Ruiz. *Effect of the additive content on the sintering of pre-sintered Si_3N_4 composite*. MRS Advances 5, p. 3103–3111. <https://doi.org/10.1557/adv.2020.427>

Publicaciones y presentaciones en congresos académicos

1. **2024. Quetzalmaflor MIRANDA**, Makoto NANKO, Jose LEMUS, Antonio CONTRERAS. *Joining of SiC-disperses Al_2O_3 composite to Ti by vacuum brazing technique*. Spring Meeting of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy 2024.
2. **2022. Q. Miranda-Hernández**, J. Lemus-Ruiz, J. Zárate-Medina, A. Contreras-Cuevas. Poster presentation: *Production and characterization of micrometer α - Al_2O_3 powder produced by sol-gel method*. XXIV Latin American Symposium of Solid-State Physics (SLAFES-22).
3. **2022. Q. Miranda-Hernández**, I.I. López-López, J. Lemus-Ruiz A. Contreras-Cuevas. *Sinterización de los compuestos de matriz cerámica de Al_2O_3 -SiC por el método convencional*. Avances en Ingeniería Química, Vol. 1. No. 4, p. 1806-1810 (ISSN: 2683-2925).
4. **2022. I.I. López-López, Q. Miranda-Hernández**, A. Contreras-Cuevas, R. Morales-Estrella, J. Lemus-Ruiz. *Fabricación de materiales compuestos Mg-AZ91E/ Si_3N_4 mediante infiltración espontánea*. Avances en Ingeniería Química, Vol. 1. No. 4, p. 1734-1738 (ISSN: 2683-2925).
5. **2022. I.I. López-López, Q. Miranda-Hernández**, A. Contreras-Cuevas, R. Morales-Estrella, J. Lemus-Ruiz. Oral presentation: *Fabrication of Mg-AZ91E/ Si_3N_4 composite material by spontaneous infiltration*. XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials.
6. **2021. Q. Miranda-Hernández**, I.I. López López, A. Contreras-Cuevas, J. Lemus Ruiz. *Efecto del tamaño y morfología de los polvos de alúmina en la sinterización*. Avances en Ingeniería Química, Vol. 1, No 3, p. 1540-1544 (ISSN 2683-2925).
7. **2021. A. León-Gerónimo, Q. Miranda-Hernandez**, J. Lemus-Ruiz. *Deposición autocatalítica de Ni-P sobre sustrato de Si_3N_4 para aplicación en unión de materiales*. Avances en Ingeniería Química, Vol. 1, No 3, p. 1767-1770 (ISSN 2683-2925).

8. **2021. Q. Miranda-Hernández**, A. León-Gerónimo. J. Lemus-Ruiz. Oral presentation: *Effect of surface porosity on ceramics during Al_2O_3/Ti bonding through brazing*. XXIX International Materials Research Congress.
9. **2021. I.I. López-López, Q. Miranda-Hernández**, J. Lemus-Ruiz, A. Contreras-Cuevas, R. Morales-Estrella. *Passive oxidation behavior at high temperature of silicon nitride to fabrication of lightweight metal matrix composites*. XXIX International Materials Research Congress.
10. **2021. A. León-Geronimo, Q. Miranda-Hernández**, J.A. Verduzco-Martínez, J. Lemus Ruiz. Poster presentation: *Evaluation of $Si_3N_4/AISI$ 304 steel joints produced by reactive brazing using Cu-Zn filler alloy*. XXIX International Materials Research Congress.

Reconocimientos



Certificate of commendation

Nagaoka University

Dear Quetzalmaflor MIRANDA,

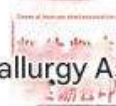
「Joining of SiC-disperses Al_2O_3 composite
to Ti by vacuum brazing technique」

The presentation you made on the above topic
at our Association's 2024 Spring Conference
has been deemed an excellent presentation
by the review committee, and we are hereby
awarding you the "Excellent Presentation
Award."

May 23, 2024

Japan Powder and Powder Metallurgy Association

Chairperson Yukiko Ozaki



Production of Al_2O_3 -SiC composites from micrometer α - Al_2O_3 powder obtained via sol-gel

Q. Miranda-Hernández^{a,*}, I. I. López-López^a, J. Lemus-Ruiz^a, A. Contreras-Cuevas^b, and J. Zárate-Medina^a

^a*Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Fco. J. Mújica S/N Col. Felicitas del Río, Morelia, Michoacán, 58030, México.*

^{*}*e-mail: ing.miher@gmail.com*

^b*Instituto Mexicano del Petróleo,*

Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, 07730, CDMX, México.

Received 3 December 2022; accepted 28 December 2022

Alumina (Al_2O_3) is an advanced ceramic material developed for different applications as refractories, precision tools, pacemaker, etc. Solid state sintering of alumina or matrix ceramic composites (CMCs) compacts starts from powders. Once method to produce high quality aluminum oxide powders is the sol-gel technique. Alumina begins as pseudo-crystallized aluminum hydroxide gel which is produced under moderate reaction conditions through a colloidal suspension. In this work, Al_2O_3 powder was produced by precipitation of pseudoboehmite (PB) through sol-gel process. Subsequently, a mixture of Al_2O_3 /SiC powders with 5 wt.% of SiC as reinforcement was produced. This mixture was used to manufacture green compacts by uniaxial pressing at 440 MPa. Afterward, some samples were applied a heat treatment (pre-sintered) at 1200°C for 6 h in air. Sintering was carried out in a vertical dilatometer Linseis L75 V up to 1500°C for 2h under argon atmosphere. Pseudoboehmite, alumina powders and Al_2O_3 /SiC composites were characterized through X-ray diffraction technique and Scanning Electron Microscopy (SEM). Dilatometric shrinkage data into densification curves obtained were analyzed. Images obtained with SEM showed a uniform Al_2O_3 powder morphology of submicron size, otherwise Al_2O_3 /SiC composite images showed the interaction of the reinforcement particles on the ceramic matrix. Experimental results demonstrated the pre-sintering reduce the decomposition of SiC particles on the compact surface. This behavior was attributed to formation of SiO_2 around the reinforcement particle due it act as protective barrier.

Keywords: Composites; alumina; sintering; sol-gel process; dilatometry.

DOI: <https://doi.org/10.31349/RevMexFis.69.031601>

1. Introduction

Commercial applications of aluminum oxide (Al_2O_3) or alumina have increased in biomedical area such as orthopedics implants, bionics prosthetics, oxygen sensors, dentistry tool, scaffolds [1]. The physical properties of alumina components depend on the particle size, porosity, and purity of the ceramic [2], which previously depend on the manufacture of raw material. The principal method used to produce alumina powders is the Bayer process which starts from bauxite ore [2-3]. Basically, bauxite is a hydrated alumina with impurities elements such as clay, silica, magnesium oxide and iron oxide, therefore the principal application of alumina for this route is to aluminum smelting industry [3-4]. Other route to obtain high purity alumina is the sol-gel technique [2,4-5]. Under moderate reaction conditions produced through a colloidal suspension, a pseudo-crystallized aluminum hydroxide gel is obtained [4,6]. Hence pseudoboehmite ($\text{AlOOH}\cdot x\text{H}_2\text{O}$) is a synthetic aluminum hydroxide gel that acts as a precursor to transition of alumina: AlOOH , γ , δ and α - Al_2O_3 , depending on the heat-treatment conditions [2,7].

Nowadays, advanced alumina-based composite materials are developed with different manufacturing technologies [8,9]. Composite materials are fabricated using reinforcements particles which are added to ceramic powder in order to create heterogeneous materials called ceramic matrix com-

posites [8,9]. Principal application for ceramic matrix composites (CMCs) is for lightweight applications. Aluminum oxide matrix could be reinforced with different metal or ceramics materials. Those reinforcing materials are presented in addition to different forms such as particles, whiskers or fibers. The use of each form depends on the desired characteristics to be search like high strength or temperature stability. Silicon carbide (SiC) reinforcement is a frequently material used together aluminum oxide to increase the fracture toughness resistance at high temperature [8,6].

Mechanical, structural and electrical properties of composite materials are a function of the sintering method. One of the most common methods to produce advanced ceramic materials and CMCs, such as Al_2O_3 and SiC systems, is called conventional route or powder metallurgy route [8]. Conventional route of powder processing involves the mixing of matrix and reinforcement in a suitable aqueous or non-aqueous media, drying of the mixture, powder compaction, and densification at high-temperature [8-10]. That process must be carried out carefully. In some cases, the reinforcement can agglomerate during mixing of powders obtaining a non-homogeneous mixture or poor compaction. Consequently, these problems can produce defects within the green compact and cause important defects in the composite after sintering.



Fabrication of Mg-AZ91E/Si₃N₄ composite material by spontaneous infiltration

I. I. López-López¹ · Q. Miranda-Hernandez¹ · A. Contreras² · R. Morales-Estrella¹ · J. Lemus-Ruiz¹

Received: 9 September 2022 / Accepted: 5 December 2022 / Published online: 13 December 2022
© The Author(s), under exclusive licence to The Materials Research Society 2022

Abstract

In the present work, the fabrication and characterization of lightweight magnesium matrix composites reinforced with Si₃N₄ were carried out. The high surface tension of liquid magnesium limits the compatibility of magnesium alloys with advanced ceramic materials such as TiC, SiC, and Si₃N₄. However, the passive oxidation of silicon nitride (Si₃N₄) and its respective formation of surface amorphous SiO₂ decrease the contact angle and increase the wettability between the AZ91E alloy and Si₃N₄. The passive oxidation of Si₃N₄ allowed the fabrication of matrix composites AZ91E, reinforced with Si₃N₄ by pressureless infiltration. The results provide a new series of magnesium matrix composites reinforced with Si₃N₄ with the possibility of modifying volume fraction, particle size, morphology, or distribution of the reinforcement.

Introduction

Magnesium is currently the lightest structural metal with enhanced specific strength compared to its competitors such as aluminum alloys, titanium alloys, lithium alloys, and even some steels. The growing demand for weight reduction and control of greenhouse gas emissions worldwide has placed magnesium as a focus of interest for the automotive, aerospace, and military industries [1]. Magnesium properties include high specific mechanical resistance, good damping properties, and corrosion resistance among others; therefore, the demand of magnesium alloys has increased in recent years. However, magnesium alloys cannot compete in the aerospace and automotive industry as a structural material due to the competitive mechanical properties of some steels and aluminum alloys that are currently used [2, 3]. Magnesium matrix composite materials have great advantages over monolithic magnesium alloys such as a high elastic modulus, superior strength, high wear resistance, and some other properties attributed to the type of ceramic used as reinforcement [4, 5]. The high solid–liquid interfacial energy between

magnesium alloys and most advanced ceramic materials such as TiC, Si₃N₄, and SiC, resulting in a high contact angle values that limits the manufacturability and the volume fraction of reinforcement to a low value [6–12]. Even, several studies of wettability have been highlighted the difficult of magnesium and its wettability over most advanced ceramic materials and the implementation of oxide layers to improve it [13, 14]. High cost-efficiency processes such as stir casting and pressureless infiltration have several problems for their application that are limited to a low content of reinforcement due to the lack of adhesion between the reinforcement and the matrix. The present work has focused on the fabrication of magnesium matrix composite materials reinforced with silicon nitride by pressureless infiltration; this process was possible due to the passive oxidation of silicon nitride that promoted the formation of superficial amorphous SiO₂. This oxide layer improves the wettability between Si₃N₄ and Mg-AZ91E alloy facilitating the implementation of pressureless infiltration as a manufacturing process with reinforcing contents of about 50 vol.%.

Experimental

Materials and methods

AZ91E magnesium alloy was used in this work, of which composition was identified by a S1 TITAN X-ray fluorescence spectrometer. The chemical composition of AZ91E

I. I. López-López
i.ignacio.11@hotmail.com

¹ Instituto de Investigación en Metalurgia Y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán 58060, Mexico

² Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, CDMX C.P. 07730, Mexico



Effect of surface porosity on ceramics during $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ bonding through brazing

Quetzalmaflor Miranda-Hernández¹ · Ángel León-Gerónimo¹ · José Lemus-Rulz¹

Received: 23 September 2021 / Accepted: 20 November 2021
© The Author(s), under exclusive licence to The Materials Research Society 2021

Abstract

For this work two $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ sandwich arrangements were joined by brazing method using a $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$ sheet as joining element. The first arrangement used an Al_2O_3 ceramic compact with high densification (95%), meanwhile and the second arrangement used a porous compact, named Al_2O_3 -95 and Al_2O_3 -63 respective. The temperatures used in the process were 1000 and 1040 °C during 1 to 10 min, under argon atmosphere. The joining results of the Al_2O_3 -95/ $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$ /Ti system showed a metallic interface with precipitates of Ti and Cu formed from the metallic foil. This interface had an average hardness of 254 HV. Moreover, the Al_2O_3 -63/ $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$ /Ti joining system formed an interface composed of a Ti-Cu matrix with Al_2O_3 , similar to the assemblies made with ceramic reinforcing particles. The hardness in arrangement reached more 1900 HV on the interface, that result is similar to the showed in composites with metal matrix of titanium or copper.

Introduction

Aluminium oxide (Al_2O_3) or alumina, is one of the most important advanced ceramics in the word, because of its several properties is widely used in the various science such as electrical, textile and optical industry [1, 2]. Due the previous, the development of ceramic/metal joints using Al_2O_3 has been showing increasing interest in more applications such as medicine and biomaterials [1]. The joining of advanced ceramics with different alloys or superalloys, will result in materials with the characteristics of both systems [1–3]. For example, the bionic feedthroughs technologies such as a cardiac pacemaker or cochlear implants, use a brazing joint, the interface formed during the process needs resistance and hermicity to have a functional implant [1]. The liquid state bonding or brazing method, is used to joint ceramic/metal systems [3]. The filler material of brazing is a metal alloy, or, metal glass. That filler melts at a high temperature forming a joint interface [3–5]. Moreover, in brazing is necessary a good wettability of the filler metal on the ceramic surface. Reactive wetting can generate the formation of a bonding interface [4, 6, 7]. When the solid–vapor

surface tension (γ_{sv}) increases, the liquid droplet spreads over the surface of the ceramic, according to Young's equation [5–7]. A small wetting angle ($\theta < 90^\circ$) indicates a reactive system with good wettability [6, 7]. Commonly the formation of a joint interface without defects are complicated due the ceramic has low interaction with the metal filler. In the present work, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ joints were made by brazing using two types of ceramics: porous and dense compacts, to compare the effect to porosity in the improving the formation of a resistant interface. These ceramics were joined to titanium using a $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$ metal sheet as material filler.

Experimental

Two types of sintered ceramic compacts were used, the Al_2O_3 -63 and Al_2O_3 -95. The relative density of these compacts was 63.39% and 95.85%, respectively; these results describe the compacts as porous and dense system. The ceramic compacts were previously manufactured from commercial α - Al_2O_3 powders, using flake type particles of 10 μm to the Al_2O_3 -63 specimens, and spherical particles of 1 μm to fabricate the Al_2O_3 -95 compacts, through sintering process at 1600 °C for 2 h in air atmosphere.

Previous to metal/ceramic joining process, the surfaces of the ceramic and titanium compacts were prepared; the pieces of 1/4 in diameter were grinded using commercial SiC sandpaper from #100 to #2000. Next, they were scratched with

✉ Quetzalmaflor Miranda-Hernández
ing.miher@gmail.com

¹ Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales,
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo,
Morelia, Michoacán 58030, México

Quetzalmaflor Miranda Hernández

Producción de Al_2O_3 para la fabricación de compuestos con refuerzo de SiC y su aplicación en uniones

 Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:438111377

Fecha de entrega

10 mar 2025, 8:14 a.m. GMT-6

Fecha de descarga

10 mar 2025, 8:19 a.m. GMT-6

Nombre de archivo

Producción de Al_2O_3 para la fabricación de compuestos con refuerzo de SiC y su aplicación en un....pdf

Tamaño de archivo

17.8 MB

210 Páginas

76,070 Palabras

395,110 Caracteres

13% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Fuentes principales

- 12%  Fuentes de Internet
- 7%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alertas de integridad para revisión

No se han detectado manipulaciones de texto sospechosas.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



A quien corresponda,

Por este medio, quien abajo firma, bajo protesta de decir verdad, declara lo siguiente:

- Que presenta para revisión de originalidad el manuscrito cuyos detalles se especifican abajo.
- Que todas las fuentes consultadas para la elaboración del manuscrito están debidamente identificadas dentro del cuerpo del texto, e incluidas en la lista de referencias.
- Que, en caso de haber usado un sistema de inteligencia artificial, en cualquier etapa del desarrollo de su trabajo, lo ha especificado en la tabla que se encuentra en este documento.
- Que conoce la normativa de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular los Incisos IX y XII del artículo 85, y los artículos 88 y 101 del Estatuto Universitario de la UMSNH, además del transitorio tercero del Reglamento General para los Estudios de Posgrado de la UMSNH.

Datos del manuscrito que se presenta a revisión		
Programa educativo	Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales	
Título del trabajo	Producción de Al ₂ O ₃ para la fabricación de compuestos con refuerzo de SiC y su aplicación en uniones disímiles con Ti por soldadura fuerte	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	Quetzalmaflor Miranda Hernández	1136629g@umich.mx
Director	José Lemus Ruiz	jlrui@umich.mx
Codirector	Antonio Contreras Cuevas	acontr@imp.mx
Coordinador del programa	Alberto Ruiz Marín	alberto.ruiz@umich.mx

Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Asistencia en la redacción	No	

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
 Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Traducción al español	No	
Traducción a otra lengua	No	
Revisión y corrección de estilo	No	
Análisis de datos	No	
Búsqueda y organización de información	No	
Formateo de las referencias bibliográficas	No	
Generación de contenido multimedia	No	
Otro	No	

Datos del solicitante	
Nombre y firma	Quetzalmo flor Miranda Hernández 
Lugar y fecha	27 / Marzo / 2025



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

Of. Núm. ST/IIMM-12-2025

Morelia Mich., 24 de febrero de 2025

Dr. José Lemus Ruiz	Director de Tesis
Dr. Antonio Contreras Cuevas	Co-Director de Tesis
Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde	Vocal
Dra. Ena Athenea Aguilar Reyes	Vocal
Dr. Juan Zárate Medina	Vocal
Dr. Héctor Guillermo Carreón Garcidueñas	Suplente

Por medio de la presente, me permito comunicar a Ustedes que han sido designados para formar parte de la mesa sinodal que realizará el examen de grado la **M. C. QUETZALMAFLOR MIRANDA HERNÁNDEZ**, quien está inscrita en el programa de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales. En este contexto, les pedimos hacer la revisión de tesis en tiempo y forma en TRES SEMANAS para culminar a la brevedad posible el proceso de titulación del estudiante y cumplir con los indicadores que marca la SECIHTI para continuar siendo un Programa reconocido como Posgrado Nacional de Calidad.

Esperando contar con su valiosa participación, agradecemos la prioridad que en sus actividades le pueda dar a esta importante actividad académica.



Dr. Jorge Alejandro Verduzco Martínez
Subdirector Técnico
Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Morelia Mich., 24 de febrero de 2025

M. C. QUETZALMAFLOR MIRANDA HERNÁNDEZ

Presente

Por medio de la presente, esta dirección del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, tiene a bien informarle que para presentar su examen de grado de Doctor en Ciencias Metalurgia y Ciencias de los Materiales con la tesis titulada "*Producción de Al_2O_3 para la fabricación de compuestos con refuerzo de SiC y su aplicación en uniones disímiles con Ti por soldadura fuerte*", le ha sido asignada la siguiente mesa sinodal:

01001531	Dr. José Lemus Ruiz	Director de Tesis
10900759	Dr. Antonio Contreras Cuevas	Co-Director de Tesis
01003062	Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde	Vocal
02001578	Dra. Ena Athenea Aguilar Reyes	Vocal
97003581	Dr. Juan Zárate Medina	Vocal
03003795	Dr. Héctor Guillermo Carreón Garcidueñas	Suplente

Agradeciendo de antemano las atenciones que se sirva prestar a la presente, aprovecho para enviarle un cordial saludo.


Dr. Ariosto Medina Flores
Director
Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales
DIRECCIÓN
Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

