



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALÚRGICAS

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UNIONES $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ EMPLEANDO METALIZADOS DE Nb Y Mo

TESIS:

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
**MAESTRO EN METALÚRGIA Y
CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

PRESENTA:

ING. ALAN OMAR GUEVARA LAUREANO

ASESOR:

DR. JOSÉ LEMUS RUIZ



Morelia, Michoacán, Agosto de 2012.

DEDICATORIA

*A **Dios**, por permitirme llegar hasta este punto de mi vida y porque a donde quiera que vaya él está presente.*

*A mis padres, **Ramón Guevara Ruiz y Rosa María Laureano Díaz**, por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica, como de la vida, por su incondicional apoyo perfectamente mantenido a través del tiempo. Todo este trabajo ha sido posible gracias a ellos.*

*A **Myrna y Moncho**, mis hermanos, nuestras decisiones nos han puesto en diferentes caminos, pero sin importar la distancia sé que me apoyan todos los días. Recuerden que los llevo siempre en mi corazón y mis pensamientos.*

*A la **Familia García Ballesteros** que me acogió y brindo su amistad cuando comenzó mi etapa de estudios universitarios. Al **Sr. Francisco García García** y a su esposa la **Sra. María Elva Ballesteros Peña** con los cuales conviví muchos días, por su apoyo y motivación estaré eternamente agradecido.*

A todos... Gracias.

Alan Omar Guevara Laureano

AGRADECIMIENTOS

La presente tesis es un trabajo en el cual varias personas e instituciones estuvieron involucradas para su realización. De la manera más atenta agradezco a:

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado durante el periodo que duro la maestría.
- Al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH por dejarme ser parte de su comunidad estudiantil y por todos los conocimientos que aprendí en esta institución.
- Debo agradecer de manera especial y sincera al Dr. José Lemus Ruiz por aceptarme para realizar esta tesis de maestría bajo su dirección. Su apoyo y confianza en mi trabajo y su capacidad para guiar mis ideas ha sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de esta tesis, sino también en mi formación académica y profesional.
- A la empresa Greatbatch Medical de la ciudad de Tijuana B.C., por proporcionar los materiales e información necesaria para este proyecto.
- Al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas de la Universidad Autónoma de Morelos por el uso de sus instalaciones de microscopia electrónica.
- A la Dra. Olivia Graeve de Alfred University, en Estados Unidos, por aceptarme en su grupo de trabajo durante mi estancia en dicha escuela y por el uso de los equipos.
- Al técnico Ing. José Antonio Rodríguez Torres por todas las imágenes que me ayudo a obtener y así tener otra visión de mi proyecto.
- Al Laboratorio de Materiales Compuestos del IIM y a mis compañeros de generación, pero en especial a Fatima, Nadia, Marcela, Lázaro, Mariano, Criseida, Héctor, Javier, Leonel, Miguel, Antonio de Jesús y sin hacer menos a los demás, gracias por su compañía y por todos los días que convivimos me llevare un gran recuerdo de todos ustedes.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA.....	I
AGRADECIMIENTOS	II
ÍNDICE DE TABLAS	V
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VI
RESUMEN.....	▪ 1 ▪
OBJETIVOS	▪ 2 ▪
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	▪ 3 ▪
CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	▪ 5 ▪
2.1 MATERIALES CERÁMICOS	- 5 -
2.3 UNIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS	- 8 -
2.3.1 Unión por difusión en fase sólida.....	- 10 -
2.3.1.1 Mecanismo de difusión en estado sólido	- 11 -
2.3.2 Uniones por difusión en fase líquida.....	- 11 -
2.4 VENTAJAS DE LA SOLDADURA FUERTE.....	- 13 -
2.5 PROBLEMAS A RESOLVER DURANTE LA UNIÓN	- 14 -
2.6 PARÁMETROS EXPERIMENTALES DE UNIÓN	- 16 -
2.7 MECANISMOS DE DIFUSIÓN	- 18 -
2.8 MECANISMOS DE DIFUSIÓN METAL-CERÁMICO	- 23 -
2.9 MECANISMOS DE FRACTURA Y EVALUACIÓN MECÁNICA DE LA UNIÓN.....	- 24 -
2.10 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES A UNIR.....	- 26 -
2.10.1 Titanio	- 26 -
2.10.1.1 Efecto de los aleantes	- 28 -
2.10.1.2 La aleación Ti6Al4V	- 29 -
2.10.1.2.1 Microestructuras de la aleación de Ti6Al4V	- 29 -
2.10.2 Soldaduras base oro.....	- 31 -
2.10.2.1 Aleación oro-cobre	- 32 -
2.10.2.2 Aleación oro-níquel	- 33 -
2.10.2.3 Aleación oro-paladio.....	- 33 -
2.10.3 α -Alúmina	- 33 -
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	▪ 36 ▪
3.1 DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	- 37 -
3.2 PRODUCCIÓN DE UNIONES VARIANDO PARÁMETROS DE OPERACIÓN.....	- 40 -
3.3 CONDICIONES EXPERIMENTALES DE LAS UNIONES	- 41 -
3.4 RAMPA DE CALENTAMIENTO	- 42 -
CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	▪ 44 ▪
4.1 ANÁLISIS TERMODINÁMICO	- 44 -
4.2 PRIMERA ETAPA DE LA INVESTIGACIÓN	- 48 -
4.2.1 Caracterización interfacial Ti/Al ₂ O ₃	- 50 -
4.2.2 Efecto del metalizado de Nb	- 52 -

4.3 SEGUNDA ETAPA DE LA INVESTIGACIÓN	- 56 -
4.3.1 Caracterización de los materiales de inicio	- 56 -
4.3.2 Elemento de unión de Au	- 57 -
4.3.3 Carcasa de Ti	- 59 -
4.3.4 Pieza de α -Al ₂ O ₃	- 60 -
4.3.5 Metalización de Mo	- 62 -
4.4 RESULTADOS DE UNIÓN Al ₂ O ₃ /Ti	- 66 -
4.4.1 Efecto del metalizado de Mo	- 68 -
4.5 PROBLEMAS DURANTE LA UNIÓN	- 73 -
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	▪ 77 ▪
REFERENCIAS.....	▪ 79 ▪

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 2.1. USOS DE MÁS COMUNES DE LOS CERÁMICOS AVANZADOS [3].	- 8 -
TABLA 2.2. COMPOSICIÓN DEL Ti6Al4V [18].	- 29 -
TABLA 2.3. ALEACIONES DE ORO INDUSTRIALES PARA SOLDADURA FUERTE [16].	- 32 -
TABLA 2.4. CARACTERÍSTICAS TÍPICAS DE ALÚMINA CALCINADA GRADO COMERCIAL [15].	- 34 -
TABLA 2.5. PORCENTAJE DE CARÁCTER IÓNICO Y COVALENTE DEL ENLACE PARA ALGUNOS MATERIALES CERÁMICOS [15].	- 35 -
TABLA 3.1. MATERIALES DE INICIO	- 37 -
TABLA 3.2. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS MATERIALES DE INICIO.	- 37 -
TABLA 3.3. CONDICIONES EXPERIMENTALES DE LAS UNIONES.	- 42 -
TABLA 4.1. COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS INTERMETÁLICOS DEL SISTEMA AU-Ti Y AU-Nb [52, 55].	- 46 -
TABLA 4.2 RESULTADOS DE UNIÓN DE LOS DISPOSITIVOS Mo-Al ₂ O ₃ /AU/Ti.	- 66 -

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1. ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE CERÁMICOS COMPLEJOS: A) PEROVSKITA, B) PORCIÓN DE UNA CELDA DE CORINDÓN, C) PORCIÓN DE UNA CELDA DE ESPINELA, Y D) GRAFITO [3].	- 6 -
FIGURA 2.2. CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES CERÁMICOS EN BASE A SU APLICACIÓN [4].	- 7 -
FIGURA 2.3. TÉCNICAS PARA LA UNIÓN DE CERÁMICOS [12].	- 10 -
FIGURA 2.4. PASOS PRODUCIDOS EN LA MICROESTRUCTURA CRISTALINA EN LA UNIÓN O SOLDADURA POR DIFUSIÓN. (A): AL PRINCIPIO, EL ÁREA DE CONTACTO ES PEQUEÑA; (B): AL APLICAR PRESIÓN SE DEFORMA LA SUPERFICIE, AUMENTANDO EL ÁREA DE CONTACTO; (C): LA DIFUSIÓN EN LÍMITES DEL GRANO PERMITE CONTRAER LOS HUECOS, Y (D): PARA LA ELIMINACIÓN FINAL DE LOS HUECOS SE REQUIERE DIFUSIÓN POR VOLUMEN [13].	- 11 -
FIGURA 2.5. SECUENCIA DE EVENTOS DURANTE LA DIFUSIÓN EN FASE LIQUIDA [9].	- 13 -
FIGURA 2.6. PROBLEMAS PRESENTES EN LA INTERFASE DE UNIÓN [12].	- 15 -
FIGURA 2.7. ESQUEMATIZACIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO ENTRE UNA GOTTA DE METAL LÍQUIDO Y UN SUSTRATO CERÁMICO [15].	- 17 -
FIGURA 2.8. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA DIFUSIÓN A) POR VACANTES Y B) INTERSTICIAL [4].	- 19 -
FIGURA 2.9. PERFIL LINEAL DE CONCENTRACIÓN PARA LA DIFUSIÓN [4].	- 21 -
FIGURA 2.10. GRAFICA MOSTRANDO EL AUMENTO DE LA DIFUSIÓN CON EL TIEMPO [21].	- 22 -
FIGURA 2.11. ESFUERZOS TÉRMICOS EN LA INTERFASE DE UNIÓN Y MODOS DE FRACTURA DEBIDO A LA DIFERENCIA DE CET. A) GRIETA EN EL BORDE DEL CERÁMICO, B) GRIETA EN EL CENTRO DEL CERÁMICO [12].	- 25 -
FIGURA 2.12. ESTRUCTURAS CRISTALINAS DEL TITANIO [18].	- 27 -
FIGURA 2.13. A) DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL TITANIO CON UN ELEMENTO A- ESTABILIZANTE. B) DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL TITANIO CON UN ELEMENTO B-ESTABILIZANTE [18].	- 28 -
FIGURA 2.14. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL TITANIO CON ELEMENTO B-EUTECTOIDE [18].	- 28 -
FIGURA 2.15. A) MICROESTRUCTURA MILL-ANNEALED. B) MICROESTRUCTURA DÚPLEX [18].	- 30 -
FIGURA 2.16. A) MICROESTRUCTURA MARTENSÍTICA. B) MICROESTRUCTURA WIDMANSTÄTTEN. C) MICROESTRUCTURA BIMODAL [18].	- 31 -
FIGURA 2.17. ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA ALÚMINA [15].	- 35 -
FIGURA 3.1. ESQUEMATIZACIÓN GENERAL DE LAS ACTIVIDADES EXPERIMENTALES REALIZADAS.	- 37 -
FIGURA 3.2. CORTADORA DE DISCO DE DIAMANTE ISOMET BUEHLER.	- 38 -
FIGURA 3.3. A) ALIMENTADOR DE CABLES PROPORCIONADO POR LA EMPRESA [51]. B) CORTE TRANSVERSAL PARA SU ANÁLISIS INTERFACIAL, LA NUMERACIÓN CORRESPONDE A LOS MATERIALES USADOS 1-TITANIO, 2-ORO, 3-METALIZADO DE Nb O Mo, 4-ALÚMINA Y 5-PLATINO, RESPECTIVAMENTE.	- 38 -
FIGURA 3.4. A) LIJAS DE DIFERENTES TAMAÑOS DE GRANO Y B) MAQUINA PULIDORA BUEHLER ECOMET 3.	- 39 -
FIGURA 3.5. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO JEOL, MODELO JSM – 6400.	- 40 -
FIGURA 3.6. PORTAMUESTRAS DE GRAFITO PURO RECUBIERTO CON NITRURO DE BORO.	- 40 -
FIGURA 3.7. A) HORNO DE ALTO VACÍO. B) POSICIÓN DEL PORTAMUESTRAS DENTRO DEL HORNO.	- 41 -
FIGURA 3.8. RAMPAS DE CALENTAMIENTO VARIANDO EL TIEMPO DE PERMANENCIA A LA TEMPERATURA DE TRABAJO.	- 43 -
FIGURA 4.1. DIAGRAMA DE FASES AU-Ti [52].	- 45 -
FIGURA 4.2. DIAGRAMA DE FASES AU-Nb [55].	- 46 -
FIGURA 4.3. ENERGÍA LIBRE DE LAS REACCIONES QUE OCURREN EN EL SISTEMA AU-Ti Y AU-Nb EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA [52, 55].	- 48 -
FIGURA 4.4. A) ESQUEMA DE LAS MUESTRAS Al_2O_3/Ti Y B) ZONA DE CARACTERIZACIÓN INTERFACIAL.	- 49 -
FIGURA 4.5. SECCIÓN TRANSVERSAL EN MUESTRAS METALIZADAS CON Nb- $Al_2O_3/Au/Ti$ UNIDAS A 1090°C.	- 50 -
FIGURA 4.6. ZONA INTERFACIAL DE LA MUESTRA Nb- $Al_2O_3/Au/Ti$, UNIDA A 1090°C.	- 51 -
FIGURA 4.7. DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X SOBRE LA INTERFASE DE UN ALIMENTADOR.	- 52 -
FIGURA 4.8. SECCIÓN TRANSVERSAL EN MUESTRAS METALIZADAS CON Nb- $Al_2O_3/Au/Ti$ UNIDAS A 1090°C.	- 53 -
FIGURA 4.9. PERFIL DE COMPOSICIÓN A TRAVÉS DE LA INTERFASE MOSTRADA EN LA FIGURA 4.8 PARA MUESTRAS METALIZADAS CON Nb- $Al_2O_3/Au/Ti$ UNIDAS A 1090°C.	- 53 -
FIGURA 4.10. DISTRIBUCIÓN ATÓMICA DE LOS COMPONENTES Ti, Au Y Nb DE LA SECCIÓN TRANSVERSAL DE UN DISPOSITIVO $Al_2O_3/Au/Ti$ METALIZADO CON Nb UNIDO A 1090°C.	- 55 -
FIGURA 4.11 ESQUEMA DEL ENSAMBLE FABRICADO [51] Y PORTA-MUESTRAS DE GRAFITO CUBIERTO CON BN.	- 56 -
FIGURA 4.11 FOTOMICROGRAFÍA TOMADA A 200X DE UN ALAMBRE DE PT USADO EN LOS ENSAMBLES.	- 57 -

FIGURA 4.12 FOTOMICROGRAFÍA DE A) RONDANA DE AU UTILIZADA COMO MATERIAL DE APORTE ENTRE EL ALAMBRE DE Pt/Al ₂ O ₃ Y B) CARCASA DE TI EMPLEADA ENTRE Ti/Al ₂ O ₃	- 58 -
FIGURA 4.13 FOTOMICROGRAFÍA DE LA A) VISTA SUPERIOR Y B) LATERAL DE LA CARCASA DE TI.....	- 59 -
FIGURA 4.14 FOTOMICROGRAFÍA DE LA PIEZA CERÁMICA DE Al ₂ O ₃ METALIZADA, 15X.	- 60 -
FIGURA 4.15 VISTA SUPERIOR DE LA CAVIDAD DONDE SE FUNDE EL ANILLO DE AU.	- 61 -
FIGURA 4.16 MORFOLOGÍA DE LA SUPERFICIE DE LA Al ₂ O ₃ METALIZADA, SE OBSERVA POROSIDAD Y TAMAÑO DE GRANO NO HOMOGÉNEO, 1000X.	- 61 -
FIGURA 4.17 FOTOMICROGRAFÍA DEL A) CORTE TRANSVERSAL DE LA CERÁMICA DE Al ₂ O ₃ , EL PUNTO A MUESTRA EL ESPESOR DE METALIZADO ESTÁNDAR DE MO Y B) ESPECTRO DE MO OBTENIDO POR EDS DEL PUNTO A.	- 62 -
FIGURA 4.18 FOTOMICROGRAFÍA DEL CORTE TRANSVERSAL DE LA CERÁMICA DE Al ₂ O ₃ Y LA MORFOLOGÍA DEL METALIZADO ESTÁNDAR DE MO DENTRO DE LA CAVIDAD.	- 63 -
FIGURA 4.19 FOTOMICROGRAFÍA DEL A) CORTE TRANSVERSAL DE LA CERÁMICA DE Al ₂ O ₃ , EL PUNTO A MUESTRA EL ESPESOR DE METALIZADO DOBLE DE MO Y B) ESPECTRO DE MO OBTENIDO POR EDS DEL PUNTO A.	- 64 -
FIGURA 4.20 FOTOMICROGRAFÍA DEL CORTE TRANSVERSAL DE LA CERÁMICA DE Al ₂ O ₃ Y LA MORFOLOGÍA DEL METALIZADO DOBLE DE MO DENTRO DE LA CAVIDAD.	- 65 -
FIGURA 4.21 MAPEO DEL METALIZADO CON MO EN LA CAVIDAD.....	- 65 -
FIGURA 4.22 SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA UNIÓN MO-Al ₂ O ₃ /Au/Ti DEL DISPOSITIVO UNIDO A 1090°C.	- 67 -
FIGURA 4.23 IMAGEN DE LA A) SECCIÓN TRANSVERSAL DEL DISPOSITIVO UNIDO A 1090°C POR 2.5 MINUTOS, EMPLEANDO UN METALIZADO ESTÁNDAR DE MO Y B) ANÁLISIS PUNTUAL DE LA ZONA MARCADA EN LA IMAGEN, QUE CONFIRMA LA ACUMULACIÓN DE MO.	- 68 -
FIGURA 4.24 IMAGEN DE LA SECCIÓN TRANSVERSAL DEL DISPOSITIVO UNIDO A 1090°C POR 5 MINUTOS, EMPLEANDO UN DOBLE METALIZADO DE MO.	- 69 -
FIGURA 4.25 DISTRIBUCIÓN ATÓMICA DE LOS COMPONENTES Au, Ti, Mo, O Y Al EN LA ZONA DE UNIÓN DEL ENSAMBLE UNIDO A 1090°C POR 2.5 MINUTOS EMPLEANDO DOBLE METALIZADO DE MO.	- 70 -
FIGURA 4.26 ANÁLISIS EN LÍNEA DE LOS COMPONENTES Au, Ti, Mo, O Y Al EN LA ZONA DE UNIÓN DEL ENSAMBLE UNIDO A 1090°C POR 2.5 MINUTOS EMPLEANDO DOBLE METALIZADO DE MO.	- 71 -
FIGURA 4.27 DIAGRAMA DE FASES Au-Mo [78].	- 72 -
FIGURA 4.28 POROSIDAD ATRAPADA DENTRO DE LA ZONA DE REACCIÓN, MUESTRA Nb-Al ₂ O ₃ /Au/Ti.	- 74 -
FIGURA 4.29 DISPOSITIVO CON METALIZADO DE Mo-Al ₂ O ₃ /Au/Ti PRODUCIDO A 1090°C.	- 74 -
FIGURA 4.30. FOTOMICROGRAFÍAS DE LA SECCIÓN TRANSVERSAL DEL DISPOSITIVO MOSTRADO EN LA FIGURA 4.29 EN LAS A) ZONA 1 Y B) ZONA 2.	- 75 -
FIGURA 4.31. INCLUSIONES DE GRAFITO DENTRO DE LA INTERFASE Y ESPECTRO DE CARBONO OBTENIDO POR EDS DE LOS PUNTOS MARCADOS CON LA LETRA C.	- 76 -

RESUMEN

En el presente estudio de investigación, se trabajó en conjunto con la empresa del ramo médico Greatbatch Medical en el estudio interfacial de dispositivos metal/cerámico fabricados por la empresa por el método de *soldadura fuerte* (*Brazing* por su traducción al inglés). Los dispositivos tienen un diseño especial que consta de una pieza cerámica de Al_2O_3 pura metalizada con Nb o Mo, anillos de oro como material de aporte y una carcasa hecha a base de una aleación de Ti grado 4 con propiedades de biocompatibilidad. Las muestras fueron unidas a una temperatura de $1090^{\circ}C$ con tiempos de permanencia de 0, 2.5 y 5 minutos en un horno de alto vacío. Por otro lado, se varió el espesor del metalizado empleando muestras sin metalizar, con $2\ \mu m$ de espesor, a las que se referenció como “metalizado estándar” y de $4\ \mu m$ como “doble metalizado”.

La primera parte del estudio consistió en la caracterización de la interfase para identificar la interacción de los materiales base iniciando por realizar un corte transversal sobre los alimentadores de cables y después una preparación metalográfica. Se utilizaron las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX). Los resultados mostraron que el metalizado de Nb se encuentra distribuido a lo largo de la interfase sin cumplir su función de barrera de difusión. Así, se identificaron diferentes tonalidades de fases formadas por la aleación de Ti y el Au, sugiriendo que podrían ser la fase Ti_3Au y $TiAu$ de acuerdo a los cálculos termodinámicos.

En la segunda parte del trabajo se inició con la caracterización de los materiales base por separado y se procedió a producir nuevas uniones variando condiciones de temperatura de trabajo $1090^{\circ}C$, tiempo de permanencia, además del espesor de metalizado de $0\ \mu m$, $2\ \mu m$ y $4\ \mu m$ de Mo. Los resultados mostraron que no fue posible mantener unidas las muestras sin metalizar, caso contrario a las que sí fueron metalizadas que se unieron de manera exitosa. Por otro lado, se utilizó un enfriamiento lento, este cambio en el procesamiento produce acumulaciones del metalizado de Mo en líneas con espesores de alrededor de $5\ \mu m$, aglomerados y puntos dispersos a lo largo de la interfase ya que este material se encontraba en solución sólida con el Au y al enfriarse lentamente tendió a agruparse, por lo que se puede decir que el espesor depositado de Mo tampoco funciona como barrera de difusión.

OBJETIVOS

El **objetivo principal** de este trabajo es determinar las características interfaciales de dispositivos comerciales usados como componentes de un marcapasos y producir uniones metal/cerámico variando parámetros experimentales, de tiempo, temperatura y espesor de metalizado, para lograr la unión de alúmina a titanio mediante la técnica de *soldadura fuerte* utilizando oro como material de aporte.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Caracterizar las interacciones interfaciales de las uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}/\text{Au}/\text{Ti}$ y determinar cómo están distribuidos los materiales base en la zona de reacción.
- Identificar los diferentes intermetálicos y compuestos posiblemente formados durante el proceso de unión a las diferentes condiciones experimentales.
- Caracterizar los materiales empleados en la producción por soldadura fuerte de dispositivos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ empleando Au como elemento de unión y metalizado del cerámico con Nb ó Mo.
- Unir una serie de dispositivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ variando parámetros de procesamiento como el tiempo de permanencia, temperatura de trabajo y espesor de metalizado para conocer el efecto de estos cambios en la funcionalidad de los dispositivos.
- Caracterizar la zona interfacial de los dispositivos unidos en función del espesor de metalizado de Mo empleado.
- *Evaluar las propiedades electrónicas de las uniones para determinar si los cambios de procesamiento no afectan su funcionalidad.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Las personas nos vemos inmersas en un universo fabricado a partir de materiales de naturaleza metálica, polimérica, cerámica y todas sus posibles combinaciones. Estos materiales sustentan nuestro bienestar presente y hacen factibles nuestro progreso futuro. No es difícil imaginar el impacto que la investigación en nuevos materiales va a tener en el próximo futuro en la sociedad actual. Toda nueva tecnología (desde el tren de alta velocidad a las pequeñas baterías de nuestros teléfonos móviles, pasando por los nuevos implantes quirúrgicos) necesita del desarrollo de un conjunto amplio de materiales con propiedades muy específicas. Sin el concurso de dichos materiales estas tecnologías no podrían ser operativas. La investigación y desarrollo de nuevos materiales constituye una actividad básicamente multidisciplinar que requiere el concurso de la Física, la Química y la Ingeniería y que en la actualidad ha adquirido niveles elevados de conocimiento tanto científico como tecnológico. Este hecho hace posible el diseño de materiales con composición y propiedades muy específicas que, en su caso, pudieran ser requeridos para el correcto desarrollo de las tecnologías emergentes (energía, comunicación, transporte, salud, medio ambiente, etc.), así éstas tecnologías modelarán el bienestar y progreso de los ciudadanos en las próximas décadas [1].

Una alternativa para el uso de los materiales avanzados es la unión de estos, por tanto es necesario desarrollar técnicas simples que nos permitan unir estos materiales y tener productos donde la unión sea funcional y resistente para los usos donde son requeridos y así producir formas de piezas complejas mediante la unión de piezas simples. El factor clave de este método se encuentra en la adecuada selección de los materiales que se desean unir, tales como: su compatibilidad física y termodinámica, propiedades mecánicas y físicas, como coeficientes de expansión térmica similares o cercanos.

Existe una técnica de unión en fase líquida que se conoce como Soldadura Fuerte o “*Brazing*”, por sus siglas en inglés, que permite la unión de materiales cuando el material de aporte, se calienta hasta que es fundido fluyendo entre la separación que hay entre los materiales a soldar. El material de aporte tiene un punto de fusión por encima de los 450°C, pero por debajo del punto de fusión de los metales base. A diferencia del proceso de Soldadura

Blanda también conocido como “*Soldering*” en donde el punto de fusión del material de aporte es menor a los 450°C.

La unión de cerámicos es complicada debido a la pobre mojabilidad de sus superficies por aleaciones convencionales. Por lo tanto, es necesario desarrollar una capa de reacción en la superficie cerámica para incrementar su mojabilidad con la aleación de aporte. Las características interfaciales principalmente dependen de la composición de la aleación de aporte, del cerámico a ser unido y de las condiciones de trabajo, como la temperatura y el tiempo de permanencia. Sin embargo, el mayor problema en la unión metal/cerámico es asociado con el desarrollo de esfuerzos residuales producto de la diferencia en el coeficiente de expansión térmica (CET) entre los materiales [2]. Al momento de la unión cerca de la interface se generan esfuerzos, donde el CET del metal es mayor al del cerámico; cuando los materiales son enfriados de la temperatura de trabajo a la temperatura ambiente se producen fuerzas de tensión en el metal, sin embargo, dentro del cerámico se desarrollan tanto fuerzas de tensión como de compresión que pueden llegar a fracturar incluso al material cerámico.

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

CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIALES CERÁMICOS

Los **materiales cerámicos** con compuestos químicos o soluciones complejas, que contienen elementos metálicos y no metálicos. Por ejemplo la alúmina (Al_2O_3) es un cerámico que tiene átomos metálicos (aluminio) y no metálicos (oxígeno). Los materiales cerámicos tienen una amplia gama de propiedades mecánicas y físicas. Las aplicaciones varían desde productos de alfarería, fabricación de ladrillos y azulejos, utensilios de cocina, tubos de albañal, hasta vidrio, materiales refractarios, imanes, dispositivos eléctricos, fibras y abrasivos. En la mayoría de estas aplicaciones el producto tiene una propiedad esencial o una combinación particular de propiedades que no puede ser obtenida con ningún otro material; siendo esto la base de su selección. Debido a sus enlaces iónicos y covalentes, los materiales cerámicos por lo general son duros, con un alto punto de fusión, buena estabilidad química, y elevada resistencia a la compresión, sin embargo, a veces constituyen un enigma, pues por el hecho de ser frágiles, algunos compuestos con matriz cerámica (como el $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$) tienen valores de tenacidad a la fractura superiores a los de algunos metales (como las aleaciones de aluminio endurecidas por envejecimiento) e incluso algunos son superplásticos. Aunque la mayoría de los productos cerámicos son buenos aislantes eléctricos y térmicos, el SiC y el AlN tienen conductividades térmicas parecidas a las de los metales [3].

En la estructura cristalina de los materiales cerámicos, los iones de las celdas unitarias ocupan sitios en la red que proporcionan la coordinación adecuada y aseguran que se obtenga un equilibrio adecuado de cargas. Un gran número de materiales cerámicos poseen estructuras típicas como la estructura del NaCl, de blenda (ZnS) y de fluorita (CaF_2). Sin embargo la mayoría de los cerámicos tienen estructuras cristalinas más complicadas y variadas. Entre estas estructuras podríamos destacar las más importantes como son:

Estructura perovskita: Se encuentra en varios cerámicos eléctricos importantes, como el BaTiO_3 , en la cual los iones de bario y oxígeno forman una celda unidad cúbica centrada en las caras con los iones de bario en los vértices de la celda unitaria, y los iones óxido en el centro de las caras, el ión titanio se situará en el centro de la celda unitaria coordinado a seis iones oxígeno (Fig. 2.1a).

Estructura del corindón (Al_2O_3): Es similar a una estructura hexagonal compacta; sin embargo, a cada celda unidad están asociados 12 iones de metal y 18 de oxígeno (Fig. 2.1b). Otros productos cerámicos, incluyendo el Cr_2O_3 y Fe_2O_3 tienen esta estructura.

Estructura de espinela: típica del MgAl_2O_4 , tiene una celda unitaria cubica que se puede visualizar como una formación de ocho cubos más pequeños. En cada uno de estos cubos menores se localizan iones de oxígeno en las posiciones normales de una red FCC. Dentro de los cubos pequeños hay sitios intersticiales octaédricos y ocho sitios intersticiales tetraédricos de los cuales los cationes ocupan tres. En la espinela normal los iones bivalentes (como el Mg^{2+}) ocupan sitios tetraédricos y los trivalentes (como el Al^{3+}), los octaédricos (Fig. 2.1c). Esta estructura la tienen muchos cerámicos eléctricos y magnéticos como el Fe_3O_4 .

Grafito: una de las formas cristalinas del carbono, algunas veces se le considera material cerámico, aunque el carbono es un elemento y no una combinación de átomos metálicos y no metálicos. Tiene una estructura hexagonal por capas (Fig. 2.1d) y se utiliza como material refractario, como lubricante y como fibra.

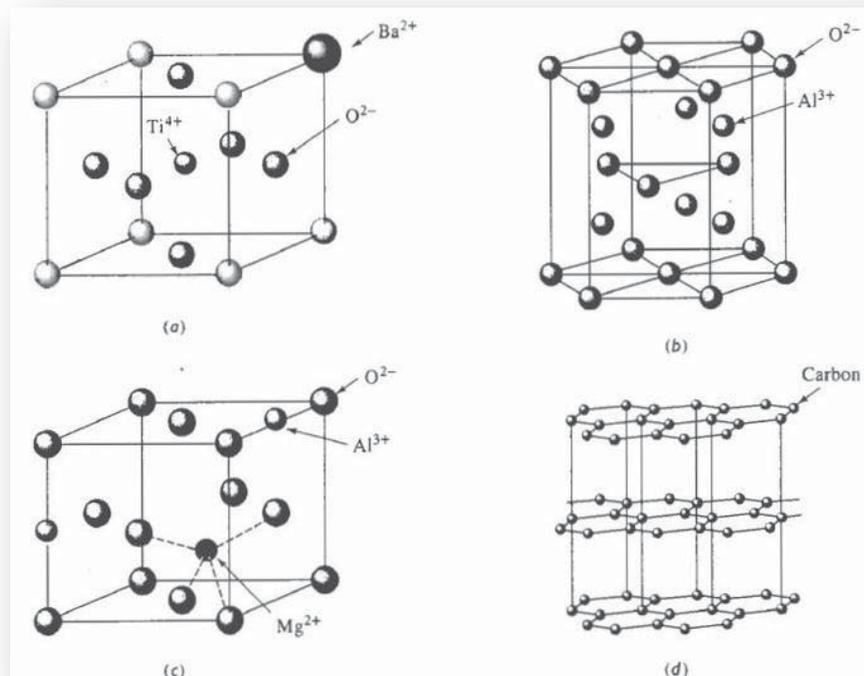


Ilustración 1 Figura 2.1. Estructuras cristalinas de cerámicos complejos: a) Perovskita, b) porción de una celda de corindón, c) porción de una celda de espinela, y d) grafito [3].

2.2 TIPOS Y APLICACIONES DE LOS MATERIALES CERÁMICOS

El análisis precedente de las propiedades de los materiales ha puesto de manifiesto que existe una gran disparidad entre las características físicas de los metales y las cerámicas. Por consiguiente, estos materiales se utilizan en aplicaciones totalmente distintas y, en este sentido, se complementan unos a otros. Muchos materiales cerámicos pueden clasificarse, según sus aplicaciones, como se observa en el cuadro de la Figura 2.2 [4]:

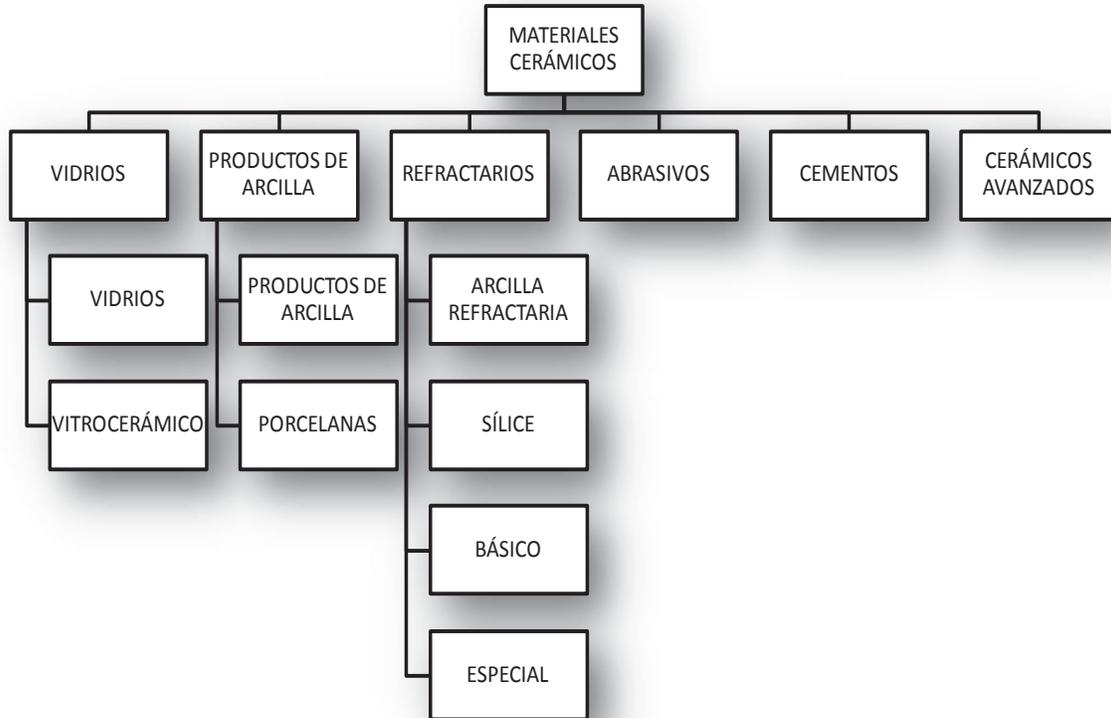


Ilustración 2Figura 2.2. Clasificación de los materiales cerámicos en base a su aplicación [4].

Aunque las cerámicas tradicionales representan la mayor parte de la producción de materiales cerámicos, se han desarrollado nuevos materiales cerámicos, denominados “cerámicas avanzadas”, que han encontrado un lugar prominente en nuestra tecnología moderna.

Los cerámicos avanzados incluyen los carburos, boruros, nitruros y óxidos ya que estos tienen alta resistencia, son refractarios y resisten al desgaste [5-7]. Generalmente estos materiales se seleccionan tanto por sus propiedades mecánicas como físicas a alta temperatura. Algunas de las aplicaciones estructurales típicas se incluyen en el motor de un automóvil, El procesamiento y los avances estructurales han hecho un progreso significativo en el aumento de las propiedades mecánicas y el rendimiento. También se pueden aprovechar sus

propiedades magnéticas, electrónicas y ópticas, su buena resistencia a la corrosión a alta temperatura y por ser adecuados para dispositivos biomédicos [3]. La Tabla 2.1 muestra algunos usos comunes de las familias de cerámicos avanzados:

Tabla 1Tabla 2.1. Usos más comunes de los cerámicos avanzados [3].

MATERIAL	FORMULA	USOS
Alúmina	Al_2O_3	Bujías, Implantes ortopédicos, Contenedores de metales fundidos
Nitruro de Aluminio	AlN	Aislante eléctrico
Carburo de Boro	B_4C	Blindaje nuclear, Abrasivo
Carburo de Silicio	SiC	Recubrimiento en metales a altas temperaturas, Refuerzo de materiales compuestos
Nitruro de Silicio	Si_3N_4	Componentes de turbinas de gas y motores de autos
Sialón	$Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$	Componentes que se sometan a condiciones severas de desgaste
Boruro de Titanio	TiB_2	Producción de blindajes
Urania	UO_2	Combustible de reactores nucleares

En general, la sustitución de materiales cerámicos por aleaciones metálicas con un requerimiento crítico, tales como cobalto y cromo, requieren de un diseño nuevo que nos permita tomar ventaja de las propiedades de un cerámico en específico y compensar sus principales limitaciones: fragilidad y costo. Los materiales avanzados, poseen características únicas que son deseadas en diferentes áreas de aplicación [8]:

- Retención de sus propiedades mecánicas a elevada temperatura
- Bajo coeficiente de fricción, particularmente soportan elevadas cargas con bajo nivel de lubricación
- Bajo coeficiente de expansión
- Aislante térmico y eléctrico
- Resistencia a la corrosión
- Baja densidad

2.3 UNIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS

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

de la industria en dichos materiales, ya que bien pueden ser utilizados tanto para herramientas de corte como para celdas de combustión. Otra importante aplicación para estos materiales se encuentra en áreas donde debe ser unido a otro material, usualmente un metal, pero debido a la estabilidad térmica y química que poseen la mayoría de estos cerámicos, hacen que sean difíciles de unir por procesos convencionales de soldadura [9].

Los procesos de unión facilitan el uso de los materiales mediante la fabricación de estructuras producidas por el acoplamiento de pequeñas piezas que pueden ser producidas por procesos no muy costosos, produciendo una pieza compleja. La unión de cerámicos es importante ya que permite incrementar el potencial práctico y funcional de los diferentes materiales. Hay muchos factores de porque se desea unir de un material cerámico, sin embargo los motivos pueden ser en su mayoría, asociados al diseño, manufactura o factores económicos. No importa el método de unión empleado, la producción de una unión exitosa depende principalmente:

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

En gran parte de las aplicaciones de los materiales cerámicos, estos no son empleados solos, sino como componentes cerámicos que forman parte de un ensamble total, por tanto, el material debe ser unido a materiales convencionales para funcionar en forma apropiada. Las unión de materiales cerámicos pueden llevarse a cabo por diferentes rutas [10-11]. La Figura 2.3 muestra una clasificación de las técnicas para la unión de materiales cerámicos.

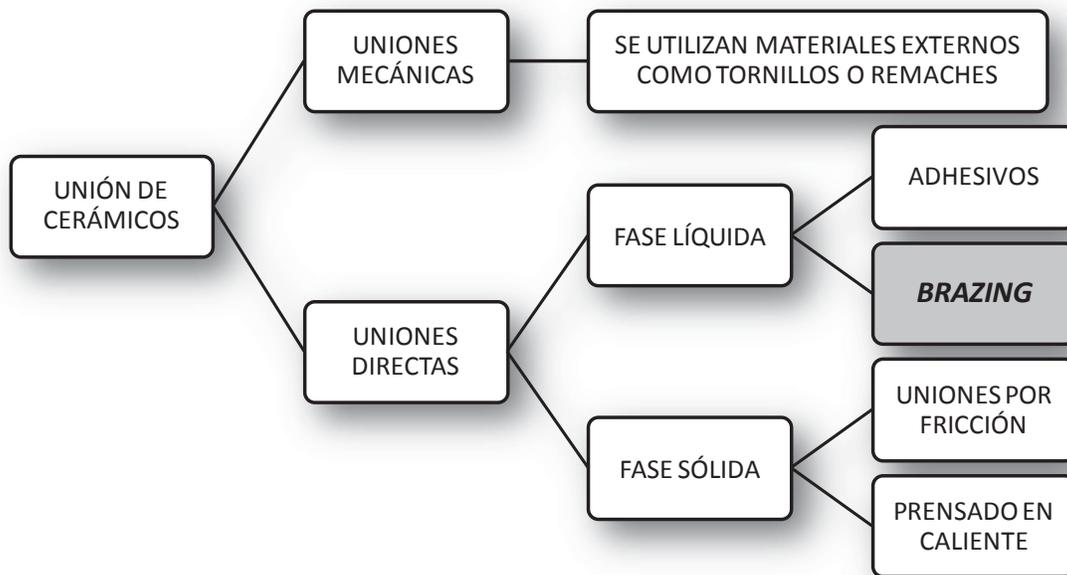


Ilustración 3 Figura 2.3. Técnicas para la unión de cerámicos [12].

2.3.1 Unión por difusión en fase sólida

Los enlaces por difusión se definen por la formación de una unión entre dos superficies empalmadas mediante la aplicación de calor, y usualmente presión, en un periodo de tiempo para producir una unión en estado sólido. Este proceso usualmente se usa en una atmósfera de vacío, en la cual la presión de aire es $<10^{-4}$ atm, en hornos de atmósfera controlada. Para la mayoría de los cerámicos, los enlaces por difusión pueden involucrar dos o más piezas cerámicas, a menudo con el objetivo de hacer un componente más complejo, como intercambiadores de calor. Sin embargo, las velocidades de difusión en cerámicos son lentas, los enlaces por difusión pueden clasificar de dos formas.

La primera es cuando hay únicamente difusión en estado sólido ocurriendo durante la unión. El enlace es producido por la aplicación de temperatura, presión y tiempo. Es posible producir enlaces por difusión en cerámicos y metales. Sin embargo, en la mayoría de los casos, el problema de la diferencia en expansión térmica puede hacer a este proceso tan difícil de liberar esfuerzos a menos que se introduzcan intercapas. Las intercapas pueden tener más de una función. Estas pueden aumentar el enlace y/o aliviar esfuerzos. Por ejemplo, una intercapa de oro (Au) de pocas micras de espesor puede reducir la temperatura requerida para un enlace por difusión.

El otro tipo de enlaces por difusión es donde el contacto de las superficies empalmadas a la temperatura de unión favorece la formación de una fase líquida producida por difusión la cual puede o no permanecer al final del proceso [9].

2.3.1.1 Mecanismo de difusión en estado sólido

Inicialmente se encuentra la dispersión de la contaminación superficial y la difusión de los óxidos en la matriz de las piezas a enlazar (Fig. 2.4a y 2.4b). El segundo mecanismo es la eliminación de los pequeños poros lenticulares por difusión (Fig. 2.4c) y por fluencia que se quedan después del hundimiento inicial de las asperezas aisladas (Fig. 2.4d).

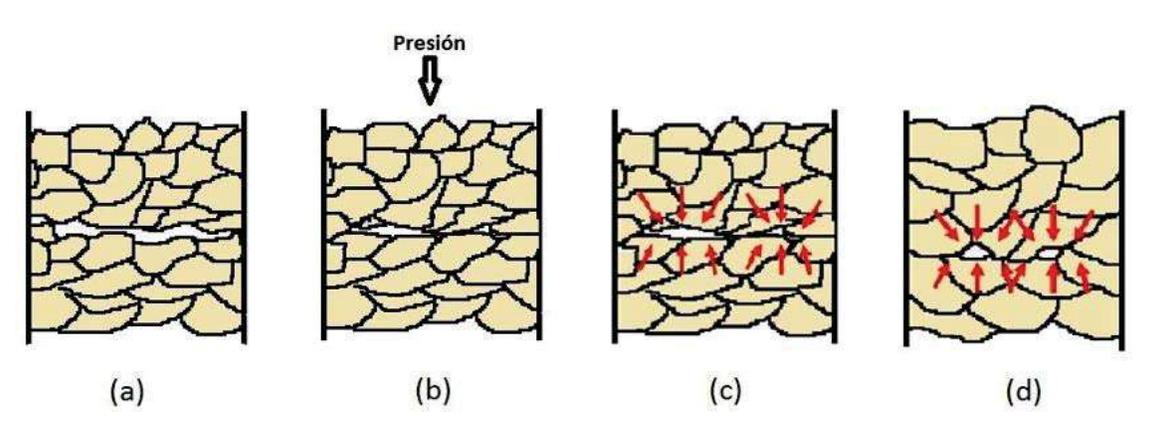


Ilustración 4Figura 2.4. Pasos producidos en la microestructura cristalina en la unión o soldadura por difusión. (a): al principio, el área de contacto es pequeña; (b): al aplicar presión se deforma la superficie, aumentando el área de contacto; (c): la difusión en límites del grano permite contraer los huecos, y (d): para la eliminación final de los huecos se requiere difusión por volumen [13].

2.3.2 Uniones por difusión en fase líquida

Hay varias tecnologías de difusión en fase líquida disponibles, comenzando por adhesivos orgánicos, pasando por soldaduras metálicas hasta cerámicos vítreos y cerámicos adhesivos. Así las técnicas pueden describirse en términos del medio de unión. En casi todos los casos el material de unión se coloca entre las superficies a unir, y es calentado para ser fundido y promover el enlace. El proceso de unión por fase líquida es distinto de los procesos de soldadura convencional.

Las uniones en fase líquida tienen varias ventajas, podría decirse que la más importante es la capacidad de llenar completamente el espacio entre las superficies sin dejar ninguna porosidad, aun si las superficies a unir son relativamente rugosas. Esto es en contraste con las

uniones en fase sólida, donde su éxito depende en gran medida de una superficie sin rugosidad. En general, las uniones en fase líquida es un proceso más rápido que los enlaces por difusión en fase sólida, pero la interfase creada es usualmente el enlace más débil en el componente. La clave para el éxito en uniones de fase líquida es la capacidad de que el elemento de unión tenga un buen mojado con las superficies a unir.

Dentro de estas uniones se encuentran las uniones por el proceso de Soldadura Fuerte también conocido como “*Brazing*” por su nombre en inglés; es un proceso de unión térmica en el que el metal de aporte, se calienta hasta su fusión fluyendo por capilaridad entre la holgura que existe entre los materiales a soldar y uniendo sus superficies por atracción atómica y difusión. El material de aporte tiene un punto de fusión por encima de los 450°C, pero siempre por debajo del punto de fusión de los componentes base de unión. En el caso de que el punto de fusión esté por debajo de los 450°C el proceso se conoce como Soldadura Blanda o “*Soldering*” que también es una técnica de unión en fase líquida.

La soldadura fuerte, es un proceso capaz de producir uniones sanas libres de defectos superficiales y microestructurales como poros o microgrietas, por lo tanto, son uniones herméticas a líquidos y gases industriales. Comúnmente presentan buenas propiedades mecánicas de resistencia, ductilidad, tenacidad y resistencia a la fatiga, además de ser un proceso de bajo costo comparado con las uniones en fase sólida.

Este procedimiento de unión ejecutado relativamente a bajas temperaturas, reduciendo la posibilidad de deformaciones, sobrecalentamientos o dilución de los metales a ser soldados.

La secuencia de eventos durante la difusión de la soldadura fuerte nos ayuda a comprender mejor el fenómeno que ocurre durante este proceso, como se esquematiza en la Figura 2.5; que en esencia consta de poner una intercapa entre dos superficies empalmadas con una composición parecida a los materiales base. Al fundirse la intercapa, esta moja las superficies empalmadas llenando todos los huecos y rugosidades que puedan existir, y al solidificar se crea una interfase limpia, libre de defectos que puede ser identificada por microscopía óptica o microscopía electrónica de barrido [9].

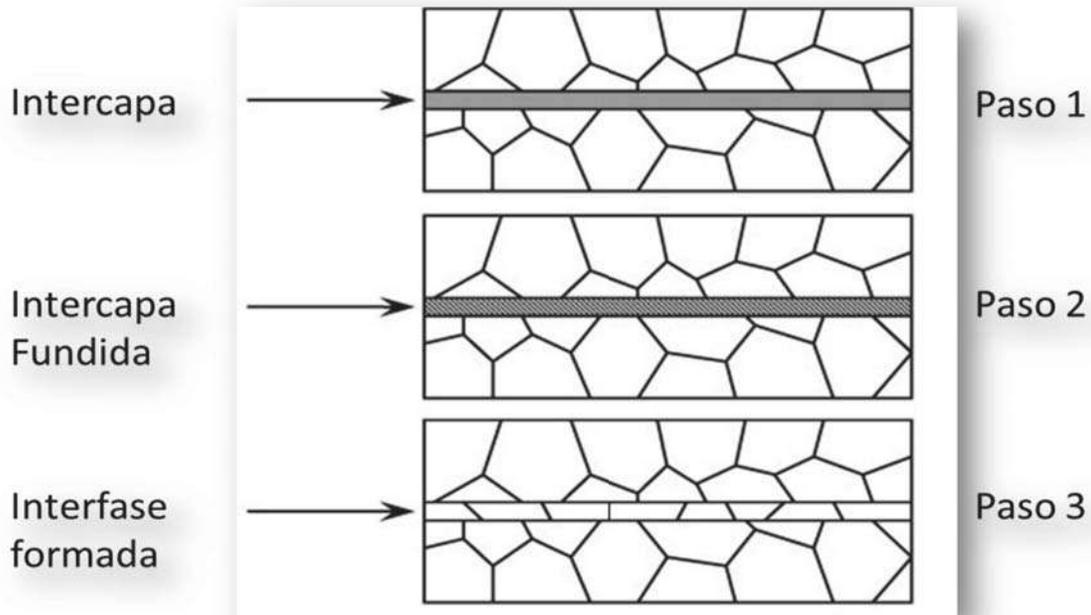


Ilustración 5 Figura 2.5. Secuencia de eventos durante la difusión en fase líquida [9].

2.4 VENTAJAS DE LA SOLDADURA FUERTE

El proceso de soldadura fuerte es uno de los procesos de unión más versátiles utilizados hoy en día. Las principales ventajas se detallan a continuación [14].

- Con muy poca cantidad de aleación se puede conseguir la unión de dos piezas, realizada correctamente es comparable a cualquier otro método de soldadura a menor precio.
- La soldadura fuerte produce uniones resistentes.
- Produce uniones dúctiles capaces de soportar considerables choques y vibraciones.
- Capaz de unir metales cuyas secciones transversales difieren notablemente.
- Esta técnica es ampliamente utilizada en instalaciones de tuberías de líquidos y gases debido a que impide la filtración de estos.
- Este proceso ofrece una buena conductividad eléctrica, siendo usado en aplicaciones donde esta propiedad es importante.
- Es un proceso que se desarrolla en un paso, si este se realiza adecuadamente. No requiere de rectificado o de acabados mecánicos después de que la unión se ha completado.

- Las uniones soldadas presentan una buena apariencia con bordes lisos y limpios.

2.5 PROBLEMAS A RESOLVER DURANTE LA UNIÓN

Uno de los principales problemas a resolver, cuando se habla de materiales cerámicos, es su gran fragilidad debido a su alta dureza (1550 Vickers), así como también sus elevadas condiciones de procesamiento, tiempo, temperatura y presión esto no hace fácil su producción por su dificultad de procesar materiales monolitos a gran escala los cuales requieren de equipos e instrumentos de elevado costo, limitando así sus aplicaciones.

Por otro lado, debido a las diferentes propiedades de los materiales a unir, se pueden presentar una gran variedad de problemas en la interfase de unión, a continuación se mencionan solo los más relevantes. Así mismo, la Figura 2.6 ayuda a ejemplificar los diferentes problemas que suceden durante la unión:

- **Islas sin unir o poros:** se forman por la presencia de gases atrapados durante el proceso o por la falta de tiempo o temperatura para lograr la difusión por completo en toda la superficie.
- **Fracturas en la capa de reacción:** los agrietamientos son producidos por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el cerámico y el metal, lo que conduce a un desarrollo de esfuerzos internos localizados en la interfase de unión llevando a la falla del material.
- **Daños en la superficie:** la superficie de los materiales a unir se debe preparar para reducir su rugosidad, muchas veces la fuerza empleada es mayor a la necesaria, esto provoca un daño superficial.
- **Inclusiones:** estas se forman por átomos del mismo material o de los gases presentes atrapados en la estructura.
- **Interfase plana:** durante la preparación de las superficies se obtienen zonas planas en relieve que no entran en contacto con la superficie del otro material, por lo cual no existe difusión en esta zona.
- **Fractura del cerámico:** los cerámicos son materiales muy duros y resistentes pero con una gran fragilidad lo que los hace muy quebradizos durante la preparación de la superficie.

- **Bordes sin unir:** no todas las zonas de la pieza entran en contacto con los materiales de devaste y pulido por lo que algunos bordes no entran en contacto al unir los materiales.

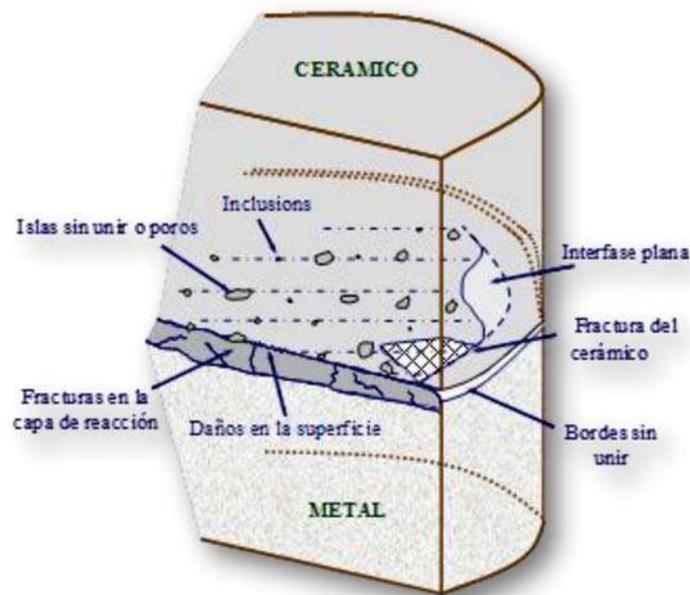


Ilustración 6Figura 2.6. Problemas presentes en la interfase de unión [12].

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

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

Todas las técnicas de unión deben considerar la diferencia en el coeficiente de expansión térmica (CET) entre el metal y el cerámico. La diferencia en el CET de los materiales a unir puede producir grandes áreas de esfuerzos residuales en la interface durante el proceso de enfriamiento [15].

2.6 PARÁMETROS EXPERIMENTALES DE UNIÓN

A través del tiempo se han desarrollado técnicas capaces de producir uniones fuertes entre materiales disímiles. Sin embargo no existe una teoría aceptada en forma general, que describa cómo se desarrolla el proceso de unión metal-cerámico. La información que se tiene es de naturaleza empírica que describe las observaciones de los investigadores relacionando la naturaleza de unión de materiales e interfases bajo determinadas condiciones experimentales. Debido a la complejidad de las estructuras cerámicas existe un gran número de variables que dificultan el desarrollo de una teoría aceptable que nos pueda predecir la unión cerámico-metal y cerámico-cerámico [16].

Una unión metal-cerámico es el resultado de una interacción química o mecánica entre los materiales. La interacción química puede resultar en la formación de nuevos compuestos en la interface o en el desarrollo de adhesiones producidas por fuerzas de unión secundarias. Estas fuerzas secundarias de unión, son descritas normalmente como las fuerzas de Van der Waals, resultado de la asimetría de cargas en átomos y moléculas. Por otro lado, las interacciones mecánicas son el resultado de interconexiones superficiales de las rugosidades de una fase con otra.

En los procesos de unión, la formación de un contacto íntimo para formar una verdadera interfase es el primer requerimiento. Un contacto íntimo sólido/líquido en la interfase puede formarse y reconocerse fácilmente si el líquido moja o es disperso penetrando las irregularidades en la superficie sólida. Es bien conocido que la mojabilidad en muchos sistemas metal líquido-cerámico es muy pobre, principalmente si se trata de sistemas en donde el cerámico es un óxido. Esto se debe al alto grado de enlace iónico que presentan los óxidos cerámicos lo que impide su buena mojabilidad por un metal líquido, a diferencia de sistemas cerámicos tales como los nitruros o carburos donde la mojabilidad del cerámico por el metal es mayor, como consecuencia del enlace con mayor carácter covalente [17].

El mecanismo para la formación de una interfase metal-cerámico es la disminución de la energía libre presente cuando se tiene un contacto íntimo entre las superficies metálica y cerámica. Esta energía ΔG cambia por unidad de área de interfase formada y está dada por la ecuación de Dupré [18]:

$$\Delta G = \gamma_m + \gamma_c - \gamma_{mc} \quad (2.1)$$

Donde:

γ_m y γ_c son las energías superficiales del metal y del cerámico respectivamente

γ_{mc} es la energía superficial en la interfase metal-cerámico.

Si no existe interacción química, ΔG es igual al trabajo de adhesión (W_{ad}) que se define como el trabajo requerido para separar una unidad de área de la interfase en dos superficies diferentes. Si W_{ad} es substituido por ΔG en la ecuación (1) y esta es re arreglada como:

$$\gamma_{mc} = \gamma_m + \gamma_c - W_{ad} \quad (2.2)$$

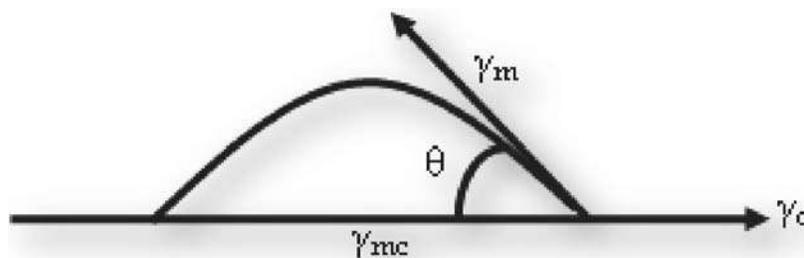


Ilustración 7 Figura 2.7. Esquematación del ángulo de contacto entre una gota de metal líquido y un sustrato cerámico [15].

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

En el equilibrio $\Delta G=0$ y el balance entre las energías interfaciales es dado igualmente por la ecuación de Dupré:

$$\gamma_m - \gamma_c - \gamma_{mc} \cos \theta = 0 \quad (2.3)$$

Que combinada con la ecuación 2.3 da:

$$W_{ad} = \gamma_m (1 - \cos \theta) \quad (2.4)$$

Estas ecuaciones muestran que la mojabilidad del sustrato mejora cuando $\theta < 90$ y que un mayor contacto entre el líquido y el sólido se tendrá en la medida que θ tienda a 0. Asimismo, se tiene que el trabajo de adhesión entre las fases sólida y líquida puede expresarse en términos del ángulo de contacto y la tensión o energía superficial del líquido. Estas cantidades

pueden medirse experimentalmente usando el método de la gota líquida o *Sessile Drop* colocada, el cual es ampliamente explicado por Rhee [19].

Aleaciones con estrechos rangos de fusión, idealmente con composiciones eutécticas, son a menudo consideradas con buenas características de difusión, esto es con frecuencia una de las razones para su selección, en lugar de metales con amplio rango de fusión. La inmejorable difusión existente en elemento de unión con pequeños rangos de fusión, en comparación con aleaciones del mismo sistema, pero con amplios rangos de fusión, como se observa con frecuencia, pueden explicarse en dos casos diferentes. En un caso ideal, cuando un metal puro o una aleación de composición eutéctica funden instantáneamente, la difusión de la aleación fundida es entonces impulsada a interactuar con el sustrato [20]. En el caso de una aleación no eutéctica, la mojabilidad comienza antes de que la aleación esté completamente fundida y cuando el flujo es relativamente lento. En el momento que la aleación está completamente fundida, esta tendrá parte de ella aleada con el sustrato, y la fuerza motriz para la difusión habrá sido disminuida. La difusión del metal de relleno o medio de unión depende en gran medida de los componentes elementales en ella y de la composición del sustrato. En algunos sistemas de materiales, el producto de reacción entre una aleación de aporte y los materiales a unir toma la forma de una capa continua de compuestos intermetálicos a través de la interfase. Una vez que esta capa intermetálica se establece, el grado de erosión disminuye en gran medida debido a que ahora se rige por la velocidad a la que los átomos del material a unir puedan difundir a través de los compuestos intermetálicos sólidos [16].

2.7 MECANISMOS DE DIFUSIÓN

La mayor parte de las reacciones y procesos más importantes del tratamiento de los materiales se basa en la transferencia de masa, bien dentro de un determinado sólido o bien desde un líquido o un gas en otro sólido. Esta transferencia va acompañada por *la difusión que se define como un fenómeno de transporte por movimiento atómico*. Para que sea posible la difusión es necesaria la existencia de las imperfecciones en los sólidos cristalinos ya que si no sería imposible que en estructuras tan compactas pudiera darse el movimiento de átomos de un lugar a otro, que implican en muchos casos la rotura de enlaces.

Como ya sabemos la difusión consiste en la migración de los átomos de un sitio a otro de la red cristalina. Para que en los materiales sólidos pueda darse esta migración es necesario que se den dos condiciones; la primera es que exista un lugar vecino vacío y la segunda es que el átomo debe tener la energía suficiente como para romper los enlaces con los átomos vecinos y desplazarse a la nueva posición distorsionando la red. La energía en este caso es de tipo vibracional (cada átomo vibra rápidamente alrededor de su posición reticular, no vibrando todos con la misma frecuencia ni con la misma energía). En éste caso a una temperatura determinada un pequeño número de átomos tienen la energía suficiente para difundir, aumentando con la temperatura. En la Figura 2.8a se ha esquematizado un mecanismo de difusión que implica el cambio de un átomo desde una posición reticular normal a una vacante o sitio reticular vacío. Este mecanismo recibe el nombre de *difusión por vacantes*. En este caso la posibilidad de la difusión por vacantes dependerá del número de defectos que existan, y como éstos aumentan con la temperatura, a mayor temperatura más rápida será este mecanismo de difusión. La autodifusión y la interdifusión ocurren por éste mecanismo.

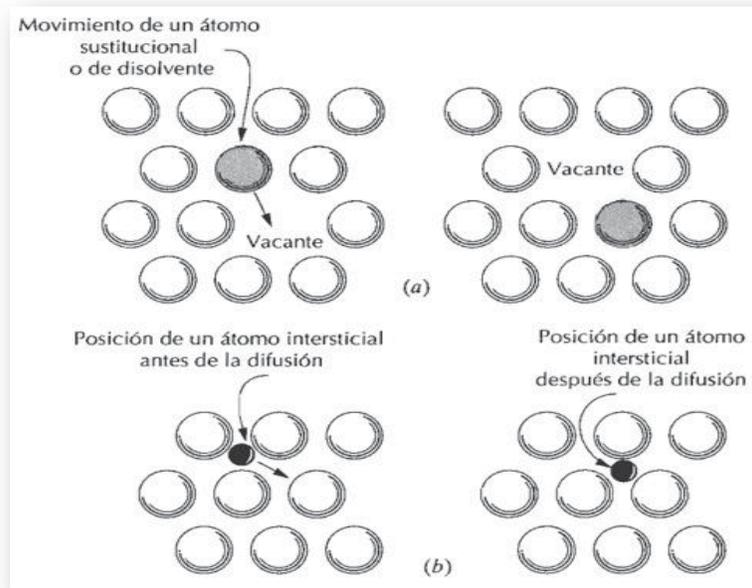


Ilustración 8Figura 2.8. Representación esquemática de la difusión a) por vacantes y b) intersticial [4].

El segundo tipo de difusión implica a átomos que van desde una posición intersticial a otra vecina desocupada. El mecanismo tiene lugar por interdifusión de solutos tales como el hidrógeno, carbono, nitrógeno y oxígeno, que tienen átomos pequeños idóneos para ocupar posiciones intersticiales. Este fenómeno se denomina *difusión intersticial* (Figura 2.8b). En la

mayoría de las aleaciones la difusión intersticial ocurre con mayor rapidez que la difusión por vacantes, ya que los átomos intersticiales son más pequeños y tienen mayor movilidad. Además teniendo en cuenta que hay más posiciones intersticiales vacías que vacantes, la probabilidad del movimiento atómico intersticial es mayor que la difusión por vacantes.

Desde el punto de vista macroscópico la difusión es un proceso que depende del tiempo, es decir la cantidad de elemento transportado dentro de otro depende del tiempo, por lo que muchas veces es necesario conocer a qué velocidad se produce la transferencia de masa.

Normalmente esta velocidad se expresa como *flujo de difusión (J)*, definido como la masa o n° de átomos (M) que difunden perpendicularmente a través de la unidad de área de un sólido por unidad de tiempo.

$$J = \frac{M}{At} ; \text{ siendo la forma diferencial } J = \frac{1}{A} \cdot \frac{dM}{dt} \quad (2.5)$$

Este flujo se expresa en Kg o átomos/m²s.

Para que exista estado estacionario es necesario que el flujo de difusión no cambie con el tiempo. Un ejemplo de este tipo sería la difusión de átomos de un gas a través de una lámina metálica, donde las concentraciones o presiones de las sustancias que difunden se mantienen constantes en ambos lados de la lámina. Al representar la concentración C frente a la posición dentro del sólido (x), la gráfica resultante se denomina *perfil de concentraciones*, siendo la pendiente de esta gráfica *el gradiente de concentraciones* (Figura 2.9).

$$\text{Gradiente de concentraciones} = \frac{dC}{dx} = \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{(C_B - C_A)}{(x_B - x_A)} \quad (2.6)$$

En los problemas de difusión es más frecuente expresar la concentración en función de la masa de las sustancias que difunden por unidad de volumen del sólido. Luego la expresión matemática de la difusión en estado estacionario en una dirección es relativamente sencilla, ya que el flujo es proporcional al gradiente de concentración:

$$J = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (2.7)$$

Siendo la constante de proporcionalidad D lo que denominamos *coeficiente de difusión* y se expresa en m^2/s . El signo negativo de esta expresión indica que la dirección de flujo de difusión es contraria al gradiente de concentraciones como el flujo va de mayor a menor concentración, $C_B - C_A$, es negativo, por lo que el signo negativo delante hace que el flujo específico sea siempre un número positivo. La ecuación anterior (2.7) es a lo que denominamos *“Primera ley de Fick”*.

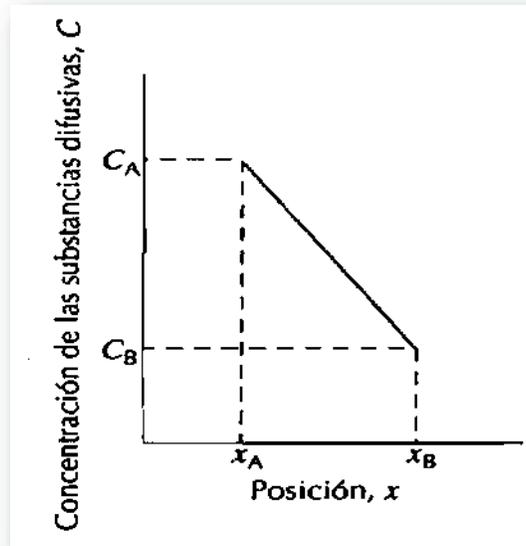


Ilustración 9Figura 2.9. Perfil lineal de concentración para la difusión [4].

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

Para casos de difusión en estado no estacionario, en el cual la difusividad es independiente del tiempo, se aplica la *“Segunda Ley de Fick”* sobre la difusión [11]. Esta ley establece que la velocidad de cambio de la composición de la muestra es igual a la difusividad por la velocidad de cambio del gradiente de concentración. Los átomos se mueven a velocidades diferentes, este efecto fue hallado en los metales por Kirkendall y se le ha llamado efecto Kirkendall. La presencia de este desplazamiento significa que la red cristalina completa se mueve realmente con respecto a un observador durante el proceso de difusión.

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

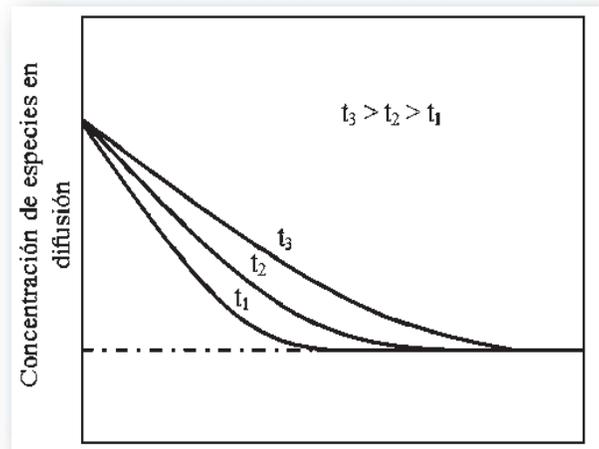


Ilustración 10 Figura 2.10. Grafica mostrando el aumento de la difusión con el tiempo [21].

El efecto Kirkendall confirma el mecanismo de difusión de vacancias, con diferentes velocidades de salto para los tipos de átomos [21]. La formación de huecos tipo Kirkendall se debe a la diferencia en la difusividad de los átomos en una solución binaria, uno de los componentes de la pareja de difusión experimentará una pérdida de masa, mientras que el otro componente ganará masa. Como resultado de la transferencia de masa, ocurrirá contracción y expansión dentro del sistema. De esta manera, se presenta un estado de tensión en la zona de difusión. La parte que sufre una pérdida de masa se coloca bajo una tensión de tracción de dos dimensiones, mientras que la parte que gana masa se verá sometida a un esfuerzo de compresión. Estos campos de esfuerzos pueden dar lugar a flujo plástico. Las vacancias son creadas y aniquiladas en la interfase, fuentes y sumideros, como dislocaciones o interfases internas, como se mencionó antes. La combinación del flujo y la condensación de las vacancias en combinación con un estado de resistencia a la tensión que hace posible que los huecos se formen [22].

Los factores que influyen en los valores de los coeficientes de difusión dependen de muchas variables, dentro de las más importantes están las siguientes:

- Tipo de mecanismo de difusión.
- Temperatura.
- Tipo de estructura cristalina de la red matriz.
- Tipo de imperfecciones cristalinas.

- Concentración de las especies que difunden.

Si la temperatura aumenta en el sistema, la difusividad se ve incrementada. La estructura cristalina *BCC* que posee un factor de empaquetamiento de 0.68 ayuda a que la difusividad en ella sea mayor que en una red *FCC* que posee un factor de empaquetamiento de 0.78 . En metales y cerámicos, la difusión tiene lugar rápidamente a lo largo de los límites de grano a mayor escala que en la matriz del mismo. Las vacantes en exceso incrementarán las velocidades de difusión.

2.8 MECANISMOS DE DIFUSIÓN METAL-CERÁMICO

El proceso de difusión metal-cerámico considera que ocurre en diferentes etapas: primero, el proceso provoca un colapso de las asperezas de la superficie metálica debido a que ceden ante el contacto con la rugosidad cerámica, esto resulta en un contacto íntimo entre las superficies lo que facilita la formación del enlace subsiguiente. El proceso de deformación produce una red de poros sellados en la interfase. Segundo, el desarrollo de la unión procede por mecanismos de difusión controlada, transferencia de masa [23-26].

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

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

Todos los mecanismos son generados por la naturaleza inicial de no equilibrio de la interfase formada, los cuales actúan durante un periodo de tiempo pequeño hasta que la formación de una interfase en equilibrio se lleva a cabo por la interacción química entre los componentes, reaccionando o difundiendo entre ellos [27]. De acuerdo con la literatura, se han hecho varios intentos por modelar y simular los mecanismos que envuelven la difusión y transferencia de masa entre las superficies para lograr la formación de una interfase metal/cerámico bajo esta técnica, sin embargo, los modelos desarrollados no se pueden aplicar a todos los sistemas. La modelación de las posibles interacciones es una operación compleja y la fabricación de un

modelo que encierre todas estas interacciones es analíticamente imposible, ya que todos los materiales cerámicos están constituidos por diferentes elementos y se comportan de manera distinta con el efecto de la temperatura y al contacto con los diferentes metales [27-29].

2.9 MECANISMOS DE FRACTURA Y EVALUACIÓN MECÁNICA DE LA UNIÓN

Es importante para distinguir entre uniones hechas entre materiales similares (metales, cerámicos, compuestos) y uniones en las que involucran interfaces entre materiales disimiles (un metal unido a un cerámico, un vidrio o un cerámico unido a un vidrio). En el caso de materiales disimiles, debe considerarse la compatibilidad de los dos componentes. La diferencia del módulo elástico es una forma común de incompatibilidad mecánica, la cual produce concentración de esfuerzos en la interface unida entre dos materiales. El componente con más alto módulo de limita la contracción del componente de más bajo módulo, y genera esfuerzos de corte en la interface que podría producir la desunión. La diferencia en la expansión térmica representa una falta de compatibilidad física y es problema común en las uniones cerámico/metal, donde los esfuerzos térmicos tienden a ser localizados y reducen su capacidad de soportar la carga por lo que causan la falla del componente.

La baja compatibilidad química es asociada comúnmente a las reacciones químicas indeseables en la interfase, que podría producir productos de reacción que a menudo son frágiles. También, las reacciones acompañadas al cambio de volumen generan esfuerzos locales y la integridad mecánica de la unión será amenazada. Un gran esfuerzo térmico aumenta la dispersión de la fuerza de la unión por la presencia de defectos inducidos durante el proceso de unión, por lo tanto se debe insertar una intercapa apropiada para relajar los esfuerzos entre el cerámico y el metal. Los esfuerzos térmicos o residuales en una unión son un factor importante, ya que la meta final en el estudio es establecer una técnica para producir una interfase estrechamente unida para eliminar esos defectos y acomodando los esfuerzos térmicos. El desarrollo de esfuerzos residuales en la interfase cuando el material es enfriado desde la temperatura de enlace a la temperatura ambiente es uno de los principales problemas en las uniones cerámico/metal. Dichos esfuerzos reducen la fuerza del enlace, y en la mayoría de los casos causan fallas durante o después del proceso de unión.

Los esfuerzos térmicos pueden ser disminuidos de dos maneras diferentes; un método es cuando se inserta un metal con aproximadamente el mismo coeficiente de expansión térmica

como el del cerámico para disminuir la magnitud del esfuerzo térmico generado, mientras que el otro método usa un metal dúctil que fácilmente desarrolla deformación plástica bajo esfuerzos térmicos.

Estos dos métodos podrían ser usados en combinación al mismo tiempo. La Figura 2.11 muestra una ilustración de los esfuerzos térmicos en la interfase de unión y el modo de fractura debido a la diferencia de CET.

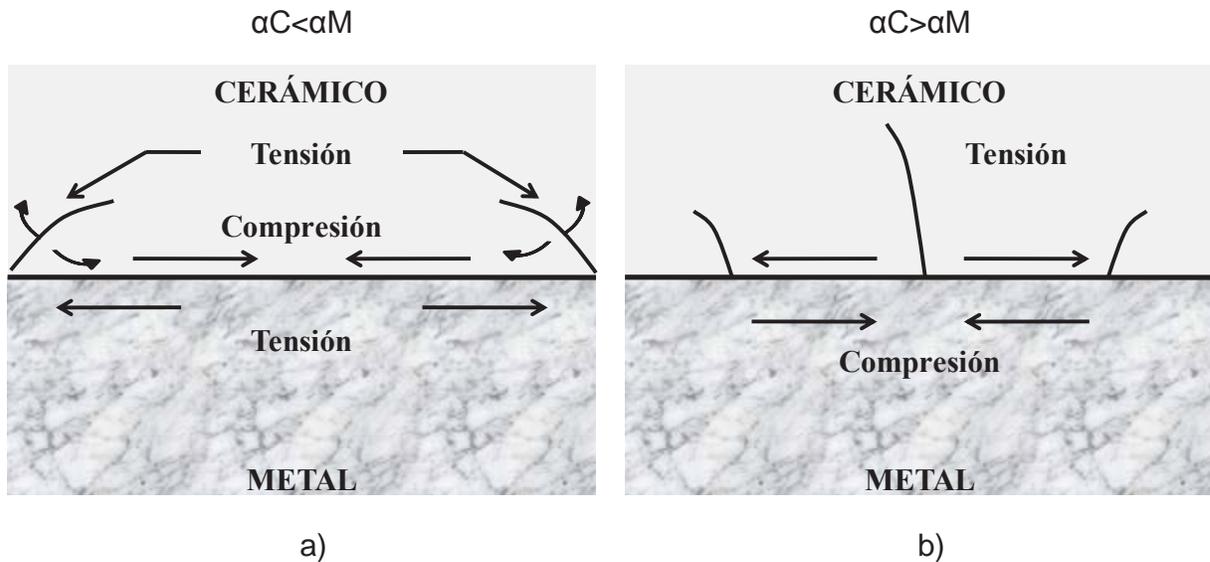


Ilustración 11 Figura 2.11. Esfuerzos térmicos en la interfase de unión y modos de fractura debido a la diferencia de CET. a) Grieta en el borde del cerámico, b) Grieta en el centro del cerámico [12].

Cuando el CET del cerámico (α_C), es más pequeño que el del metal (α_M) el cerámico está sujeto a esfuerzos de tensión se agrieta en los bordes (Fig. 2.11a); por otra parte cuando el CET del metal (α_M) es más pequeño que el del cerámico (α_C), los esfuerzos de tensión actúan en el centro del cerámico y causan su agrietamiento de manera transversal (Fig. 2.11b). El contenido y la distribución de los esfuerzos térmicos en uniones cerámico/metal depende del CET y del módulo elástico del metal y el cerámico. La geometría de la unión, la temperatura de enlace y el espesor de las capas de reacción también tienen una influencia muy importante. Las altas concentraciones de esfuerzos residuales generalmente se encuentra cerca de la interfase y en la superficie libre; por ejemplo en muestras cilíndricas, la amplitud de los esfuerzos aumenta con el diámetro de la unión y para muestras de forma rectangular, las esquinas de las caras unidas son altos puntos de concentración de esfuerzos.

Para aplicaciones estructurales, La fuerza, resistencia a choques térmicos, resistencia a la fractura, fiabilidad y tiempo de vida han llegado a ser problemas críticos. Esto requiere una precisa descripción del esfuerzo cuando los materiales están en funcionamiento, así como las propiedades mecánicas de la unión. Dependiendo de la aplicación de la unión, algunas propiedades son más importantes que otras.

Una descripción del comportamiento mecánico de las uniones cerámico/metal requiere la determinación de su fuerza junto con la distribución de los esfuerzos térmicos residuales.

La fuerza de la unión está influenciada considerablemente por los siguientes factores:

- La selección de los materiales y sus propiedades mecánicas individuales.
- Las diferencias de sus coeficientes de expansión térmica.
- Selección de la técnica de unión
- Interfaces generadas entre los materiales unidos
- Diseño de la geometría de unión

Aun si no hay esfuerzos residuales en el proceso de unión, la diferencia de las propiedades elásticas de los materiales conducirá a concentraciones de esfuerzos en la interfase [12].

2.10 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES A UNIR

2.10.1 Titanio

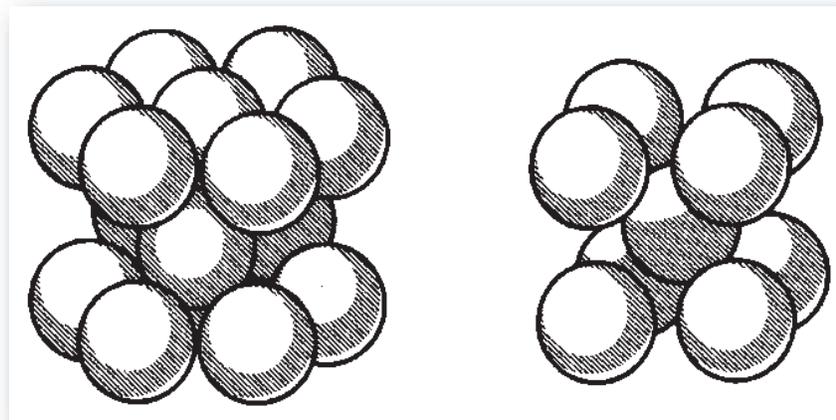
Es el noveno elemento más abundante de la corteza de la tierra, con una concentración media del 0.8% en peso. En 1937 Kroll desarrollo un proceso para la obtención de titanio consistente en la reducción del compuesto de tetracloruro de titanio con magnesio en una atmosfera de argón para evitar la oxidación. Este fue el primer proceso que permitió la obtención de cantidades apreciables de titanio puro, y es el utilizado en la actualidad. Debido a sus excelentes propiedades, caracterizadas por una densidad reducida, una excelente relación resistencia mecánica/densidad y un buen comportamiento a altas temperaturas, las aleaciones de titanio constituyen un material muy útil en los campos de la industria aeroespacial y militar [30-31].

Otras aplicaciones estudiadas del titanio y sus aleaciones son las aplicaciones estructurales en ambientes salinos, por su resistencia a la corrosión [31-32], y en el campo de los biomateriales [33], gracias a su excelente biocompatibilidad [34].

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

El titanio metálico reacciona muy rápidamente con el oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y carbono; dicha reactividad depende fuertemente de la temperatura.

Por su relación resistencia/peso y su excelente resistencia a la corrosión del titanio como de sus aleaciones [35-39], se ha tenido un considerable interés en unir titanio con diferentes materiales, por ejemplo con aceros y algunos materiales cerámicos [35, 40].



Hexagonal Compacta (HCP)

Cúbica Centrada en el Cuerpo (BCC)

Ilustración 12 Figura 2.12. Estructuras cristalinas del titanio [18].

El titanio es el único metal ligero que presenta dimorfismo, ya que en estado puro su estructura hexagonal compacta (fase α) presenta una transformación alotrópica a 882°C , pasando a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (fase β). En equilibrio, la estructura β es inestable a temperaturas menores a 882°C , descomponiéndose de nuevo en la fase α al enfriar el titanio por debajo de la temperatura de transición (Fig. 2.12). Esta transformación ofrece la posibilidad de obtener aleaciones con microestructuras de tipo α , β ó α/β , dependiendo de los elementos aleantes que estabilizan una u otra fase. La manipulación de estas variaciones cristalográficas mediante la adición de aleantes y procesos termomecánicos de lugar a un amplio rango de aleaciones y propiedades [18].

2.10.1.1 Efecto de los aleantes

Los elementos que estabilizan la fase α son aquellos que incrementan la temperatura a la cual la fase α es estable. El diagrama de equilibrio del titanio con estos aleantes se muestra en la Figura 2.13a. Los elementos más importantes que se comportan de esta manera son el aluminio, oxígeno, carbono y nitrógeno. Los elementos que estabilizan la fase β son los que permitan que sea estable a temperaturas menores de la temperatura β -transus (Fig. 2.13b). Destacan como aleantes β el vanadio, el molibdeno y el tántalo.

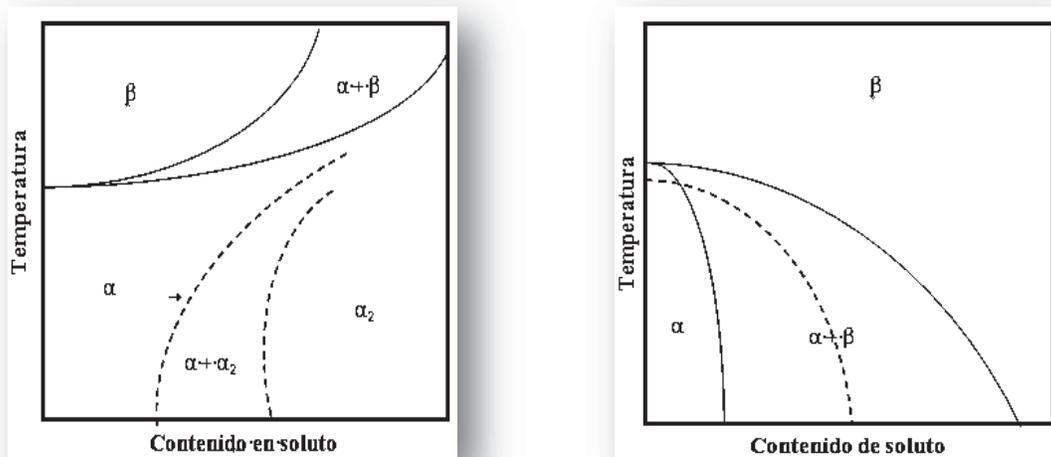


Ilustración 13 Figura 2.13. a) Diagrama de equilibrio del titanio con un elemento α -estabilizante. b) Diagrama de equilibrio del titanio con un elemento β -estabilizante [18].

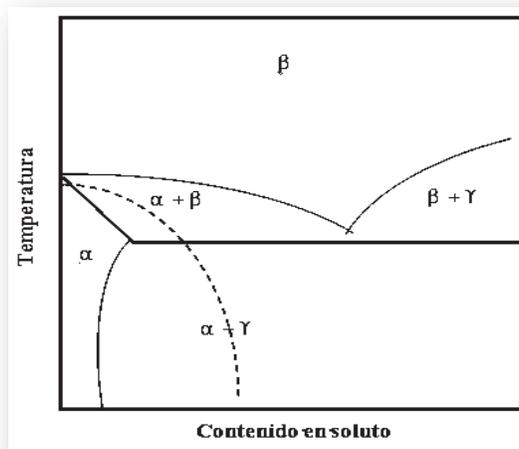


Ilustración 14 Figura 2.14. Diagrama de equilibrio del titanio con elemento β -eutectoide [18].

Otro grupo de aleantes que estabilizan la fase β son los que forman sistemas eutectoides con el titanio (Fig. 2.14). Entre estos aleantes destacan el hierro, magnesio, cromo, cobalto, níquel, cobre y silicio.

2.10.1.2 La aleación Ti6Al4V

El Ti6Al4V es una aleación de titanio de uso más común y su formulación varía ligeramente según el estándar o el fabricante escogido. En la Tabla 2 se presenta una comparación de los márgenes para la composición del Ti6Al4V por diferentes normativas.

Tabla 2. Composición del Ti6Al4V [18].

Composición [wt%]								
	Al	V	Fe	C	O	N	H	Ti
UNE-7301	5.5-6.5	3.5-4.5	0.25	0.08	0.13	0.05	0.012	bal.
ISO 5832-3	5.5-6.75	3.5-4.5	0.30	0.08	0.20	0.05	0.015	bal.
ASTM F136	5.5-6.5	3.5-4.5	0.25	0.08	0.13	0.05	0.012	bal.

Cuanto mayor es el contenido de oxígeno, nitrógeno, aluminio o vanadio, mayor es la resistencia, y la inversa, cuanto menor es su contenido, mayor es la tenacidad a la fractura, la ductilidad, la resistencia a la corrosión inducida por tensión y la velocidad de propagación de la grieta. El límite elástico mínimo varía desde 760 a 895 MPa, dependiendo del proceso, tratamiento térmico y composición química (principalmente oxígeno) del material.

El Ti6Al4V puede adquirir una gran variedad de microestructuras, según el tratamiento termomecánico empleado. La microestructura se puede clasificar en varias categorías, destacando la equiaxial, martensítica, laminar y bimodal (mezcla de equiaxial y laminar) [30, 41].

2.10.1.2.1 Microestructuras de la aleación de Ti6Al4V

La **estructura equiaxial** se obtienen tras trabajar mecánicamente el material en el rango de temperaturas $\alpha+\beta$. Un recocido posterior a temperaturas menores a la temperatura de inicio de martensita (por ejemplo 700°C) produce una microestructura formada por granos finos de α y β , denominada mill-annealed (Fig. 2.15a). Si la temperatura de recocido es más alta, la fase β se transforma en fase α secundaria con estructura laminar, y se obtiene una estructura formada por granos α y regiones laminares finas, denominadas con el término “ β -transformada”, si bien

el termino se refiere a paquetes laminares de α secundaria. La estructura así obtenida se denomina **microestructura dúplex** (Fig. 2.15b).

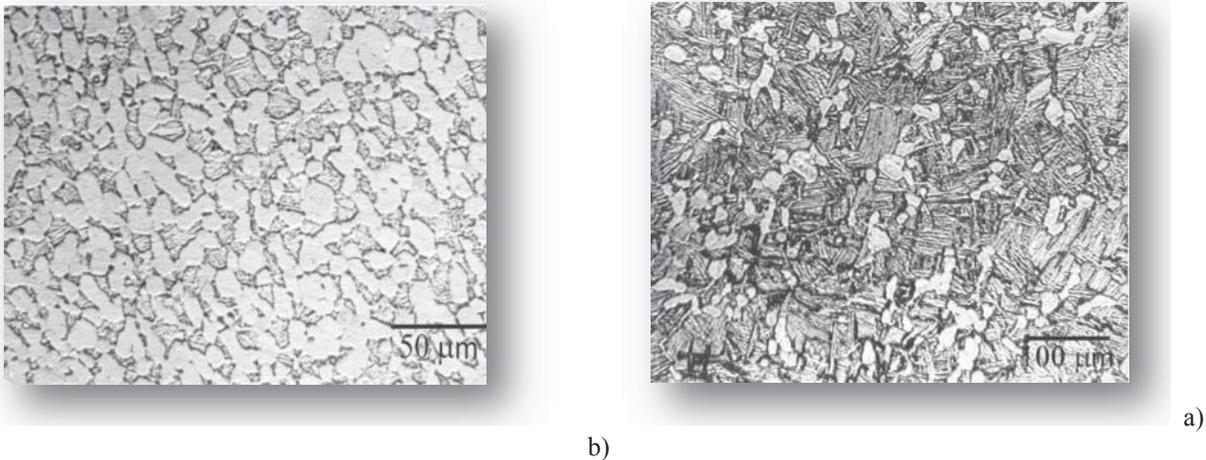


Ilustración 15 Figura 2.15. a) Microestructura mill-annealed. b) Microestructura dúplex [18].

La **estructura martensítica** se obtiene por enfriamiento rápido o temple desde temperaturas superiores a β -transus, lo que genera la estructura de transformación masiva martensita o fase α' . Esta microestructura mostrada en la figura 2.16a es acicular o finamente laminar y tiene parámetros de red similares a los de la fase α .

Las **estructuras laminares o de Widmanstätten** se obtienen por enfriamiento lento desde temperaturas superiores a β -transus hasta la región bifásica mostrada en la figura 2.13b. Esto permite una difusión controlada entre las fases α y β cuando la temperatura disminuye por debajo de β -transus y la fase α comienza a nuclear en los bordes de grano β , produciéndose un crecimiento de la fase α en forma de láminas, como puede observarse en la figura 2.16b. La estructura laminar resultante se compone de gruesas placas de fase α y finas placas de fase β , unidas formando paquetes o colonias.

Las **microestructuras bimodales** consisten en granos α aislados en una matriz β transformada. Se obtienen con un recocido de 950°C , seguido de un temple en agua, y un envejecimiento a 600°C . Se consigue entonces un grano α de $15\text{-}20\ \mu\text{m}$ de diámetro aislado por fase β retransformada. Sin embargo, si se envejece a 650°C se produce la descomposición de precipitados de la fase β en granos de fase α como se muestra en la figura 2.16c.

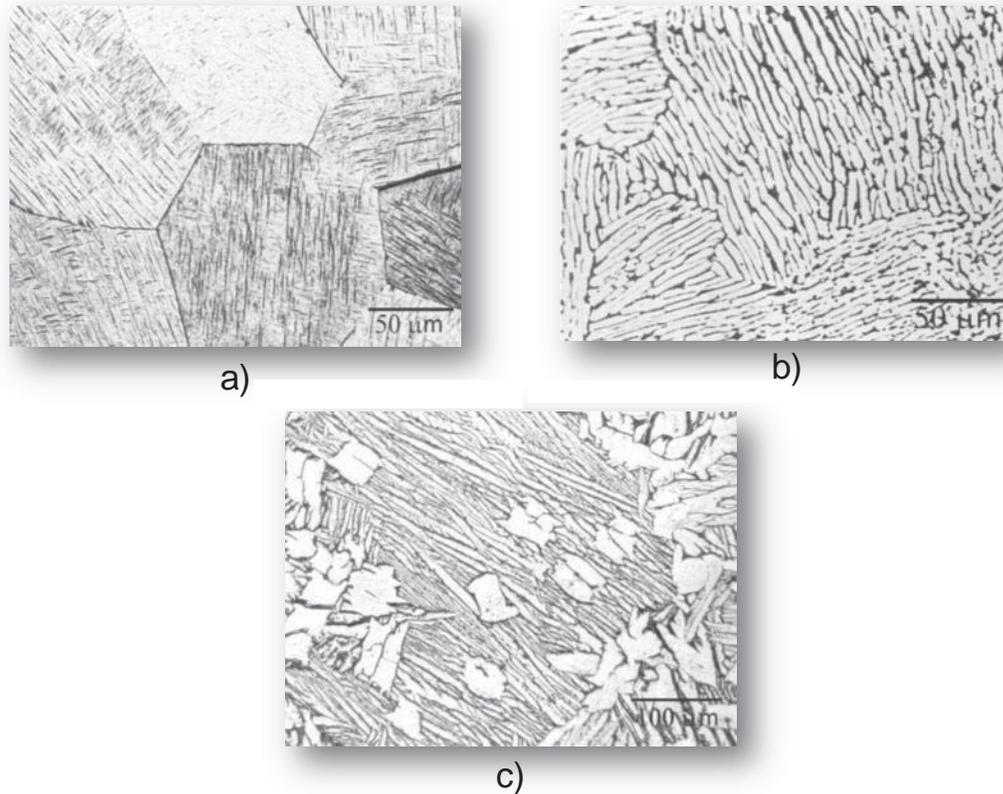


Ilustración 16 Figura 2.16. a) Microestructura martensítica. b) Microestructura Widmanstätten. c) Microestructura bimodal [18].

2.10.2 Soldaduras base oro

Por muchos años, las aleaciones auríferas para soldadura fuerte fueron usadas casi exclusivamente en la industria de la joyería. Estas aleaciones, conocidas como soldaduras de **quilates de oro** por el comercio, fueron desarrolladas para proveer orfebrería con un amplio rango de soldaduras relativamente con bajo punto de fusión en las cuales diferencia el contenido de oro y, especialmente, el color de las aleaciones.

Una serie adicional de aleaciones auríferas para soldadura fuerte ha sido desarrollada en respuesta a la demanda tecnológica, particularmente de las industrias electrónica, nuclear y aeroespacial. Algunos ejemplos se enlistan en la Tabla 2.3. Estas aleaciones de soldadura fuerte son particularmente adecuadas para usos en ensamblajes resistentes a la corrosión dotados con un aumento en las propiedades mecánicas y que requieran unirse a las aleaciones con las propiedades correspondientes. Es posible aumentar la resistencia a la oxidación de familias de aleaciones para soldadura fuerte adicionando pequeños porcentajes de ciertos elementos como

el aluminio, níquel, cromo y manganeso. El aumento a la resistencia a la oxidación se deriva de la capacidad de estos elementos de formar películas inertes y relativamente estables. Sin embargo, en ambientes químicos agresivos estas aleaciones modificadas son susceptibles a la corrosión. En contraste, los metales nobles (especialmente oro y platino) son, por su naturaleza, químicamente inertes y por consiguiente capaces de resistir ambientes severos [16].

Las aleaciones para soldadura fuerte base oro pueden ser divididas en tres principales grupos: Oro-Cobre, Oro-Níquel y Oro-Paladio. El contenido de oro en algunas de esas aleaciones es menor que el 50%. Sin embargo, por convenio son clasificadas como soldaduras de oro por la proporción presente de este metal precioso.

Tabla 3Tabla 2.3. Aleaciones de oro industriales para soldadura fuerte [16].

Composición (wt%)					Rango de fusión	Nombre AWS
Au	Ag	Cu	Ni	Pd	°C	
20	...	80	1020-1040	...
29	45	26	32	2	767	...
30	36	34	1135-1165	BAu-5
35	...	62	3	...	975-1030	BAu-3
37.5	...	62.5	990-1015	BAu-1
50	25	25	1120-1125	...
60	20	20	845-855	...
62.5	...	37.5	930-940	...
70	22	8	1005-1045	BAu-6
75	25	1375-1400	...
80	...	20	910	BAu-2
82	18	...	955	BAu-4
82.5	...	16.5	2	2.5	899	...
92	8	1180-1230	...

2.10.2.1 Aleación oro-cobre

El sistema de aleación binaria Oro-Cobre, proporciona la base para muchas de las soldaduras usadas en joyería, está caracterizada por una solución sólida continua entre los dos componentes metálicos con un mínimo de líquido en la composición Au-20Cu, donde hay un único punto de fusión de 910°C. Todas las demás composiciones de la aleación en este sistema tienen pequeños rangos de fusión. Esto significa que las soldaduras Au-Cu poseen excelente fluidez y se esparcen en la superficie. Las aleaciones con un rango aproximado del 40 al 90% en oro presentan transformaciones a bajas temperaturas que producen un efecto de

envejecimiento. Sin embargo, hay suficiente ductilidad para ser trabajado mecánicamente en hojas y alambres. Las aleaciones de Au-Cu fácilmente mojaran a los metales base, incluyendo muchos metales refractarios. La adición de níquel a las soldaduras de Au-Cu ayudan a aumentar su ductilidad.

2.10.2.2 Aleación oro-níquel

El oro forma una solución sólida continua con el níquel de manera similar a las aleaciones Au-Cu, excepto que el rango de fusión tiende a ser más amplio. El punto de fusión de esta aleación es de 955°C en una composición Au-18Ni. El contenido máximo utilizado de níquel es de 35% en las aleaciones para soldadura fuerte, debido al amplio rango de fusión conforme aumenta su proporción. Las soldaduras Au-Ni poseen muchas ventajas de la aleación Au-Cu, pero proporcionan una resistencia superior a la oxidación y un aumento en el mojado.

2.10.2.3 Aleación oro-paladio

La adición de paladio a las aleaciones Au-Cu y Au-Ni aumentan su resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas. Por lo mismo, estas aleaciones son usadas en superaleaciones y en componentes metálicos refractarios que necesitan utilizarse en ambientes relativamente agresivos como los que existen en los modernos motores de reacción. Las soldaduras comerciales de este tipo tienen temperaturas de fusión que alcanzan aproximadamente los 1200°C. Todas las aleaciones son clasificadas como aleaciones Au-Pd.

2.10.3 α -Alúmina

La alúmina se usa principalmente para la obtención de aluminio metálico, para lo cual debe de ajustarse a ciertas normas de pureza, con propiedades físicas adecuadas para la reducción electrolítica. A causa de la gran proporción de alúmina que contiene la bauxita, ésta es la principal sustancia comercial la alúmina. Se produce α -Alúmina sin otras fases cristalinas cuando por varias horas se calienta cualquiera de las alúminas hidratadas puras o γ -Alúmina a 1250°C o más. Uno de los caracteres notables de la α -Alúmina es su dureza, 9 de la escala de Mohs; por consiguiente, puede servir bien como abrasivo. Entre otras aplicaciones de la α -Alúmina son de mencionar su empleo para lechos en el tratamiento de aceros especiales de aleación, como fundente en la fusión de aceros especiales, componente de vidrios de poca

dilatación térmica y de vidriados para porcelana y como materia prima para la fabricación de porcelanas dentales. Con poca proporción de carbonato sódico se usa como material refractario para aisladores eléctricos, en los que conviene que no haya carbonato. La Tabla 2.4 muestra datos típicos de seis grados de alúmina comercial, designados como alúmina calcinada. Todos ellos fueron preparados por debajo de la temperatura de sinterización [42]. La temperatura indicada en la formación de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ por medio de la transición de fases varía entre el rango de 1100 a 1150°C [42-45] y 1200 a 1300°C [46-47]. La transición está influenciada por las impurezas y el tamaño de partícula.

Tabla 4Tabla 2.4. Características típicas de alúmina calcinada grado comercial [15].

GRADOS DE ALUMINA COMERCIAL						
PROPIEDADES TÍPICAS	A-1	A-2	A-3	A-5	A-10	A-14
Al₂O₃%	98.99	99.2	99.0	99.2	99.5	99.6
SiO₂%	0.02	0.02	0.02	0.02	0.08	0.12
Fe₂O₃%	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Na₂O%	0.45	0.45	0.45	0.50	0.10	0.04
Perdidas por cal.....%	0.6	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2
Total de H₂O%	1	0.3	0.7	0.3	0.3	0.3
Análisis de tamaño de partícula						
Malla 100%	4-15	4-15	4-15	2-10	4-15	4-15
Malla 200%	50-75	50-75	50-75	40-65	50-75	50-75
Malla 325%	88-98	88-98	88-98	75-95	88-98	88-98
Por debajo de malla 325%	2-12	2-12	2-12	5-25	2-12	2-12

La notable variedad de propiedades de las fases cristalinas de la alúmina han provocado mucha curiosidad científica acerca de su estructura. Ejemplos de estas peculiaridades estructurales son los factores que determinan la reactividad química, fenómenos de superficie en la transición de fases y la excepcional resistencia y dureza del corindón [48].

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

$$\% \text{ Carácter iónico} = 100\{1 - \exp[-1/4(X_a - X_b)^2]\} \quad (2.8)$$

Donde X_a y X_b son los valores de la electronegatividad en la escala de Pauling para cada átomo del enlace analizado. Aunque el principal enlace entre los átomos de los materiales cerámicos es el enlace iónico, estos también pueden tener enlace covalente. El carácter iónico del enlace aumenta con la diferencia de electronegatividades de los átomos que se unen, Tabla 2.5.

Tabla 5Tabla 2.5. Porcentaje de carácter iónico y covalente del enlace para algunos materiales cerámicos [15].

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

Conforme a lo anterior se establece que la estructura de la alúmina es un empaquetamiento de iones y cationes en posiciones de red e intersticios, donde los iones tienden a empaquetarse densamente para disminuir la energía total, por lo cual, a la alúmina le corresponde la estructura tipo Corindón, la cual está compuesta por un empaquetamiento HCC de O²⁻ y Al³⁺ en posiciones octaédricas, teniendo ambas un índice de coordinación 6, [49-50], Figura 2.17.

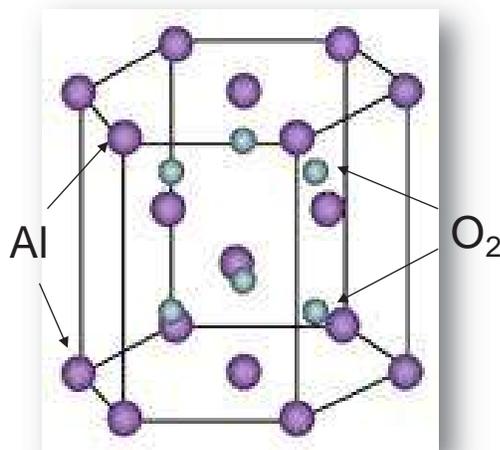
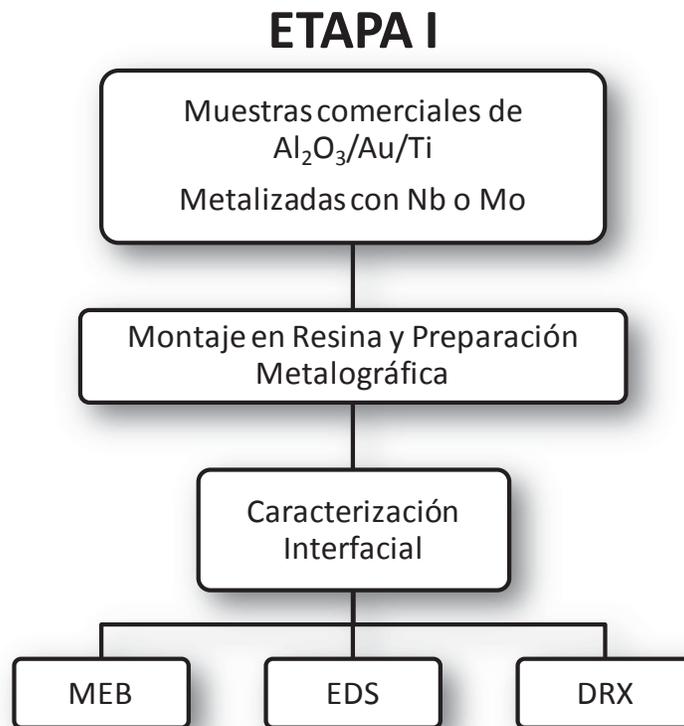


Ilustración 17Figura 2.17. Estructura cristalina de la alúmina [15].

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirá el procedimiento experimental para el proyecto de investigación propuesto y que se dividió en dos partes. La primera consistió en caracterizar muestras comerciales de componentes de un marcapasos fabricados por la empresa Greatbatch Medical de la ciudad de Tijuana, B. C., y la segunda parte fue variar algunos parámetros de fabricación como el tiempo, temperatura y espesor del metalizado, reproduciendo las condiciones de operación de la empresa, para lo cual se hizo una estancia en la Universidad de Alfred, en Alfred N.Y.



ETAPA II

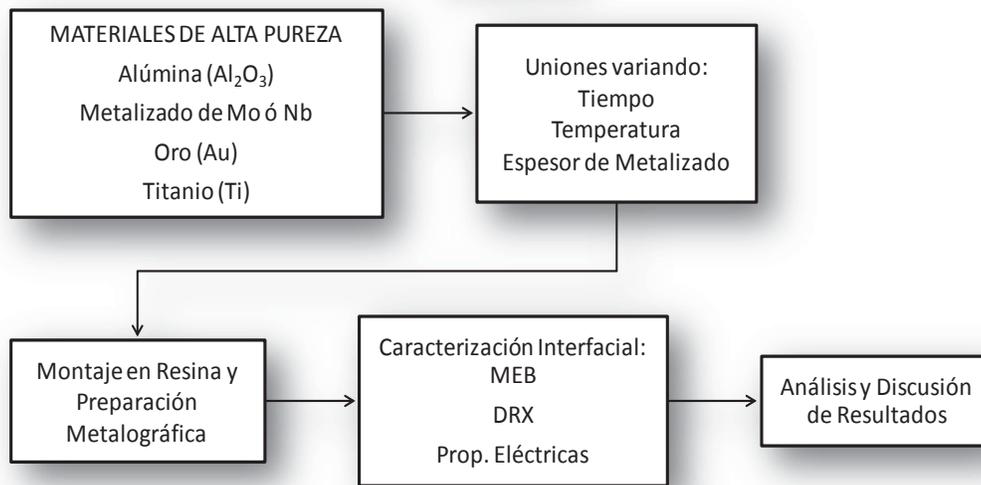


Ilustración 18 Figura 3.1. Esquematización general de las actividades experimentales realizadas.

3.1 DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En la primera etapa del trabajo los materiales utilizados en este proyecto de investigación fueron proporcionados por la empresa Greatbatch Medical al hacer un convenio de trabajo en conjunto entre dicha empresa y el IIM-UMSNH.

La Tabla 3.1 muestra los materiales de inicio, así como algunas de las propiedades físicas y químicas de los materiales son mencionadas en la Tabla 3.2.

Tabla 6 Tabla 3.1. Materiales de inicio

Material	Forma
Titanio Grado 4	Carcasa Ovalada
Oro	Anillos
Alúmina	Ovalada
Platino	Alambres

Tabla 7 Tabla 3.2. Propiedades físicas y químicas de los materiales de inicio.

Propiedades físicas y químicas	Titanio	Oro	Alúmina
Estructura cristalina	HCP/BCC	FCC	HCP
Punto de fusión (°C)	1668	1064	>2000
Coef. de exp. ter. $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	8.7	1.5	4.6
Densidad (g/cm ³)	4.5	19.3	3.9

Las muestras proporcionadas por Greatbatch Medical consisten en dispositivos alimentadores de cables (Feedthrough) para aplicaciones en los marcapasos consistentes de uniones metal-cerámico. El objetivo de la primera etapa consistió en una caracterización de la zona de unión de estos ensambles, por lo cual se prepararon metalográficamente para conocer las características de la interfase formada en la unión comenzando por montarlas en resina epóxica, para después realizar un corte transversal utilizando una cortadora de disco de diamante ISOMET BUEHLER de baja velocidad, Figura 3.2, y así observar la interacción que hubo entre los materiales. La Figura 3.3 ilustra un ejemplo de las muestras analizadas en este proyecto de investigación, mostrando las partes de metal y cerámico correspondientes.



Ilustración 19 Figura 3.2. Cortadora de disco de diamante Isomet Buehler.

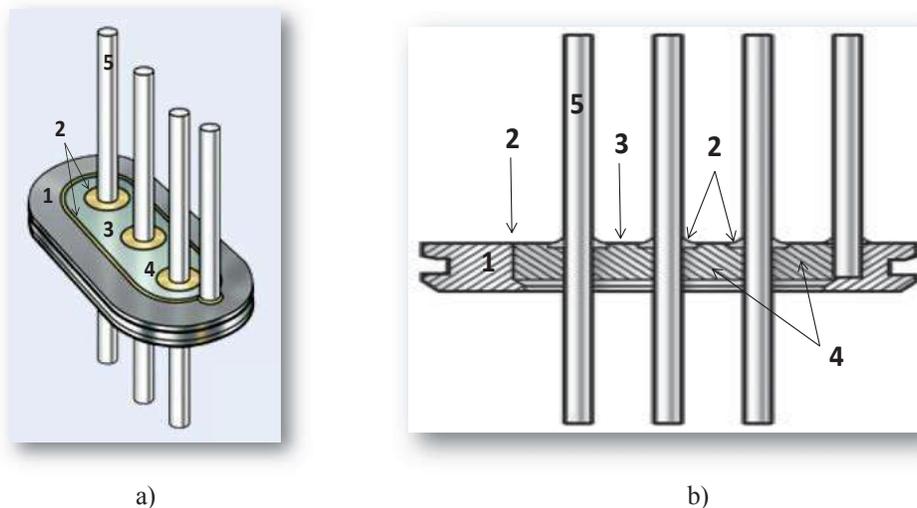


Ilustración 20 Figura 3.3. a) Alimentador de cables proporcionado por la empresa [51]. b) Corte transversal para su análisis interfacial, la numeración corresponde a los materiales usados 1-titanio, 2-oro, 3-metalizado de Nb o Mo, 4-alúmina y 5-platino, respectivamente.

Después del corte transversal, las muestras fueron tratadas en su superficie para eliminar las asperezas generadas por el disco de diamante por medio de papel de carburo de silicio de diferentes números de grano comenzando con el de número 240 hasta uno más fino de número 2000. Posteriormente, se realizó un pulido en un paño iniciando con pasta de diamante de $1\mu\text{m}$ y finalizando con sílica coloidal de $0.05\mu\text{m}$, a una velocidad de 200rpm durante un tiempo de aproximadamente 1h hasta que las líneas generadas por el papel de SiC desaparecieron. La Figura 3.4 muestra los equipos y materiales usados en la etapa de preparación de las muestras.



a) b)
Ilustración 21 Figura 3.4. a) Lijas de diferentes tamaños de grano y b) maquina pulidora Buehler Ecomet 3.

Una vez que las muestras estuvieron listas, se procedió a hacer un metalizado con Cu sobre las superficies a analizar ya que la muestra no es del todo conductora y esto es primordial para su observación por microscopía electrónica. Así mismo, se realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido en un equipo JEOL, modelo JSM-6400, Figura 3.5, el cual trabaja a 15 KeV. Se hicieron análisis químicos lineales y puntuales además de mapeos en diferentes zonas de reacción.

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



Ilustración 22 Figura 3.5. Microscopio Electrónico de Barrido JEOL, modelo JSM – 6400.

3.2 PRODUCCIÓN DE UNIONES VARIANDO PARÁMETROS DE OPERACIÓN

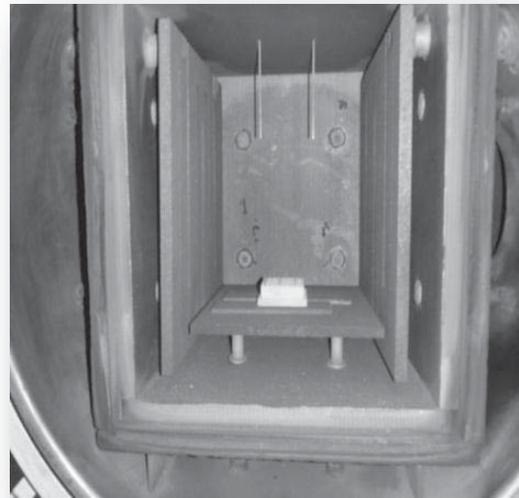
En la segunda etapa del trabajo en conjunto con la empresa Greatbatch Medical consistió principalmente en determinar las características de la interfase de los alimentadores de cables y variar algunos parámetros de operación como la temperatura, el tiempo o el espesor de metalizado con el fin de determinar la variación del espesor en la interfase de unión. Ya que este tipo de materiales se usa para la industria médica se deben tomar todas las precauciones pertinentes sobre limpieza ya que estos podrían causar un deterioro en la fiabilidad de las muestras.



Ilustración 23 Figura 3.6. Portamuestras de grafito puro recubierto con nitruro de boro.

Sobre un portamuestras de grafito puro (Fig. 3.6) proporcionado por la empresa, se roció una capa de nitruro de boro (BN) en forma de aerosol marca General Electric para evitar la interacción del titanio con las paredes del portamuestras y prescindir la formación de fases indeseables en la parte externa del alimentador de cables. De acuerdo a la Figura 3.3 se procedió con el ensamble de las piezas comenzando por la carcasa de titanio donde se asienta la cerámica (Al_2O_3) metalizada con Nb o Mo, por último se introducen con mucho cuidado los alambres de platino y alrededor de estos se incorpora un pequeño anillo de oro. Para completar el ensamble entre la cerámica metalizada y la carcasa de titanio se coloca otro anillo de oro que debe encajar perfectamente siguiendo el diseño del alimentador.

Por consiguiente el portamuestras de grafito se introdujo dentro de un horno de alto vacío (Fig. 3.7), marca Thermal Technology Inc. Modelo 121212G calentado por resistencias. La magnitud del vacío utilizado fue de 5.8×10^{-6} atm.



a) Horno de Alto Vacío. b) Posición del portamuestras dentro del horno.

3.3 CONDICIONES EXPERIMENTALES DE LAS UNIONES

El diseño experimental se realizó en base a la cantidad de muestras disponibles que fue de un total de cuarenta y cinco. Como se muestra en la Tabla 3.3, se comenzó por determinar una temperatura de trabajo que fue de 1090°C , después se determinaron tres diferentes tiempos de empape o de permanencia a la temperatura de trabajo que fueron de 0, 2.5 y 5 minutos. Además, se evaluó en cada tiempo de empape tres diferentes espesores de metalizado de Mo

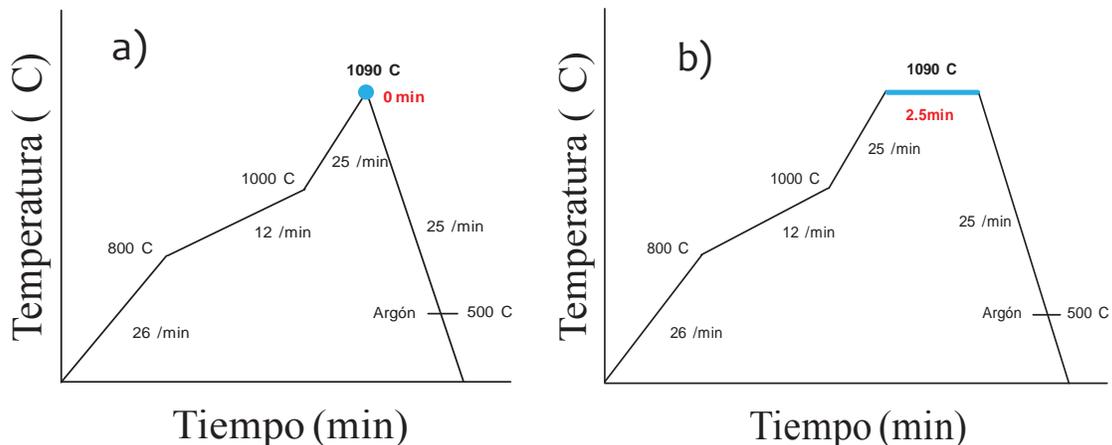
sobre las cerámicas de alúmina tomando como base el espesor que utiliza la empresa que es de 1.5-2 μm y también se prepararon muestras de alúmina sin metalizado y con doble metalizado, esto con el fin de saber su efecto sobre los alimentadores de cables.

Tabla 8Tabla 3.3. Condiciones experimentales de las uniones.

TEMPERATURA DE TRABAJO (°C)	TIEMPO DE EMPAPE (minutos)	METALIZADO DE Mo (μm)
1090	0	SIN BARRERA
		1.5-2
		>2
	2.5	SIN BARRERA
		1.5-2
		>2
	5	SIN BARRERA
		1.5-2
		>2

3.4 RAMPA DE CALENTAMIENTO

Los experimentos de unión se realizaron con previa calibración del horno, dadas las condiciones de operación del Horno de Alto Vacío, se diseñaron las rampas de calentamiento mostradas en la Figura 3.8, donde se mantuvo constante la temperatura de trabajo a 1090°C, a las condiciones de operación de la empresa pero también se tomó como referencia los diagramas de equilibrio de estos sistemas [52]. La máxima velocidad promedio de enfriamiento del horno de alto vacío fue de 25°C/min y cuando se llega a los 500°C se abrieron las válvulas para introducir una atmósfera de gas Argón (Ar) de alta pureza para minimizar la interacción de los materiales con el oxígeno del aire. Todo el ciclo de enfriamiento se llevó a cabo dentro del horno.



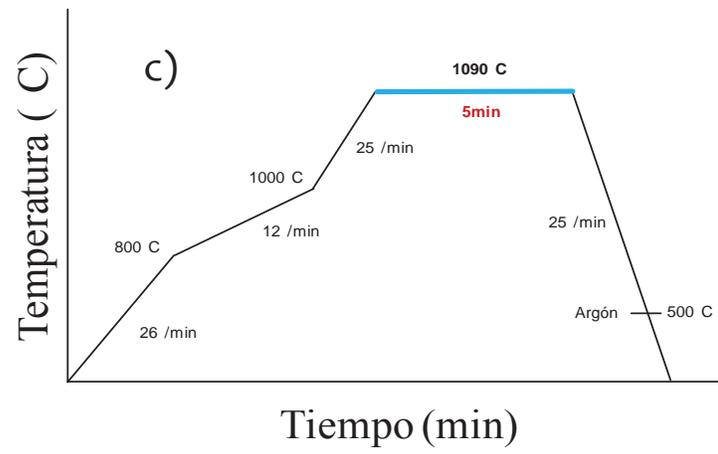


Ilustración 25Figura. 3.8. Rampas de calentamiento variando el tiempo de permanencia a la temperatura de trabajo.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el presente capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos en el trabajo de investigación. Se inicia con un análisis termodinámico del sistema Au-Nb-Ti y se continúa con los resultados, los cuales se dividen en dos etapas: la primera parte de la experimentación consistió en caracterizar muestras unidas comerciales, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, proporcionadas por la empresa Greatbatch Medical y determinar las características de la interfase. La segunda parte se enfoca en la fabricación de uniones por soldadura fuerte variando algunos parámetros de fabricación como fue el tiempo de empape, la temperatura de trabajo y el espesor de metalizado, como variables que afectan al funcionamiento de los alimentadores de cables. Esta etapa se inicia con la caracterización de los materiales utilizados en la producción de las uniones por soldadura fuerte, así como los resultados de la unión y su caracterización interfacial.

4.1 ANÁLISIS TERMODINÁMICO

Los ensambles metal/cerámico utilizados en el presente trabajo de investigación, están compuestos por una sola interfase entre la alúmina (Al_2O_3), el elemento de unión, oro (Au), y la aleación de titanio (Ti). Debe de resaltarse el hecho que se utiliza una metalización de niobio (Nb) o de molibdeno (Mo) en la superficie del cerámico con dos propósitos principales, el primero es el de crear un contacto metal-metal durante el proceso de unión y el segundo es el de tratar de introducir una barrera en la zona de unión que pueda apoyar la reducción del espesor de la interfase. Por esta razón, el análisis termodinámico se llevará a cabo en dos partes importantes entre el contacto del Au-Ti por un lado y Au-Nb o Au-Mo por el otro. Observando los diagramas de fase correspondientes, podemos ver que en el sistema Au-Ti [52], mostrado en la Figura 4.1, existen cuatro intermetálicos (Ti_3Au , TiAu , TiAu_2 y TiAu_4) que pueden estar presentes en la interfase, dependiendo de las condiciones o parámetros de unión utilizados en la parte experimental. Estas fases crecen de manera homogénea debido a la

alta velocidad de difusión de un elemento respecto al otro. La velocidad de difusión del Ti en el Au se encuentra entre 5.7×10^{-18} - $4.1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$. a la temperatura de 250-350°C [53].

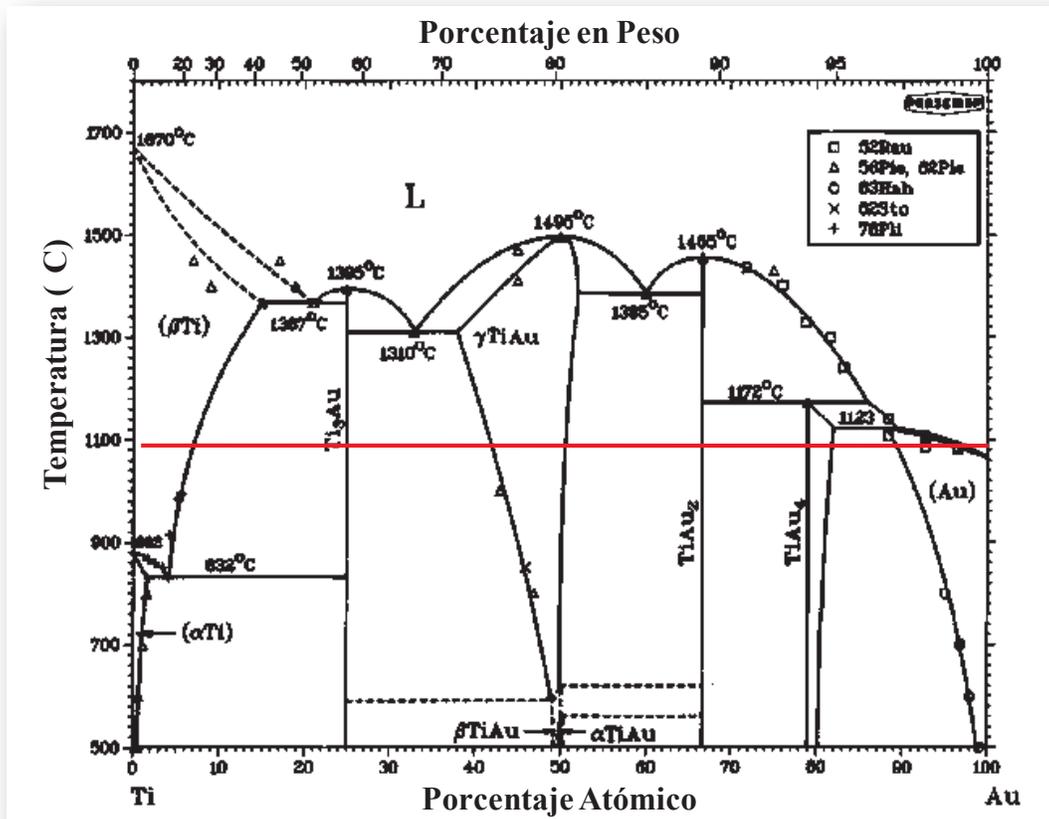


Ilustración 26 Figura 4.1. Diagrama de fases Au-Ti [52].

Para el caso del sistema Au-Nb no existen datos termodinámicos disponibles ya que todos los cálculos fueron hechos de manera experimental haciendo ciertas suposiciones y la creación de un modelo termodinámico [54]. Por otro lado, el diagrama de fase del sistema Nb-Au, mostrado en la Figura 4.2 muestra tres intermetálicos posibles (Au_2Nb , Au_2Nb_3 y AuNb_3) [55], sin embargo a las condiciones de producción de las uniones (1090°C) solo la fase AuNb_3 puede formarse durante la unión, aunque de acuerdo a los porcentajes de metalizado de Nb (1.2%) y del material de aporte de oro (98.8%) en las muestras, se puede observar que lo único que puede existir en la interfase es que el Nb esté en solución sólida en el Au fundido sin la posibilidad de crear alguno de los otros intermetálicos.

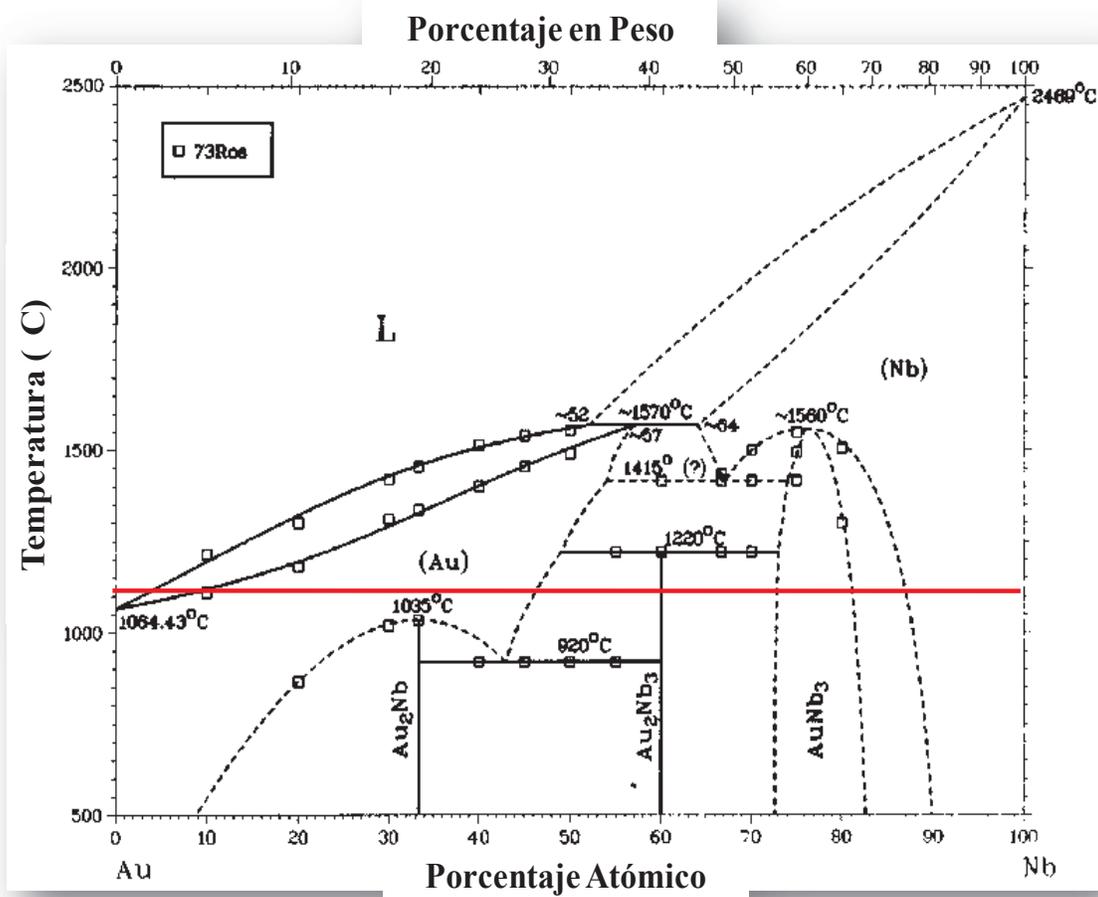


Ilustración 27 Figura 4.2. Diagrama de Fases Au-Nb [55].

En caso del sistema Nb-Ti se observa que las fases pueden existir en solución. Así, en la Tabla 4.1 se presenta un resumen de las composiciones en las que podemos encontrar las diferentes fases del sistema Au-Ti y del sistema Au-Nb, así como el tipo de estructura cristalina de cada fase.

Tabla 9 Tabla 4.1. Composición y estructura cristalina de los intermetálicos del sistema Au-Ti y Au-Nb [52, 55].

Compuesto	Rango de composición aproximada (%Au)	Estructura Cristalina
Ti ₃ Au	25	Cúbica
TiAu (α , β , γ)	38-61	Cúbica
TiAu ₂	66.7	Tetragonal
TiAu ₄	79-82	Tetragonal
Au ₂ Nb	33.3	Tetragonal
Au ₂ Nb ₃	60	Hexagonal
AuNb ₃	73-83	Cúbica

Conforme se incrementa el contenido de Au en las diferentes capas de intermetálicos, estas tienden a formarse comenzando por las de menor contenido hasta la composición de mayor contenido de Au.

Las reacciones así como la energía de formación en función de la temperatura se expresa en las reacciones 4.1 a la 4.7, así como los cálculos de la variación de la energía de formación en el rango de 900 a 1200°C se presentan en la Figura 4.3. Así, para el sistema Au-Ti las reacciones son:



Y para el sistema Au-Nb son:



En la Figura 4.3 se presentan los cálculos de la energía libre de formación para las reacciones en función de la temperatura. Se puede observar en el sistema Au-Ti, que termodinámicamente es factible que se formen todas las cuatro fases, sin embargo los compuestos TiAu y Ti₃Au son más factibles. En el caso del sistema Au-Nb la fase AuNb₃ es posible termodinámicamente, sin embargo el que se puedan observar o que estén presentes durante el proceso de unión depende de las condiciones experimentales, así como de la cantidad formada para ser detectadas durante la caracterización por rayos-X u observada por microscopía. La interfase Ti/Al₂O₃ ha sido ampliamente estudiada. Sin embargo, sigue

habiendo desacuerdos sobre el mecanismo y la secuencia de reacción de la interfase ya que diferentes arreglos experimentales afectan la termodinámica y cinética del sistema [56-63]. Sin embargo, todos coinciden con que el Ti migra hacia la interfase y reacciona con el material de aporte o metalizado, si existiera el caso.

- $Ti_3Au = -32692 + 7.566 T$ ▲ $TiAu_2 = -25330 + 2.072 T$
- ◆ $TiAu = -33424 + 5.037 T$ ■ $TiAu_4 = -31963 + 11.953 T$
- ⊕ $Au_2Nb = -13000 + 9.719 T$ ➔ $Au_2Nb_3 = -26900 + 9.81 T$
- ★ $AuNb_3 = -9830 + 7.423 T$

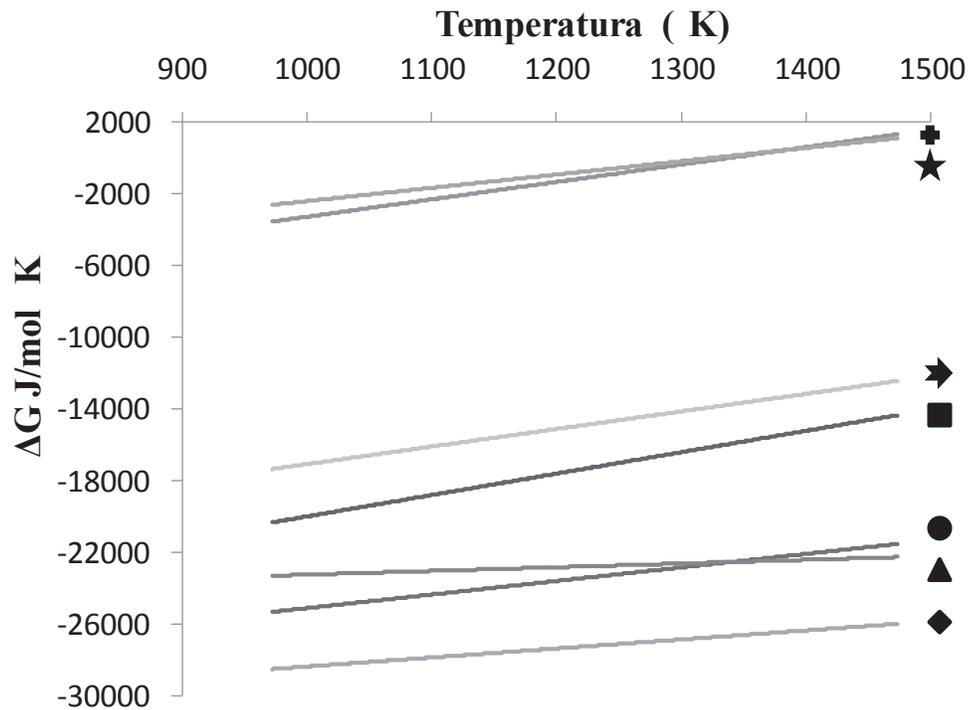


Ilustración 28 Figura 4.3. Energía libre de las reacciones que ocurren en el sistema Au-Ti y Au-Nb en función de la temperatura [52, 55].

4.2 PRIMERA ETAPA DE LA INVESTIGACIÓN

Como se mencionó anteriormente, la empresa Greatbatch Medical proporcionó algunas muestras comerciales para su análisis interfacial, ya que para ellos es de gran importancia conocer las características de la zona donde reaccionan los materiales utilizados,

específicamente entre la Al_2O_3 y la carcasa de Ti. La Figura 4.4 muestra algunas muestras de este tipo, también llamados conectores de los alambres.

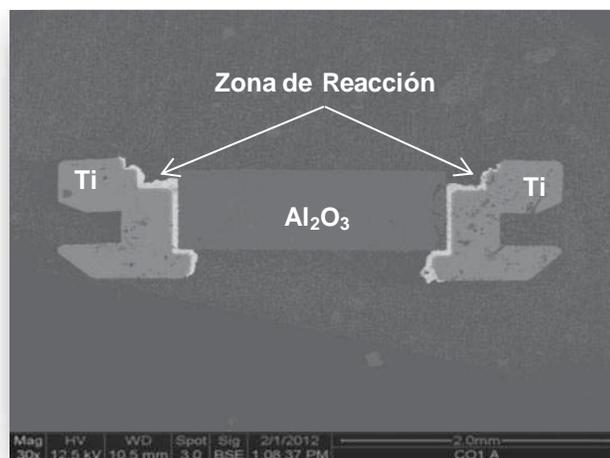


Ilustración 29 Figura 4.4. a) Esquema de las muestras $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ y b) zona de caracterización interfacial.

Es importante mencionar que en una etapa previa a la unión, las muestras de Al_2O_3 fueron metalizadas con Nb con el propósito de crear una barrera entre el cerámico y el elemento de unión. Los ensambles consistentes de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}/\text{Au}/\text{Ti}$ fueron fabricadas en una atmósfera de vacío siguiendo un ciclo de calentamiento rápido con velocidades de hasta $75^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura de unión de 1090°C , teniendo un tiempo de permanencia de 0.3 minutos. El enfriamiento se realiza en forma rápida en el horno y a los 500°C se cambia la atmósfera de

vacio por una de argón de alta pureza, siempre tratando de reducir la interacción de los materiales con el oxígeno del aire.

4.2.1 Caracterización interfacial Ti/Al₂O₃

Para realizar la caracterización interfacial se realizaron cortes transversales a los dispositivos producidos por la empresa en la parte correspondiente entre la carcasa de Ti y la cerámica de Al₂O₃, como se ilustra en la Figura 4.4. Cabe mencionar que debido a la dificultad en la preparación de las muestras y a las prioridades de la empresa no se analizaron las zonas entre la alúmina y los conectores de alambre. La Figura 4.5 muestra la sección transversal de la unión observada en estos dispositivos producidos a 1090°C empleando Au como elemento de unión y piezas de Al₂O₃ previamente metalizadas con Nb.

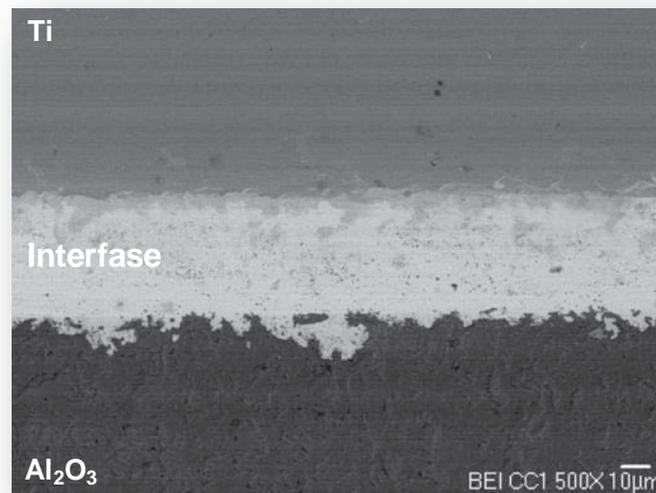


Ilustración 30 Figura 4.5. Sección transversal en muestras metalizadas con Nb-Al₂O₃/Au/Ti unidas a 1090°C.

Como podemos observar en la Figura 4.5 la unión se lleva a cabo mediante la formación de una zona de reacción en forma homogénea a lo largo de zona Al₂O₃/Ti. Se observa la presencia de algunas fases sobretodo en la línea de unión con el Ti, sin embargo no se aprecia la zona de metalización o barrera de Nb. La Figura 4.6 presenta una imagen cercana a la zona de unión así como una ampliación en la línea de unión en la parte del Ti. Como se puede observar en la Figura 4.6 existen diferentes capas onduladas a lo largo de la línea de unión con el Ti, con un espesor homogéneo, lo que muestra evidencias de la interacción del elemento de

unión Au con el Ti. Por otro lado, las capas onduladas denotan claramente una unión desarrollada en fase líquida. Se realizaron análisis químicos en las zonas denominadas como A y B denotando contenidos principalmente de Au y Ti. En base a los análisis se puede deducir que las fases mostradas en la Figura 4.6 denominadas como A y B pueden corresponder a las fases Ti_3Au y $TiAu$, respectivamente. Estas fases ya han sido reportadas por otros autores [53, 64], señalando la fase cercana al Ti como Ti_3Au seguida por la fase $TiAu$.

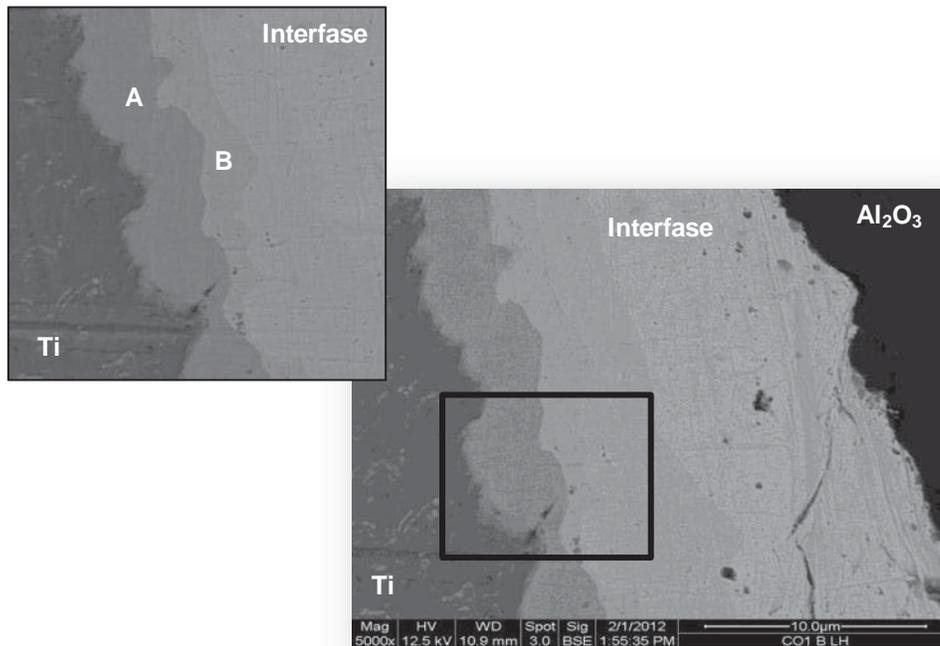


Ilustración 31 Figura 4.6. Zona interfacial de la muestra Nb-Al₂O₃/Au/Ti, unida a 1090°C.

Con el propósito de encontrar evidencia de estas fases entre el Ti y el Au, (Ti_3Au y $TiAu$) se realizaron análisis de rayos X en la sección transversal de las muestras unidas. La Figura 4.7 presenta los difractogramas de las muestras.

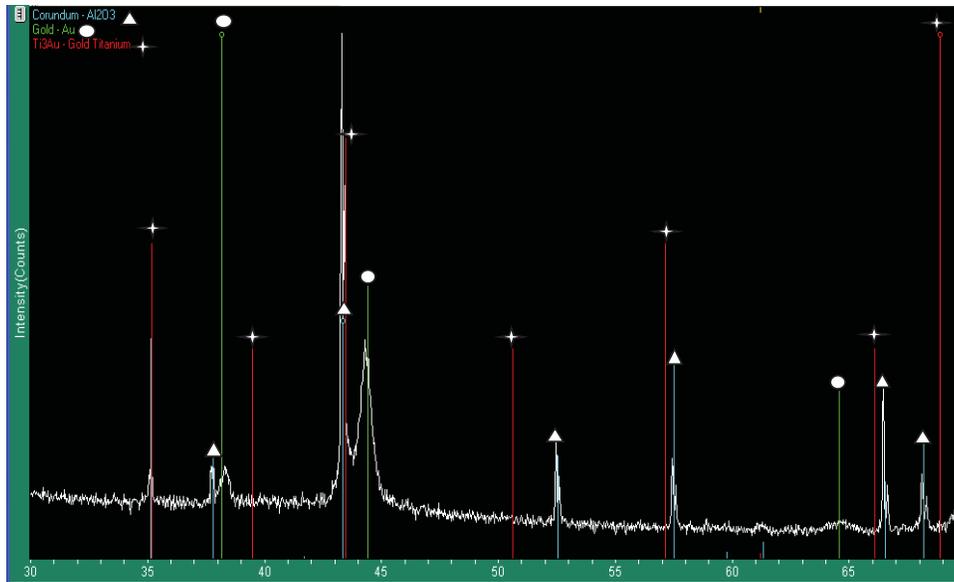


Ilustración 32 Figura 4.7. Difractograma de rayos X sobre la interfase de un alimentador.

Como podemos observar en los resultados mostrados en la Figura 4.7 el difractograma nos muestra los picos característicos de los materiales base, sin embargo no se encontraron picos correspondientes a la fase Ti_3Au y $TiAu$. Esto puede ser debido a que el contenido no es lo suficiente para ser detectado por el equipo ya que se necesita un mínimo del 3% del material a analizar y además se necesitarían cambiar las condiciones de operación del difractómetro con tiempos más largos del haz incidente sobre la superficie analizada.

4.2.2 Efecto del metalizado de Nb

Como ya se mencionó anteriormente, las muestras de alúmina fueron metalizadas con Nb y éste ayuda a promover el contacto entre dos superficies a unir, en este caso por el método de soldadura fuerte, y debe tener propiedades físicas y químicas casi idénticas para que la unión sea exitosa, ya que el contacto cerámico/metal se vuelve en un contacto metal/metal durante la unión. Por otro lado, los dispositivos fueron metalizados con Nb con el propósito de crear una barrera entre el Ti y la Al_2O_3 que reduzca el espesor de la interfase de unión o zona de interacción. Sin embargo, cuando analizamos la zona de interacción de las muestras no observamos la zona del Nb, por lo cual se procedió a realizar una análisis en línea a través de la interfase. La Figura 4.8 muestra la zona analizada iniciando en la parte de Al_2O_3 , pasando a través de la interfase y terminando en la parte de la carcasa de Ti.

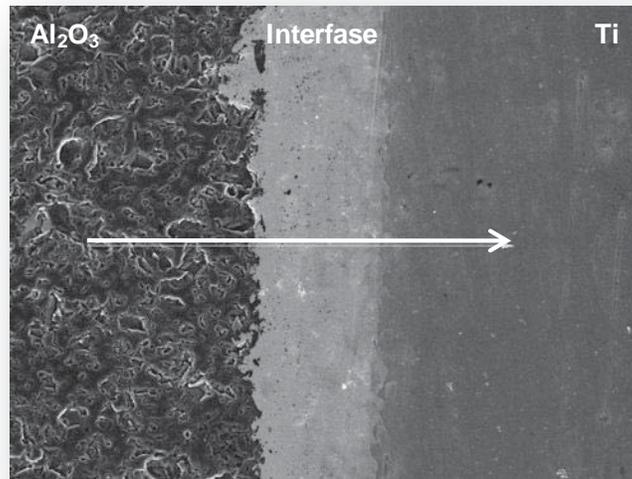


Ilustración 33 Figura 4.8. Sección transversal en muestras metalizadas con Nb-Al₂O₃/Au/Ti unidas a 1090°C.

Los resultados correspondientes a los perfiles de composición de los componentes principales del sistema, Au, Nb, Ti, Al y O, se presentan en la Figura 4.9.

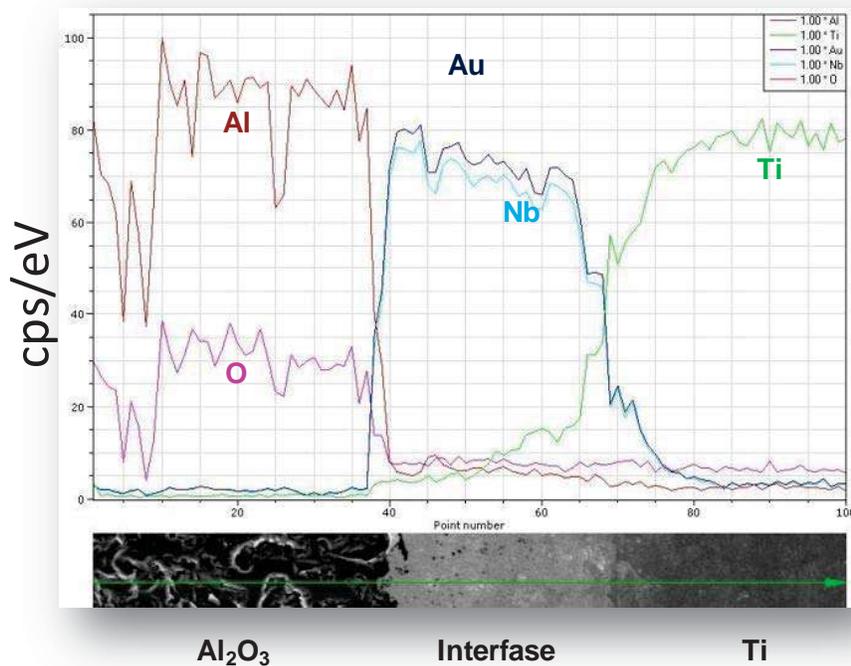


Ilustración 34 Figura 4.9. Perfil de composición a través de la interfase mostrada en la Figura 4.8 para muestras metalizadas con Nb-Al₂O₃/Au/Ti unidas a 1090°C.

Como se observa en la Figura 4.9, en el caso de la curva del perfil de composición tanto del Al como del O, estos se concentran principalmente en la zona de la Al_2O_3 , con una variación no muy clara en la región cercana a la unión con el metal. El perfil del Au se observa en la región de la zona de la interfase teniendo una ligera concentración mayor en la zona cercana al cerámico y disminuyendo en forma ligera en dirección del Ti, coincidiendo con la disminución del perfil de la curva del Ti siendo ésta mayor en la zona derecha correspondiente al metal. Esta combinación de Au y Ti, se encuentra en las zonas de Ti_3Au y $TiAu$ observadas anteriormente. El perfil del Nb resulta interesante ya que se esperaba encontrar una concentración en la zona cercana a la zona de unión con la Al_2O_3 , sin embargo éste se encuentra en solución en forma homogénea en toda la zona de la interfase de unión, incluso casi al mismo nivel de distribución que el Au.

De igual forma y con el propósito de corroborar la distribución cualitativa de los componentes de la unión, se realizó un mapeo elemental en la sección transversal del dispositivo unido a $1090^\circ C$ con metalizado de Nb. Los resultados son mostrados en la Figura 4.10 donde encontramos la parte metálica de Ti en la zona superior, pasando por la interfase a la zona de la Al_2O_3 en la parte inferior de la imagen.

Se observa en la Figura 4.10 que la distribución del Ti muestra una difusión de éste a la interfase principalmente en la zona cercana a la unión. El caso de la distribución del Au, hay un cambio en la concentración en la zona cercana a la zona de unión con el Ti, correspondientes a las fases Ti_3Au y $TiAu$. En el caso del Nb es interesante ver la homogeneidad que se presenta en la distribución de éste, resaltando una leve distribución en las zonas de concentración del Au y Ti correspondiente a las fases Ti_3Au y $TiAu$.

Realizando un análisis de los resultados encontrados en forma general, existen algunos trabajos de investigación en relación a la difusión en el sistema Au-Nb [65]. Los trabajos son realizados en películas delgadas de Nb (50 nm) y de Au (50-200 nm) recalentados a $400^\circ C$ donde encontraron la formación del intermetálico Au_2Nb_3 por microscopía electrónica de transmisión.

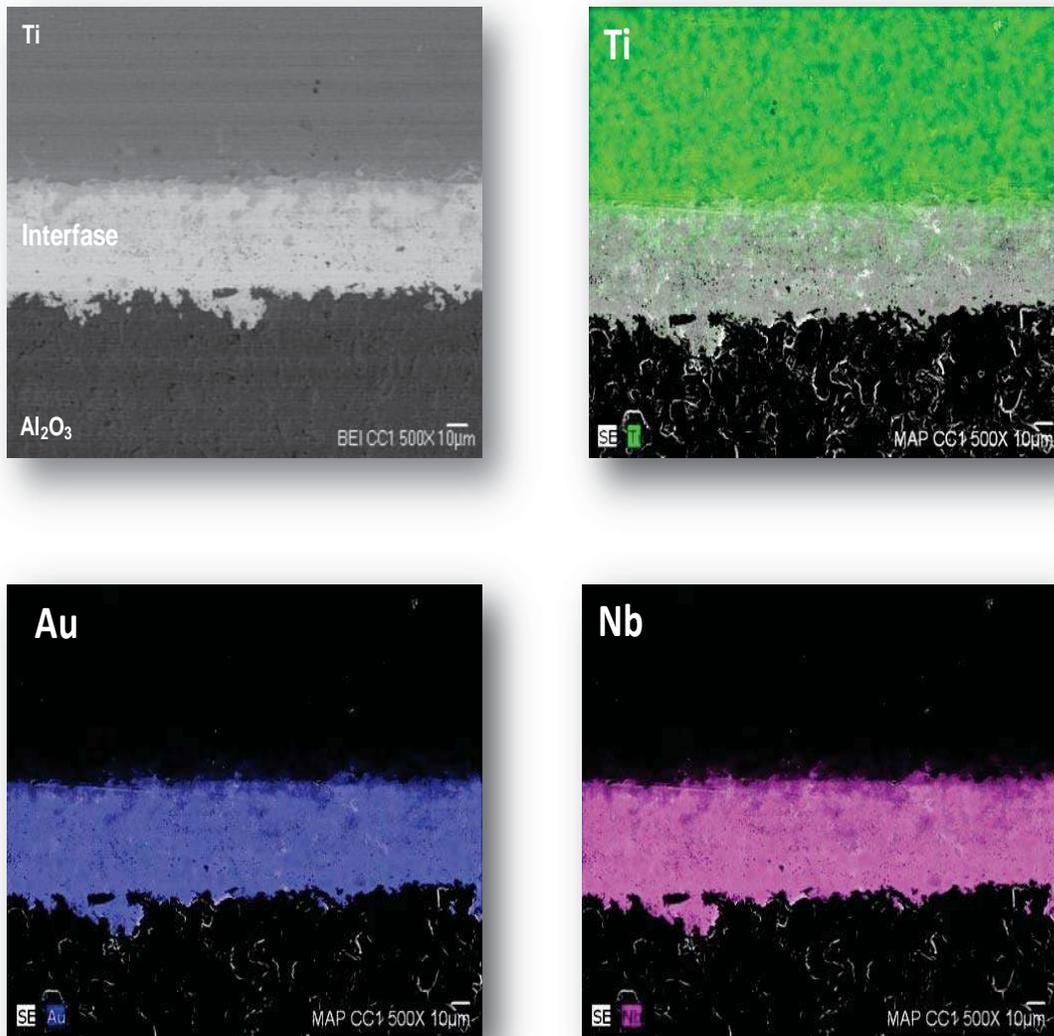


Ilustración 35 Figura 4.10. Distribución atómica de los componentes Ti, Au y Nb de la sección transversal de un dispositivo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ti}$ metalizado con Nb unido a 1090°C .

Sin embargo en éste trabajo se realiza a 1090°C y no sabemos con certeza el espesor de la zona de metalización del Nb. Por otro lado, el uso de Ti en aplicaciones prácticas se usa en capas delgadas para dispositivos electrónicos y electromecánicos, principalmente como capa de adhesión entre materiales aislantes y conductores en aplicaciones de contactos eléctricos o como transmisores de señales [66-72].

El proceso de difusión del sistema Au-Ti promueve la formación de intermetálicos en los límites de grano [73]; sin embargo, cuando existe una alta difusión en los bordes de grano puede ocurrir difusión volumétrica en el sistema [74]. Un estudio por microscopía electrónica de transmisión (MET) de películas delgadas de Au-Ti recocidas a una temperatura menor a los 400°C, experimentan difusión en los límites de grano; y de acuerdo a trabajos anteriores, forman las fases intermetálicas Ti_3Au , $TiAu$, $TiAu_2$ y $TiAu_4$ [52-53, 75-76].

4.3 SEGUNDA ETAPA DE LA INVESTIGACIÓN

La segunda etapa de la investigación se enfocó en la producción de dispositivos o interconectores metal/cerámico. Estos dispositivos tienen un diseño especial el cual no es fácil de acoplar ya que requiere de formas y partes especiales. El capítulo se inicia con la caracterización de las piezas con el fin de conocer detalles que pueden afectar el proceso de unión. Los parámetros empleados en la producción de los dispositivos fueron: la temperatura de unión, la cual se mantuvo en 1090°C, el tiempo de empape o tiempo de unión, el cual se varió entre 0, 2.5 y 5 minutos, así como la barrera o metalizado de la pieza de alúmina la cual se utilizó de Mo, con variaciones en el espesor entre 0, 1.5 a 2 μm , denominado como metalizado estándar y 4 μm o doble metalizado.

4.3.1 Caracterización de los materiales de inicio

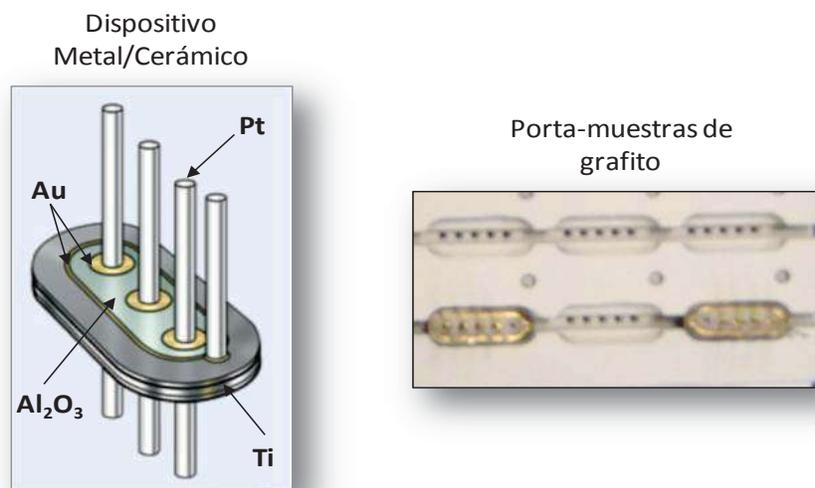


Ilustración 36 Figura 4.11 Esquema del ensamble fabricado [51] y porta-muestras de grafito cubierto con BN.

La Figura 4.11 presenta un esquema del acoplamiento de los dispositivos a producir, así como el porta-muestras de grafito cubierto con nitruro de boro (BN) empleado en el acomodo de los materiales.

El BN en el porta-muestras de grafito se utiliza con el fin de evitar la contaminación entre las piezas a unir en el dispositivo. Los alambres que se emplean son de platino (Pt). La Figura 4.11 muestra una imagen de uno de los alambres visto en el microscopio electrónico de barrido.

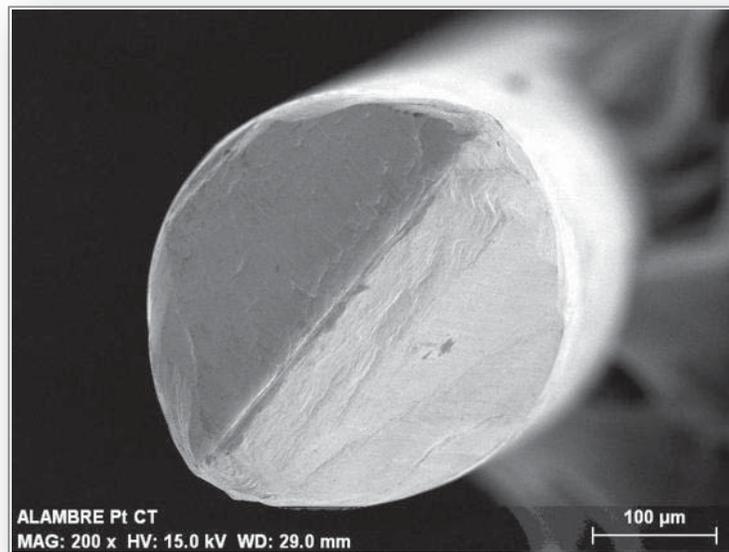


Ilustración 37 Figura 4.11 Fotomicrografía tomada a 200x de un alambre de Pt usado en los ensambles.

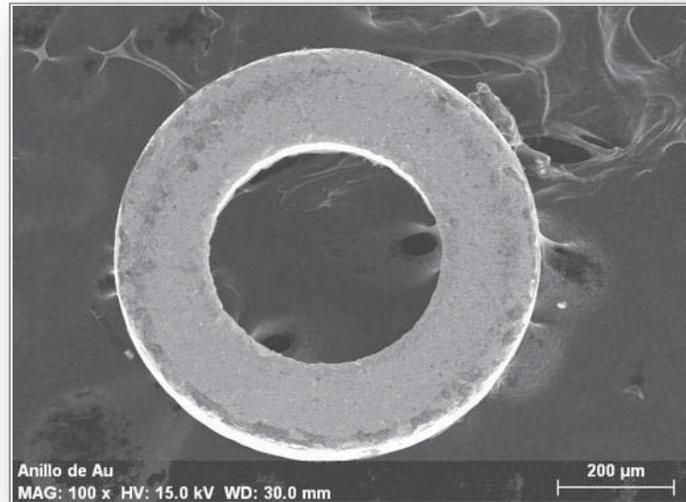
Como se puede observar en la Figura 4.11 el diámetro de los alambres es de aproximadamente 360 μm de diámetro y estos sobresalen de la parte inferior y superior del alimentador de acuerdo a la Figura 4.10. La composición del alambre se corroboró con un análisis químico realizado mediante la técnica de EDS.

4.3.2 Elemento de unión de Au

Como material de aporte o elemento de unión entre los materiales cerámico y metal, se utilizaron dos tipos de anillos de oro, Au. Uno de forma circular entre el alambre de Pt y la pieza cerámica de Al_2O_3 metalizada y otro que tiene la forma de la carcasa de titanio colocado entre ésta y la pieza cerámica de Al_2O_3 metalizada, como se muestra en la Figura 4.10. La Figura 4.12a y 4.12 b presenta una imagen de los dos tipos de anillos de oro empleados como

elementos de unión. Como se observa en la Figura 4.12a el anillo que se coloca en cada uno de los alambres de Pt tiene un ancho de 180 μm , un espesor de 180 μm y un orificio de 380 μm . Obsérvese que el diámetro del orificio es de aproximadamente 20 μm mayor al diámetro del alambre de Pt, lo que significa que existe una apertura aproximada de 10 μm alrededor del alambre.

a) Anillo de Au



b) Carcasa de Au

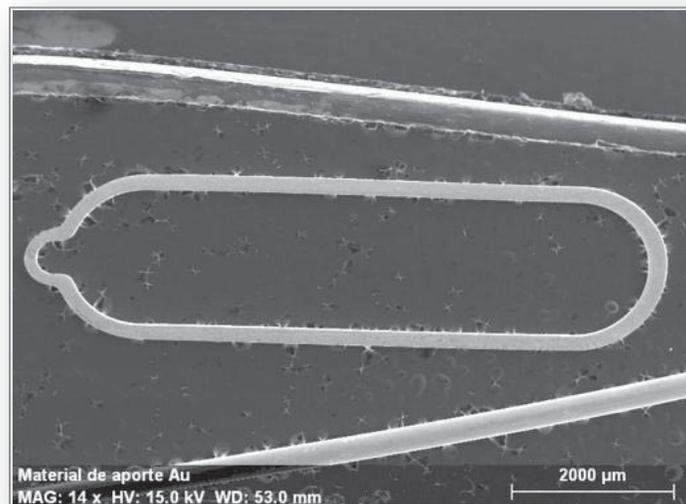


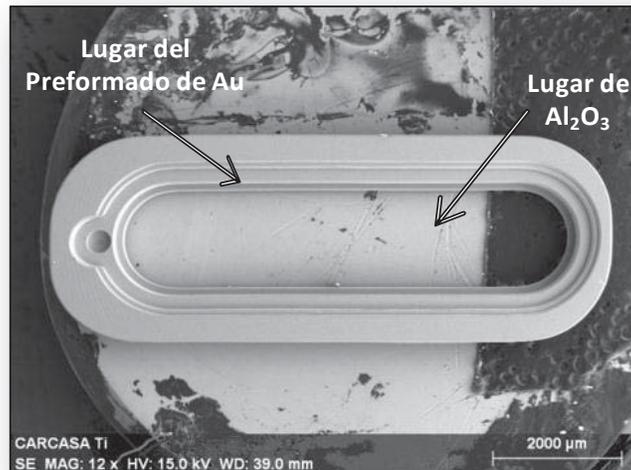
Ilustración 38 Figura 4.12 Fotomicrografía de a) rondana de Au utilizada como material de aporte entre el alambre de Pt/ Al_2O_3 y b) carcasa de Ti empleada entre Ti/ Al_2O_3 .

En la Figura 4.12b se observa la forma del material de aporte empleado en la unión de la carcasa de Ti con la pieza de Al_2O_3 metalizada. La unión en esta parte debe de ser buena ya que este funciona como sello hermético entre los materiales unidos y se coloca en el diseño que se tiene en la carcasa.

4.3.3 Carcasa de Ti

La pieza de titanio del dispositivo es referido como carcasa de Ti, la cual inicialmente se procede con la limpieza de la carcasa de aleación de Ti para llevarla al microscopio electrónico de barrido y realizar un análisis químico por EDS con el fin de saber la composición química del material utilizado.

a)



b)

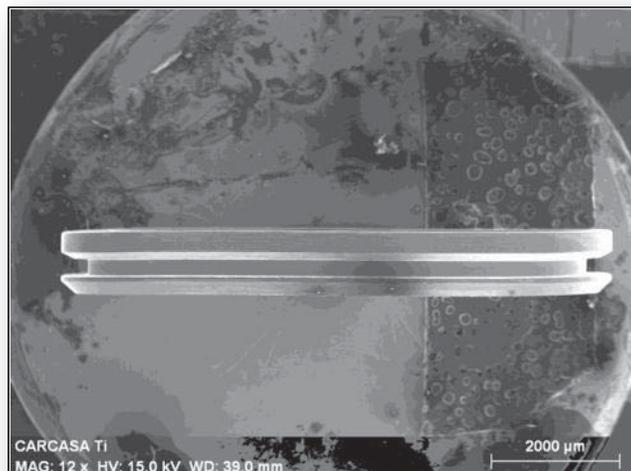


Ilustración 39 Figura 4.13 Fotomicrografía de la a) vista superior y b) lateral de la carcasa de Ti.

La Figura 4.13 muestra el diseño de la carcasa, asimismo se observa en la parte central que tiene diferentes niveles en donde va colocada la pieza de Al_2O_3 y junto a esta el preformado de oro el cual debe encajar perfectamente en la holgura de la cerámica y la carcasa. La parte lateral de la carcasa tiene un canal en la parte central y es parte del diseño específico del alimentador de cables.

4.3.4 Pieza de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

La preforma de alúmina empleada en los alimentadores de cables tiene un diseño ovalado con cinco orificios, como se muestra en la Figura 4.14, donde van colocados los alambres de Pt con un espacio de mayor diámetro donde el anillo de Au se fundirá para que los cables queden unidos a la cerámica.

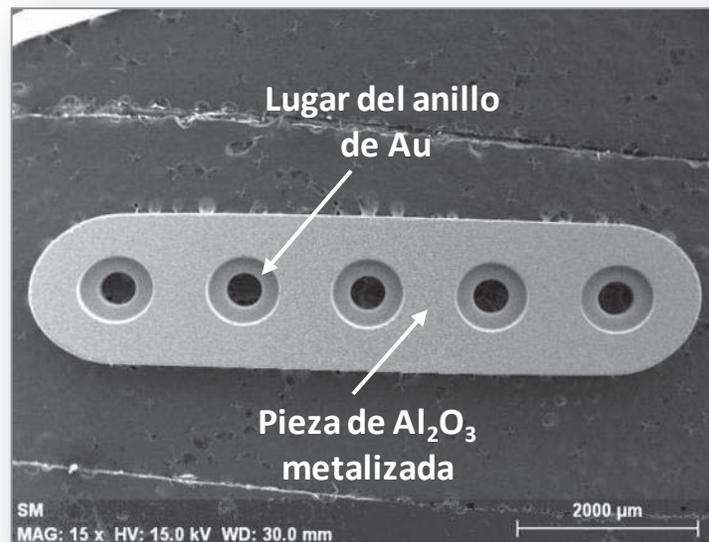


Ilustración 40 Figura 4.14 Fotomicrografía de la pieza cerámica de Al_2O_3 metalizada, 15x.

En la pieza de alúmina previa a ser metalizada, se realizó un acercamiento para observar con más claridad cómo están formadas las cavidades en la cerámica y se alcanza a observar algunas imperfecciones en el límite de la superficie con la cavidad, similar a un desprendimiento de material tal vez provocado por una mala compactación durante su fabricación. La Figura 4.15 presenta una vista cercana de una de las cavidades de la Figura 4.14.

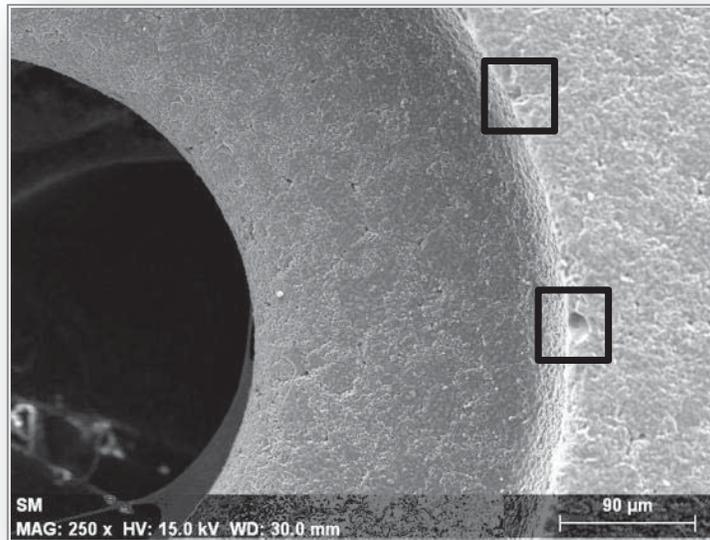


Ilustración 41 Figura 4.15 Vista superior de la cavidad donde se funde el anillo de Au.

Es importante para los materiales cerámicos sinterizados el tamaño promedio del grano, la distribución del tamaño del grano y el nivel y tipo de porosidad [77]. Como se menciona en la literatura los cerámicos con tamaño de grano pequeño son más resistentes que los que tienen un tamaño de grano grande y la presencia de poros es perjudicial para las propiedades mecánicas en los cerámicos. La Figura 4.16 muestra la morfología de la superficie de la pieza de alúmina.

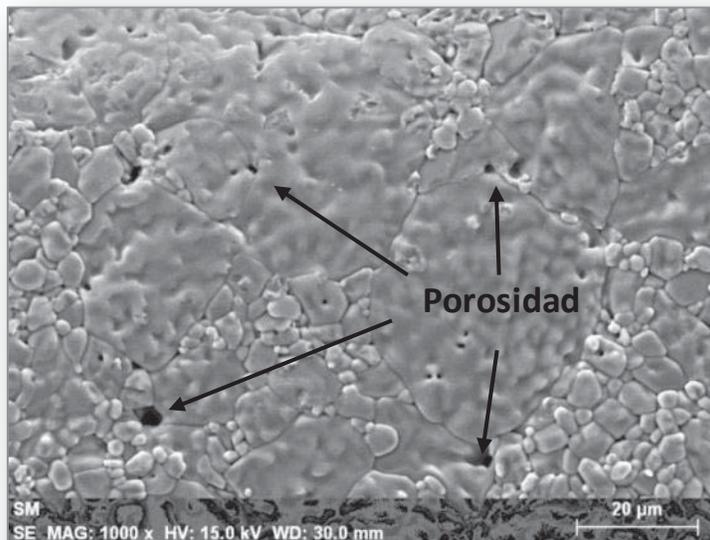


Ilustración 42 Figura 4.16 Morfología de la superficie de la Al₂O₃ metalizada, se observa porosidad y tamaño de grano no homogéneo, 1000x.

Como se aprecia en la Figura 4.16, la pieza de alúmina presenta una morfología asimétrica con una variación en el tamaño de grano en forma significativa a lo largo del volumen de la pieza. Se pueden observar porosidades residuales en la pieza cerámica de Al_2O_3 , lo que nos sugiere que la sinterización no es lo suficientemente efectiva para crear un material con alta densificación. Sin embargo, este aspecto puede ser benéfico durante el proceso de metalización ya que el metalizado puede penetrar y tener un mejor agarre o acoplamiento.

4.3.5 Metalización de Mo

El metalizado de las piezas de Al_2O_3 se realizó en la empresa Greatbatch Medical empleando un metalizado de Mo, el cual se realizó por depositación química o por plasma. Así, el metalizado de Mo se realizó sobre las piezas cerámicas de Al_2O_3 en dos diferentes espesores, uno denominado estándar y otro de doble metalizado, con el fin de estudiar el efecto del espesor de éste elemento en la unión. Una vez realizado el depósito del Mo, a las piezas se les realizó un corte transversal a través de la parte media de una de las cavidades para caracterizar el espesor del metalizado, así como las áreas donde éste se encontraba en mayor concentración o distribuido homogéneamente.

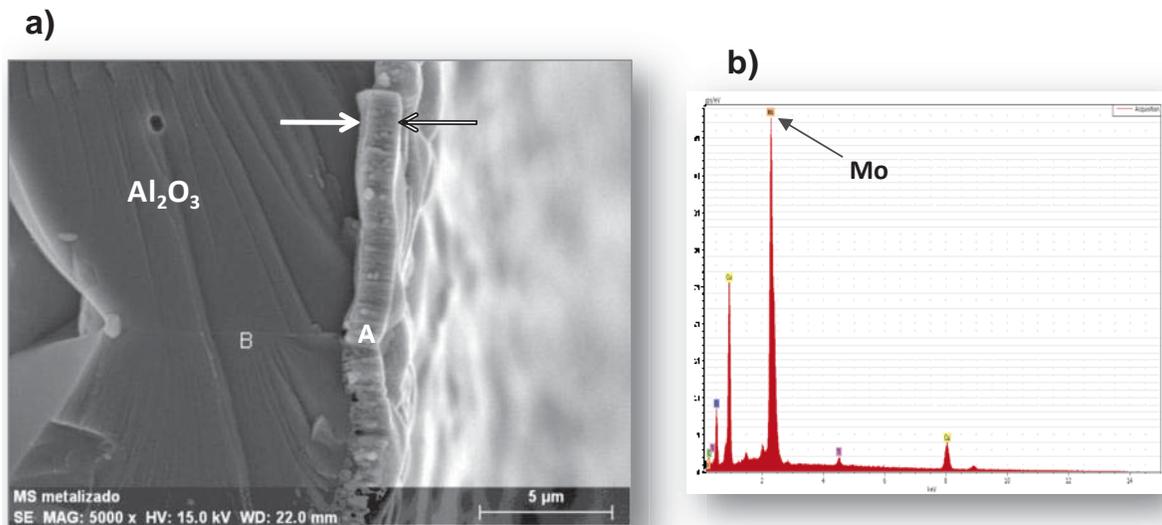


Ilustración 43 Figura 4.17 Fotomicrografía del a) Corte transversal de la cerámica de Al_2O_3 , el punto A muestra el espesor de metalizado estándar de Mo y b) espectro de Mo obtenido por EDS del punto A.

Como se puede observar en la Figura 4.17 el primer espesor metalizado tiene un tamaño entre 1.5-2 μm a lo largo de toda la superficie, así como en las cavidades de la cerámica. Se analizó

la cavidad en diferentes puntos al azar para un análisis puntual del metalizado en las superficies ya que al estar el orificio de forma vertical se podría pensar que el metalizado no crea una capa en forma continua. La Figura 4.18 muestran la morfología de las paredes de la cavidad, observándose una capa homogénea de metalizado de Mo tanto en la paredes externas internas y superficiales de la cavidad, mostrándonos un metalizado homogéneo en toda la pieza de Al_2O_3 .

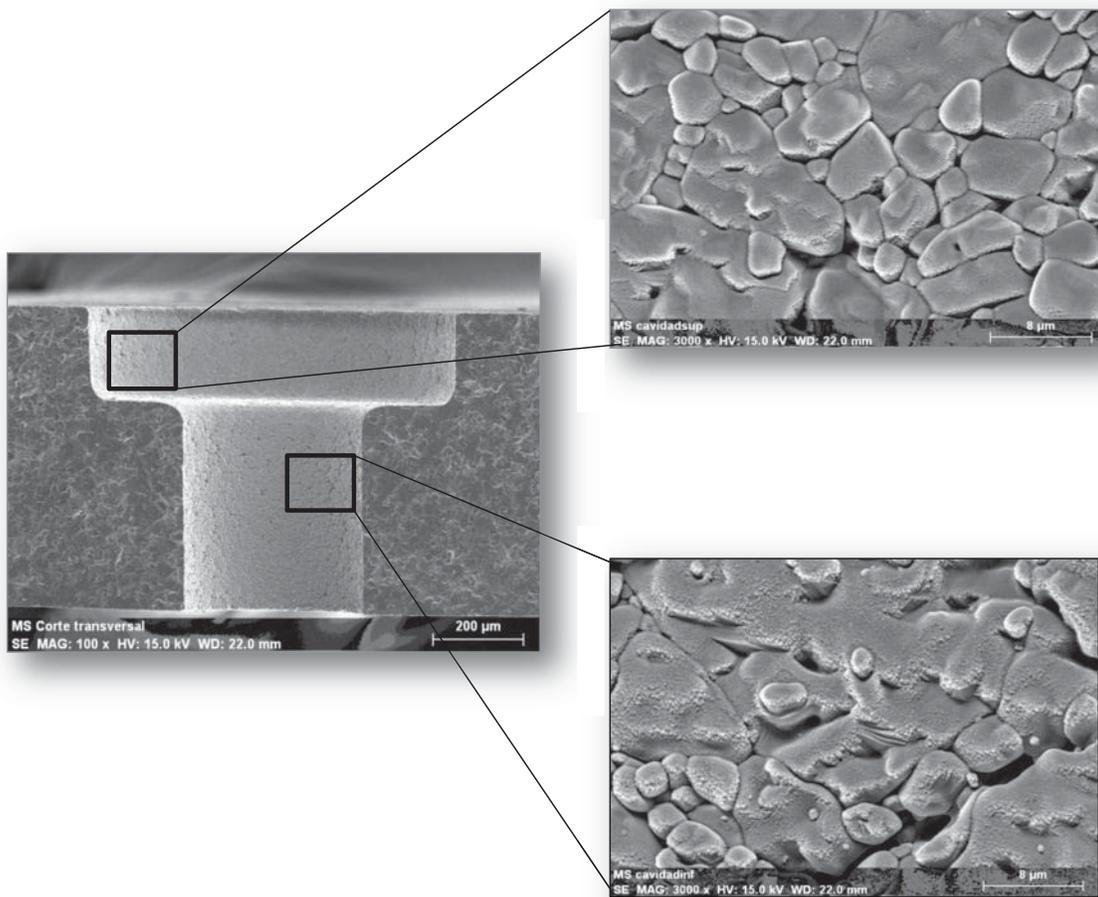


Ilustración 44 Figura 4.18 Fotomicrografía del corte transversal de la cerámica de Al_2O_3 y la morfología del metalizado estándar de Mo dentro de la cavidad.

Por otro lado y de igual forma, la Figura 4.19 presenta una muestra metalizada con Mo dos veces, referida como doble metalizado, sobre las superficies de la pieza de Al_2O_3 . Como podemos observar, el espesor del metalizado se encuentra en el rango de 3-4µm

aproximadamente. Similarmente, se realizó un análisis químico puntual en el punto A para corroborar que no existe algún otro elemento más que el Mo depositado sobre la cerámica.

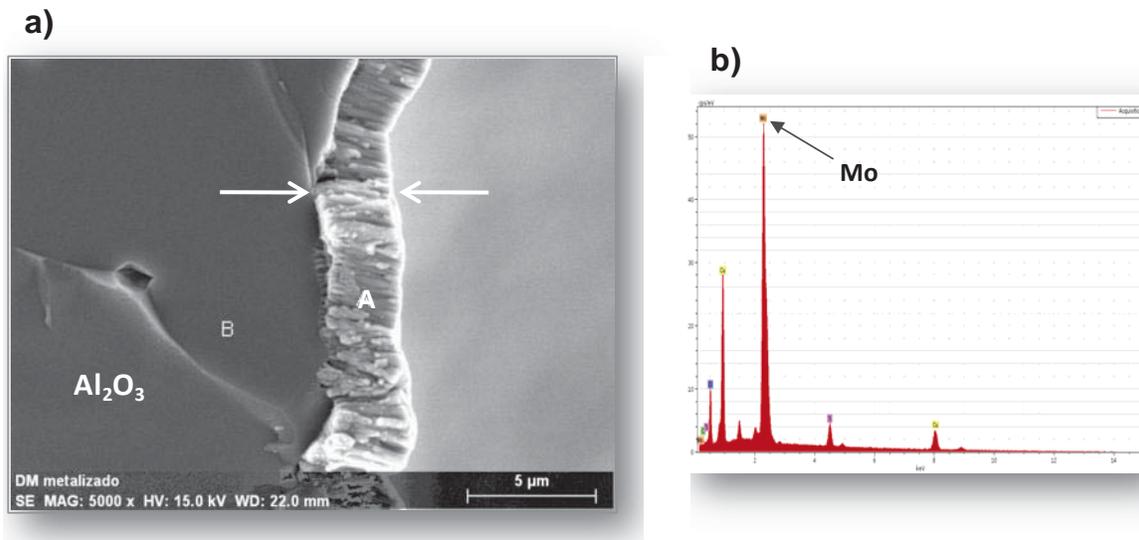


Ilustración 45 Figura 4.19 Fotomicrografía del a) corte transversal de la cerámica de Al_2O_3 , el punto A muestra el espesor de metalizado doble de Mo y b) espectro de Mo obtenido por EDS del punto A.

Realizando un corte transversal en una de las cavidades de la pieza de Al_2O_3 se realizaron análisis más a detalle en algunas zonas dentro de una de las cavidades para observar la morfología de la capa de metalizado. La Figura 4.20 presenta la morfología del doble metalizado de Mo aplicado en las superficies de la pieza de Al_2O_3 , observándose algunos poros y grietas en la superficie del metalizado.

Por otro lado, se realizaron análisis de distribución atómica o mapeo de Mo en la superficie de las cavidades. Los mapeos nos ayudan a corroborar la distribución del Mo dentro de las cavidades de la cerámica, sin embargo, recordemos que es una cavidad y la imagen no sale completa debido a la inclinación con el haz de electrones con la geometría de medio círculo. El resultado del mapeo o distribución del Mo se presenta en la Figura 4.21. Podemos decir entonces, que en general el metalizado, estándar y de doble espesor, se encuentra uniformemente distribuido en toda la superficie de la muestra de alúmina, tanto, en las caras exteriores como en las cavidades.

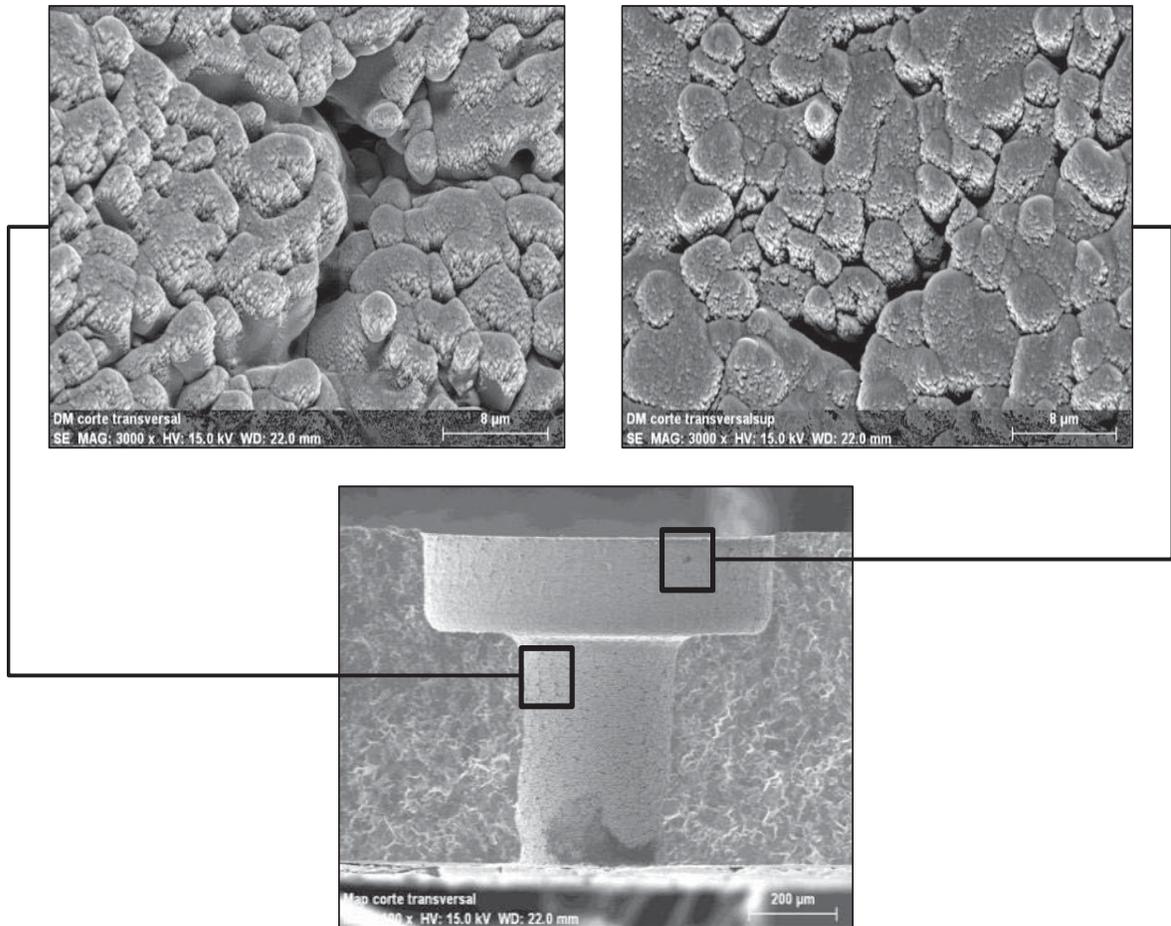


Ilustración 46 Figura 4.20 Fotomicrografía del corte transversal de la cerámica de Al_2O_3 y la morfología del metalizado doble de Mo dentro de la cavidad.

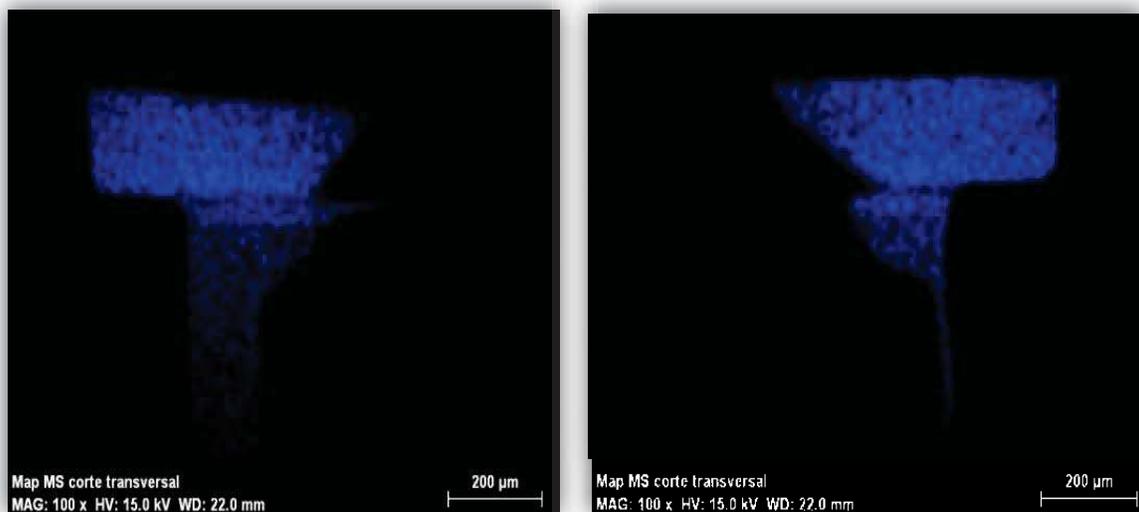


Ilustración 47 Figura 4.21 Mapeo del metalizado con Mo en la cavidad.

Las porosidades o grietas en la superficie del metalizado pueden ser no tan perjudicial si se considera que durante la unión tenemos un elemento en fase líquida, Au, y su función entre otras, es el incrementar un área de contacto con los componentes metálicos y este puede penetrar el metalizado promoviendo la interacción entre los materiales.

4.4 RESULTADOS DE UNIÓN Al_2O_3/Ti

Una vez caracterizadas las piezas de los materiales componentes del dispositivo, se procedió a realizar la unión de las piezas. Los resultados experimentales de la unión de $Al_2O_3/Au/Ti$ empleando un metalizado de Mo en las piezas de alúmina se presentan en la Tabla 4.2 en función de los parámetros experimentales empleados. Cabe mencionar que para estos experimentos de unión se realizó un enfriamiento lento con el propósito de reducir el efecto de los esfuerzos térmicos dentro de la interfase de unión.

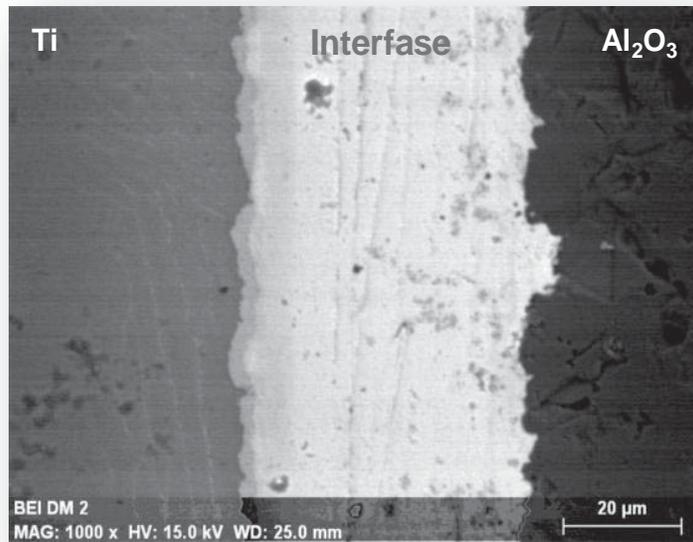
Tabla 10 Tabla 4.2 Resultados de unión de los dispositivos Mo- $Al_2O_3/Au/Ti$.

Temperatura de Unión	Tiempo de Unión (minutos)	Metalizado Mo (μm)	(\checkmark) Unida (X) No-unida
1090°C	0	Sin-barrera	X
		1.5-2	\checkmark
		3-4	\checkmark
	2.5	Sin-barrera	X
		1.5-2	\checkmark
		3-4	\checkmark
	5	Sin-barrera	X
		1.5-2	\checkmark
		3-4	\checkmark

Como se observa en la Tabla 4.2 las muestras tratadas sin barrera o sin metalizado de Mo, es decir la muestras de Al_2O_3 directa con Au y Ti, no fue posible lograr la unión a los diferentes tiempos tratados a 1090°C. En todos los casos las muestras se separan de la parte de la alúmina al desmontar las piezas. La falla en la unión se atribuye más a no utilizar metalizado y a la dificultad de interacción entre el cerámico y el Au debido a la estabilidad termodinámica de la Al_2O_3 que al tiempo corto empleado. Sin embargo, podríamos pensar que al incrementar

el tiempo fuera posible unir los ensambles, sin embargo en la unión de estos dispositivos se requiere usar tiempos cortos por varias razones, la primera es de carácter económico y la segunda en cuestión del espesor de la interfase ya que al incrementa el tiempo esta se incrementa en gran medida al usar un proceso en fase líquida.

a)



b)

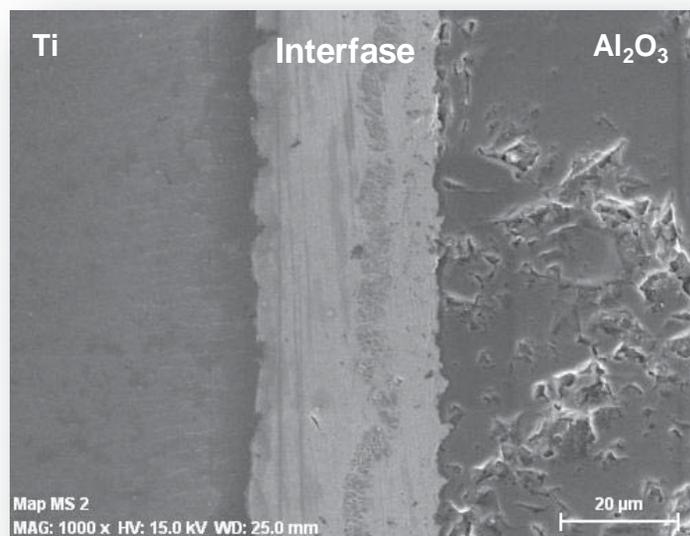


Ilustración 48 Figura 4.22 Sección transversal de la unión Mo-Al₂O₃/Au/Ti del dispositivo unido a 1090°C. a) Doble Metalizado, b) Metalizado Estándar.

Por otro lado, al usar un tiempo de enfriamiento lento provoca que el proceso tome más tiempo y con esto el efecto del tiempo al cambiarlo de 0, 2.5 y 5 minutos fue difícil de observar y en todos los casos aparentemente, los resultados son similares. La Figura 4.22a y 4.22b presentan la sección transversal de las muestras unidas a 1090°C por 5 minutos empleando metalizado estándar y doble metalizado, respectivamente. Como podemos observar, las zonas de interacción son muy similares dificultando distinguir el efecto real del tiempo de unión, esto se debe a diversos problemas durante el proceso que se discutirán posteriormente.

4.4.1 Efecto del metalizado de Mo

Con el propósito de estudiar el efecto de la capa de Mo depositada en la superficie de las piezas de Al_2O_3 se emplearon dos tipos de metalizado, el estándar de entre 1.5-2 μm y el de doble metalizado de entre 3-4 μm de espesor, respectivamente. Los resultados mostraron una unión uniforme tanto en el lado de la pieza cerámica Al_2O_3 como de la carcasa de metal Ti. La Figura 4.23 muestra una sección transversal del dispositivo unido a 1090°C empleando un metalizado de Mo estándar (1.5-2 μm de espesor) por 2.5 minutos.

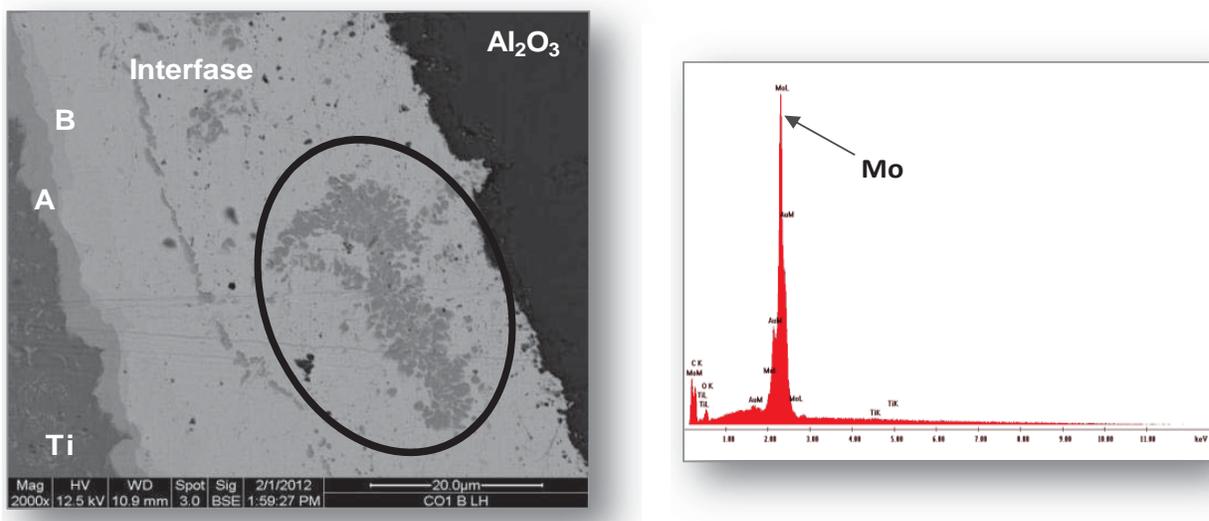


Ilustración 49 Figura 4.23 Imagen de la a) sección transversal del dispositivo unido a 1090°C por 2.5 minutos, empleando un metalizado estándar de Mo y b) análisis puntual de la zona marcada en la imagen, que confirma la acumulación de Mo.

Como se observa en la Figura 4.23 la unión es homogénea y no se observan huecos o áreas sin unir. En la línea de unión con el Ti se pueden distinguir en forma similar a los dispositivos caracterizados en la primera etapa del trabajo, las fases denominadas A y B que corresponden a las fases Ti_3Au y $TiAu$, respectivamente. En la Figura 4.23 se observa también en forma clara la segregación de una fase gris en la zona de reacción, donde los análisis químicos confirman a esta fase como el Mo. Continuando de igual forma, en la Figura 4.24 se presenta una imagen de la sección transversal de una muestra unida a $1090^{\circ}C$ por 5 minutos, pero empleando una doble metalización de Mo ($3-4 \mu m$ de espesor). Como se observa en esta Figura 4.24 la segregación del Mo se incrementa en contenido formando una pequeña línea continua en ciertas zonas, confirmando la segregación del metal.

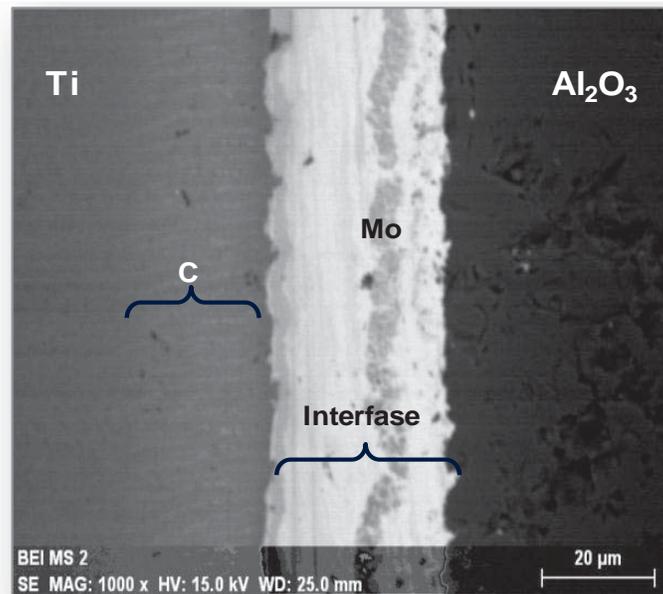


Ilustración 50 Figura 4.24 Imagen de la sección transversal del dispositivo unido a $1090^{\circ}C$ por 5 minutos, empleando un doble metalizado de Mo.

Es interesante observar en la Figura 4.24 una zona denominada C donde pudiera ser una capa de difusión de Au en el Ti. Con el propósito de clarificar esta parte se realizó un análisis de distribución atómica o mapeo de los principales componentes del dispositivo. La Figura 4.25 muestra los resultados del mapeo para el Au, Ti, Mo, O y Al para la muestra unida a $1090^{\circ}C$ por 2.5 minutos empleando doble metalizado de Mo, donde en la parte izquierda se encuentra la carcasa de Ti y en la derecha la parte cerámica de Al_2O_3 . Como podemos observar en el mapeo tanto del Au como del Ti de la Figura 4.25, co-existe la combinación de estos

componentes en la zona denominada C en la Figura 4.24, lo cual nos indica la difusión de Au dentro de la carcasa de Ti. En el mapeo correspondiente al Mo se observa claramente la línea de concentración de este en la zona de la interfase, además de existir en menor contenido en la zona interfacial. En el caso del mapeo del Al y el O, estos se concentran en la parte derecha que corresponde al cerámico Al_2O_3 .

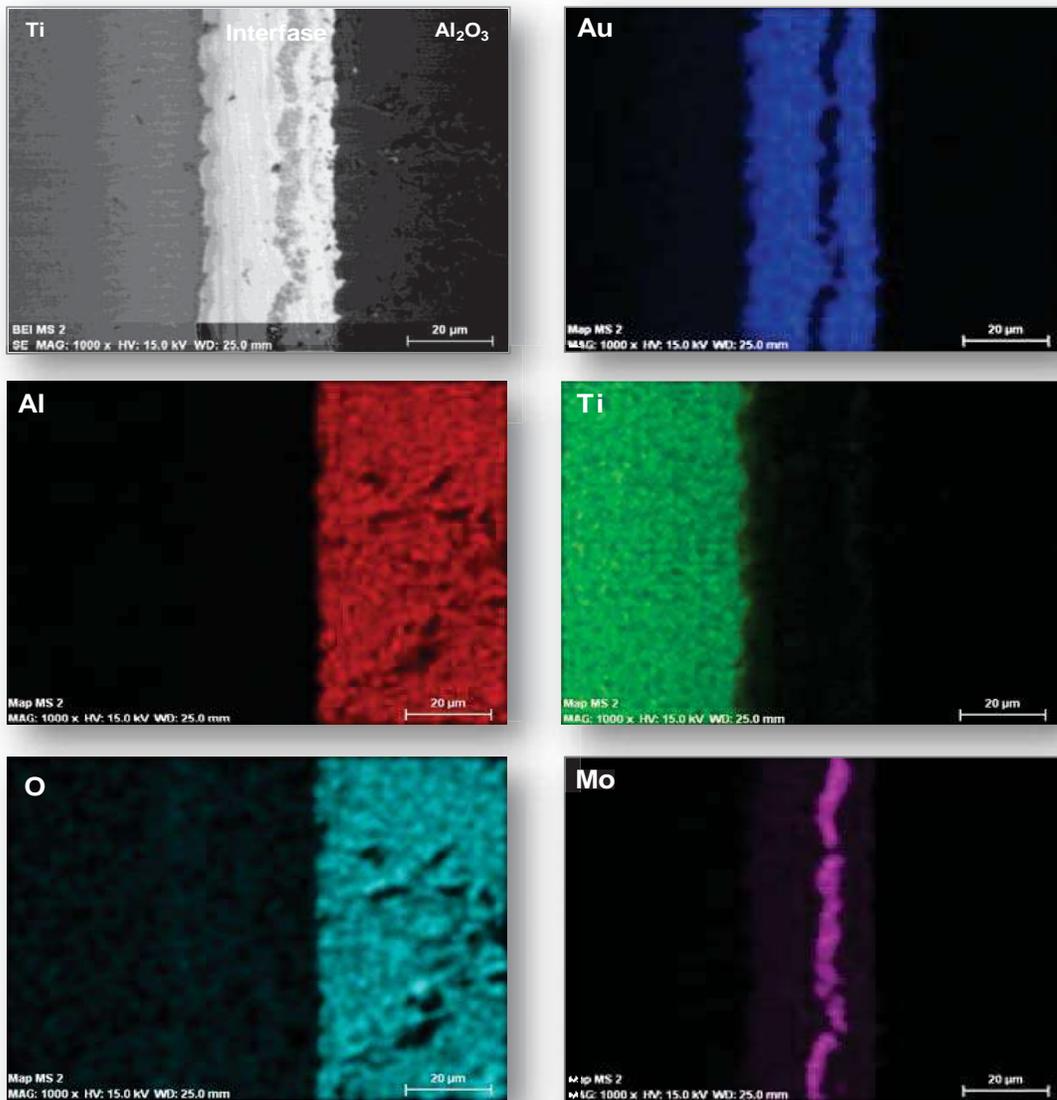


Ilustración 51 Figura 4.25 Distribución atómica de los componentes Au, Ti, Mo, O y Al en la zona de unión del ensamble unido a 1090°C por 2.5 minutos empleando doble metalizado de Mo.

De igual forma se realizó un análisis químico en línea iniciando en la parte de la carcasa de Ti a través de la interfase hasta llegar a la pieza cerámica de Al_2O_3 , con el propósito de analizar los distintos componentes en las zonas de la interfase de unión de la muestra con doble metalizado de Mo unida a 1090°C por 2.5 minutos. El perfil de concentración de los componentes se muestra en la Figura 4.26.

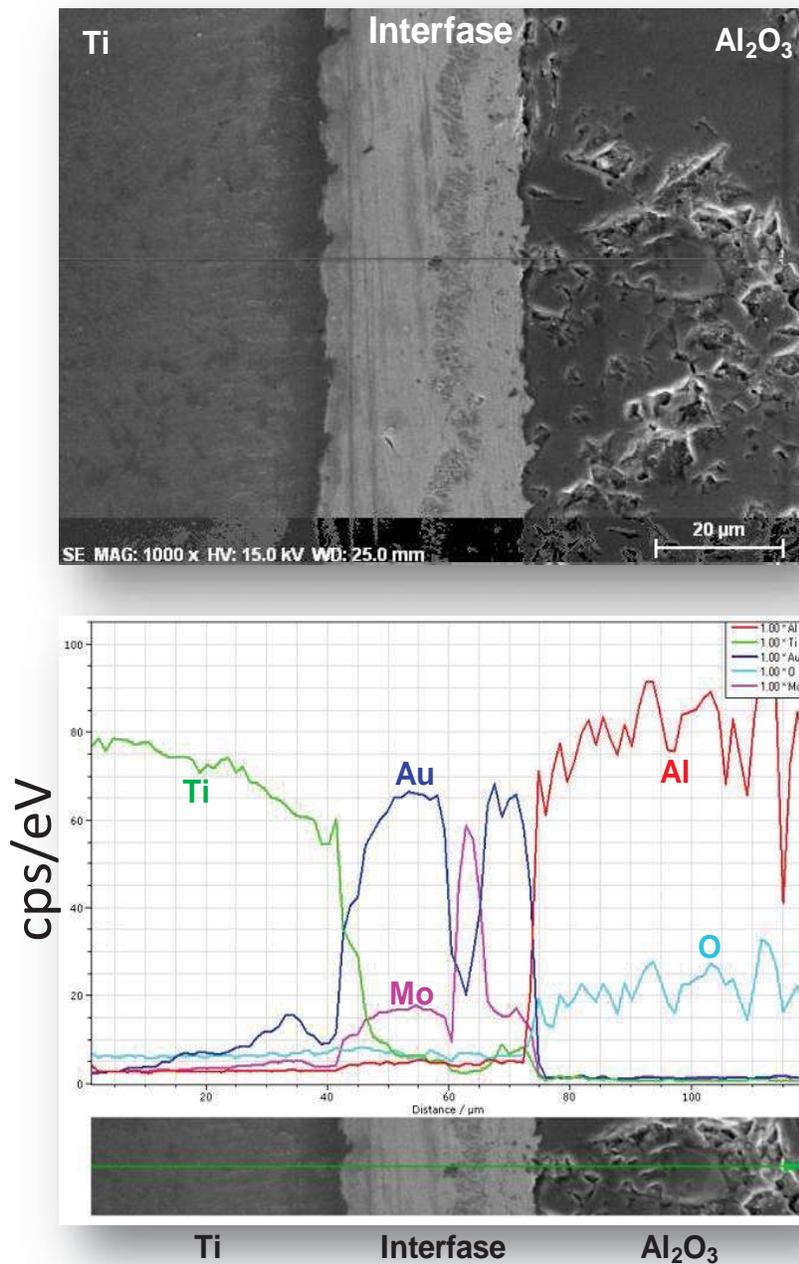


Ilustración 52 Figura 4.26 Análisis en línea de los componentes Au, Ti, Mo, O y Al en la zona de unión del ensamble unido a 1090°C por 2.5 minutos empleando doble metalizado de Mo.

Observando la variación en los perfiles de los componentes principales en el ensamble de la Figura 4.26 nos muestra que en el caso de los perfiles de Al y O, estos se encuentran en su máximo nivel en la parte derecha de la imagen que corresponde a la pieza de alúmina Al_2O_3 , en el caso del perfil correspondiente al Mo observamos el pico correspondiente a la segregación mostrada en la zona de la interfase, sin embargo vemos también la presencia de Mo a lo largo de la zona de unión. En el caso de los perfiles de Au y Ti observamos cómo varían estos elementos al pasar en las distintas fase de la zona de unión, es importante resaltar el contenido de Au y Ti en la zona dentro de la carcasa de Ti mostrada como zona C en la Figura 4.24 corroborando la difusión de Au al incrementar el tiempo de unión, causado probablemente por largo tiempo que toma el enfriamiento lento utilizado durante la unión de estos ensambles. Recordemos que estas muestras fueron fabricadas con un metalizado de Mo con diferentes espesores deseando que funcione como barrera de difusión y a la vez buscando una mejor unión al tener un contacto Au-Mo.

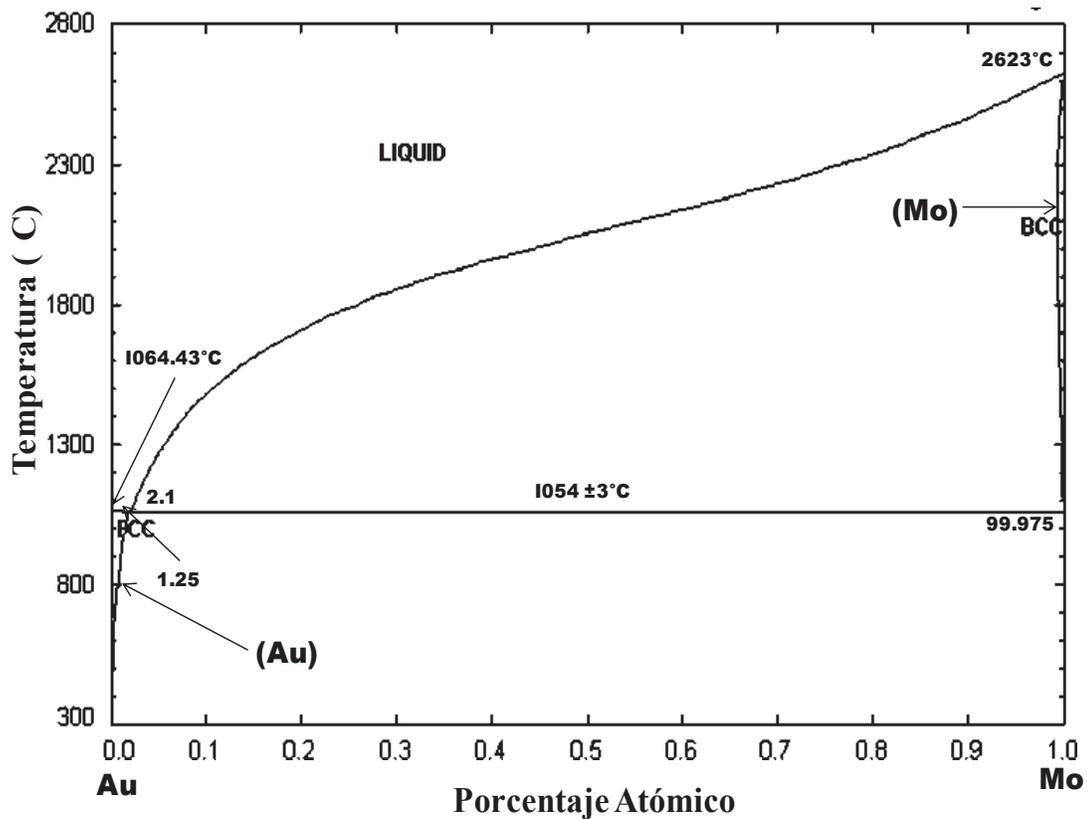


Ilustración 53 Figura 4.27 Diagrama de fases Au-Mo [78].

El diagrama de fase correspondiente se muestra en la Figura 4.27, lo que nos lleva a suponer que en nuestros materiales de estudio se produjo la disolución de la capa de Mo metalizada sobre la cerámica, provocando que el Ti interaccione con el oro y con la Al_2O_3 , en toda la zona de reacción se encuentra el Mo disuelto en pequeñas cantidades pero también se observan acumulaciones de este elemento, donde puede contribuir a su acumulación el uso de un enfriamiento lento generando zonas ricas en Mo.

La efectividad de que el Mo funcione como barrera de difusión depende principalmente de dos factores importantes, el primero está relacionado a la rugosidad de la superficie del sustrato y el segundo factor es que un metalizado no uniforme puede promover grietas en la barrera de Mo [79], resultando en contacto entre el sustrato y el material de aporte fundido. Por otra parte, esfuerzos térmicos generados durante calentamientos y enfriamientos pueden agrietar o astillar las capas de Mo, exponiendo el sustrato al material de aporte fundido. Un pre-recocido puede ayudar a liberar esfuerzos y prevenir el astillamiento [80], donde se concluye que el Mo es químicamente inerte a temperaturas de hasta $420^{\circ}C$. Existe otra investigación donde se realizó el pre-recocido a mayor temperatura ($600^{\circ}C$) y nos explica que el oro difunde dentro del Mo, después de la metalización con espesores de la capa de 100 nm. Como ya sabemos el oxígeno juega un papel importante en el comportamiento de películas delgadas metálicas, de tal manera que inhibe el movimiento del titanio a través del Mo ya que este forma una capa de óxido que sirve como barrera de difusión [81].

4.5 PROBLEMAS DURANTE LA UNIÓN

Las muestras analizadas tanto en la primera como en la segunda parte experimental, mostraron el mismo comportamiento en la interfase. Así también, se observaron diversos problemas en áreas de la zona de unión. La Figura 4.28 presenta la sección transversal de una muestra tratada en la primera parte del trabajo correspondiente a la caracterización de muestras de $Al_2O_3/Au/Ti$ metalizadas con Nb donde se aprecian distintas imperfecciones dentro de la zona de unión.

A pesar de que el Nb se distribuye en forma homogénea a través de la interfase existe porosidad o residuos de carbono en la zona interfacial producto de contaminaciones en el manejo del ensamble o colocación de las piezas dentro del porta-muestras de grafito. Cabe

mencionar que se analizaron varias muestras y estas con defectos se consideran como ensambles defectuosos que se desechan al no cumplir las condiciones requeridas.

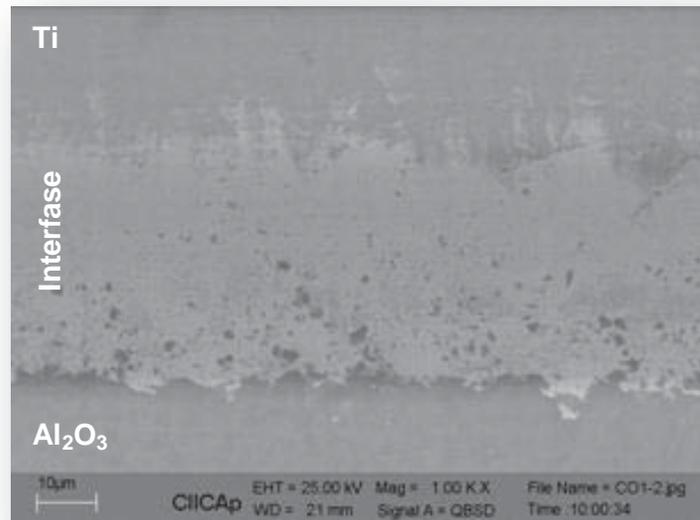


Ilustración 54 Figura 4.28 Porosidad atrapada dentro de la zona de reacción, muestra Nb-Al₂O₃/Au/Ti.

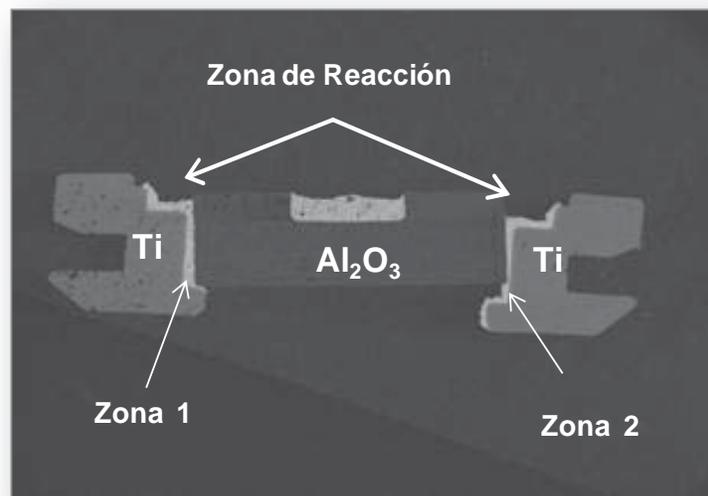


Ilustración 55 Figura 4.29 Dispositivo con metalizado de Mo-Al₂O₃/Au/Ti producido a 1090°C.

En el caso de la segunda fase de la investigación, durante la unión de Al₂O₃/Au/Ti metalizadas con Mo se observaron distintos problemas en la unión de los dispositivos. Cuando se observaron las secciones transversales de las uniones se observó una gran diferencia en el espesor de la zona interfacial. Así, al analizar los dispositivos en forma macroscópica y hacer el corte transversal de las muestras en la parte central del alimentador se observa una

desviación de la pieza de Al_2O_3 con respecto a la carcasa de Ti. La Figura 4.29 muestra una vista macroscópica del dispositivo donde se observa distintos espesores entre el Au y las partes de Al_2O_3 y Ti. Como se observa en la Figura 4.29 la zona 1 es casi dos veces la zona 2 lo cual se puede atribuir a que existió un mal ensamble de los componentes o que existe un movimiento de estos durante la transformación del metal de aporte Au. El espesor de las interfases de unión es claramente observado en la Figura 4.30 donde se observan la zona 1 (a) y zona 2 (b), respectivamente.

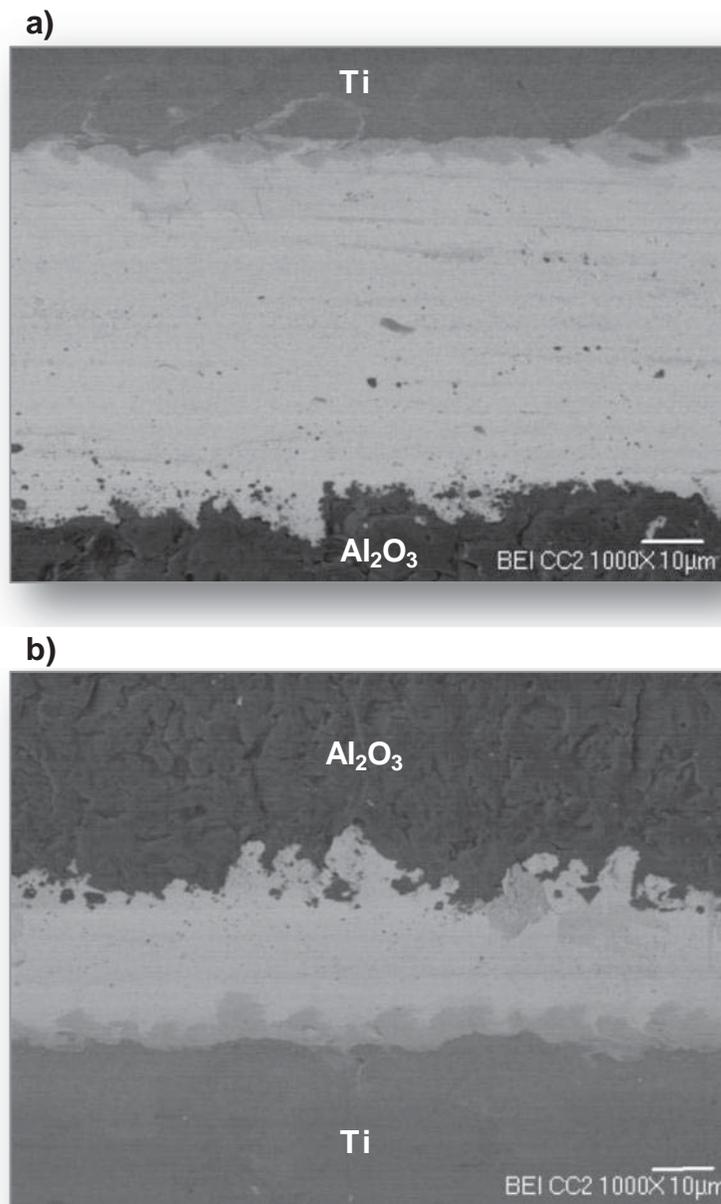


Ilustración 56 Figura 4.30. Fotomicrografías de la sección transversal del dispositivo mostrado en la Figura 4.29 en las a) zona 1 y b) zona 2.

Otro problema común en las uniones por soldadura fuerte son las inclusiones de partículas o elementos ajenos a los materiales a unir dentro de la zona de reacción que afecta la “pureza” de la misma. Como se observa en la Figura 4.31a, los puntos marcados con la letra “C” dentro de la interfase son inclusiones de grafito que fueron desprendidas de las paredes del horno cuando se realizó el proceso de unión. Un análisis puntual por EDS sobre algunos de estos puntos resalta que en realidad se habla de carbono dentro de la zona de reacción.

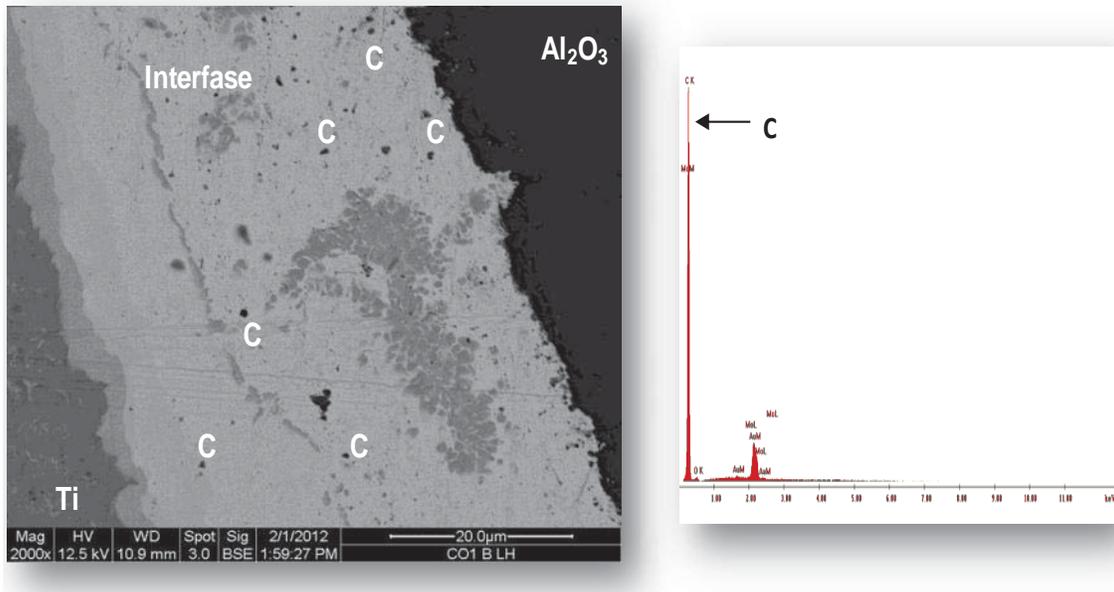


Ilustración 57 Figura 4.31. Inclusiones de grafito dentro de la interfase y espectro de carbono obtenido por EDS de los puntos marcados con la letra C.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

En este capítulo se explican las conclusiones finales en base a la caracterización interfacial de los dispositivos proporcionados por la empresa Greatbatch Medical, la caracterización de los materiales base, así como de la unión, caracterización interfacial y medición de las propiedades eléctricas, de dispositivos producidos variando los parámetros de procesamiento como: temperatura de trabajo, tiempo de permanencia o de empape y espesor de metalizado.

- La caracterización de los dispositivos comerciales producidos por Greatbatch Medical, mostraron que el Niobio (Nb) que fue metalizado sobre la alúmina, se encuentra a lo largo de la interfase de unión en solución sólida con el oro (Au) de manera homogénea como se ve en los mapeos y a los análisis en línea, a pesar de que es un elemento muy estable. Por tanto, no cumple su función como barrera de difusión.
- Se identificaron capas de intermetálicos formadas por la interacción del oro y el titanio, dando lugar a las fases de Ti_3Au y de $TiAu$.
- No fue posible mantener los dispositivos unidos cuando se usaron muestras que no fueron metalizadas. Sin embargo, es posible unir los dispositivos Al_2O_3/Ti empleando Au como elemento de unión y metalizados de 2 μm y 4 μm de una capa de Mo.
- La variación en el tiempo de permanencia variando entre 0, 2.5 y 5 minutos a la temperatura de trabajo de 1090°C no tuvo un cambio muy significativo en las características de la interfase que se mantuvo entre 30 y 50 μm de espesor.
- La caracterización de la interfase mostró la presencia de aglomeraciones y puntos dispersos a lo largo de toda la interfase de Mo, producto del enfriamiento lento dentro del horno de alto vacío. De igual manera, el Mo no cumplió con su función de barrera de difusión.

- Se observó porosidad en la parte cercana a la alúmina, probablemente a causa de gases atrapados en la zona de reacción. Esto es perjudicial para la funcionalidad de los dispositivos pues son un camino fácil para la generación de grietas.
- El ensamble de los componentes de los alimentadores de cables es complicado y toma de mucha paciencia y pericia para que se logre un buen resultado en las uniones.

REFERENCIAS

1. MIJANGOS, C. and J. MOYA, *Nuevos Materiales en la Sociedad del Siglo XXI*. 2007, Madrid, España: Proyectos y Producciones Editoriales.
2. KATZ, R.N., *Applications of High Performance Ceramics in Heat Engine Desing*. Watertown : SciVerse, 1985. **Vol. 71**: p. 227-249.
3. ASKELAND, D., *Ciencia e Ingenieria de los Materiales*. 3a. ed. 1998, Rolla, Missouri, EUA: International Thomson Editores.
4. CALLISTER, W., *Introduccion a la Ciencia e Ingenieria de los Materiales*. 1995, Utah, EUA.: Editorial Reverté S.A.
5. MORREL, R., *Ceramics in Modern Engineering*. 1984, London, U. K. 252-261.
6. DICKSON, T., *Advanced Ceramics-Highlights of Alabama Conference*. Ind. Minor, 1985. **Vol. 211**: p. 79-81.
7. SHEPPARD, L.M., *New Generation Ceramics*. Adv. Matl. Process, 1985. **Vol. 1**: p. 39-42.
8. SCHWARTZ, M., *Ceramic Joining*. 1990, Ohio, USA: ASM International. Material Park.
9. FERMINE, J., et al., *Joining of Engineering Ceramics*. International Materials Reviews, 2009. **Vol. 54**.
10. SCHWARTZ, M., *Joining of Composite-Matrix Materials*. 1994, Ohio, USA: ASM Intertnational. Material Park.
11. SMITH, W., *Fundamentos de la Ciencia e Ingenieria de Materiales*. 4a. ed. 2004, México: McGraw-Hill.
12. LEMUS-RUIZ, J., *Curso "METODOS AVANZADOS DE UNION DE MATERIALES"*. 2010, Morelia, México.
13. www.wikipedia.com. *Soldadura por Difusión*. 19 jul 2012.
14. SISA, *Brazing, Consejos para Soldadura*, Barcelona, España: Pini.
15. GARCIA-CUSTODIO, N.B., *Producción y Caracterización de Uniones Disímiles Alúmina/Acero Inoxidable AISI 304 Usando Cobre Como Elemento de Unión*. 2009, Instituto Tecnológico de Morelia "JOSÉ MA. MORELOS Y PAVÓN": Morelia, Mexico.

16. JACOBSON, D. and G. HUMPSTON, *Principles of Brazing*. 2005, Ohio, USA: ASM International.
17. PAULING, L., *The Nature of the Chemical Bond*. 2a ed. 1945, Cornell Univ. Press, New York.
18. RODRIGUEZ-RIUS, D., *Obtención de capas de nitruro mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas*. 2000, Universidad Politécnica de Catalunya: Catalunya, España.
19. RHEE, S.K., *Wetting of Ceramics by Liquid Metals*. J. Am. Ceram. Soc, 1971. **Vol. 54**: p. 332-334.
20. AMBROSE, J.C., *Kinetics of Braze Spreading*. 1992, U. K.: Proc. Conf. British Association for Brazing and Soldering.
21. SMIGELSKAS, A.D. and E.O. KIRKENDALL, Trans AIME 171, 1947: p. 130.
22. HERMANS, M.J., *Void formation by Kirkendall effect in solder joints*. 2006, The Netherlands.
23. LEMUS-RUIZ, J., *Diffusion Bonding of Silicon Nitride to Titanium*, in *Department of Mining and Metallurgical Engineering*. 2000, McGill University: Montreal, Canada.
24. ALMOND, E.A. and A.M. COTTENDEN, *Metallurgy of Interfaces in Hardmetal/metal Diffusion Bonds*. Metals Sci., 1983. **Vol. 17**: p. 153-158.
25. CHEN, W. and A.S. ARGON, *Diffusive Growth of Grain-Boundary Cavities*. Acta Metall., 1981. **Vol. 29**: p. 1759-1768.
26. DERBY, B. and E.R. WALLACH, *Diffusion Bonds in Iron and Low-alloy Steel*. J. Mater. Sci., 1984. **Vol. 19**: p. 3149-3158.
27. HILL, A. and E.R. WALLACH, *Modeling Solid-state Diffusion Bonding*. Acta Metall., 1989. **Vol. 37**: p. 2425-2437.
28. DERBY, B. and E.R. WALLACH, *Theoretical Model for Diffusion Bonding*. Metal Sci., 1982. **Vol. 16**: p. 49-56.
29. SUGANUMA, K., *Joining Non-oxide Ceramic*, in *Department of Material Science and Engineering*. 1989.
30. POLMEAR, I.J., *Light alloys, Metallurgy of the light metal*. 3a. ed. 1995: Arnold, Great Britain.

31. PEACOCK, D., *All at sea with titanium: It's role in offshore applications*. Materials World, 1996. **12**: p. 696-698.
32. NAKAYAMA, T., et al., *Use of titanium nitride for electrochemical inactivation of marine- bacteria*. Environmental Science and Technology, 1998. **Vol. 32**: p. 798-801.
33. LUCKEY, K., *Titanium Alloys in Surgical Implants*. ASTM STP, 1983. **Vol. 796**.
34. DONACHIE, M., *Titanium: a Technical Guide*. 1989, Ohio, USA: ASM International.
35. ELREFACY, A. and W. TILLMAN, *Microstructure and mechanical properties of brazed titanium/steel joints*. 2007. **Vol. 42**: p. 9553-9558.
36. BLOCK, B., et al., *WLT- Conference on Laser in Manufacturing*. 2005: p. 209.
37. SMITH, L.S., et al., *Welding titanium- A Designer and User Handbook*. 1999, Abington, UK.
38. WANG, R.R. and G.E. WELSH, *Joining Titanium Materials with Tungsten Inert Gas Laser Welding and Infrared Brazing*. J. Prosthet Dent, 1995. **Vol. 74**: p. 521.
39. LANCASTER, F.J., *Metallurgy of Welding*. 1999, Cambridge, UK.
40. FUJII, H., et al., *Application of Titanium and Its Alloys for Automivile Parts*. Nippon Steel Technical Report, 2003. **Vol. 88**: p. 70.
41. WELSH, G., et al., *Material Properties Handbook: Titanium Alloys*. 1994, Ohio, USA: ASM International.
42. ROOKSBY, H.P., *X-Ray Identifications & Crystal Structure Of Clay Minerals*. 1959, Londres, U. K.: G.W. Brindley.
43. FOSTER, P.A., *Nature of Alumina in Quenched Cryolite- Alumina Melts*. J. Electrochem Soc., 1959. **Vol. 106**: p. 971-975.
44. STUMF, H.C., et al., *Thermal Transformations of Aluminas & Alumina Hydrates*. J. of Applied Chemistry, 1950. **Vol. 42**: p. 1398-1403.
45. TERTIAN, R. and D. PAPEE, *Thermal & Hydrothermal Transformations of Alumina*. J. Chem. Phys., 1958. **Vol. 57**: p. 341-353.
46. GORBUNOVA, O.E. and L.I. VAGANOVA, *X-Ray Investigations of the Transformations of Y-Aluminum Oxide into α -Aluminum Oxide*. Khim. Referat. Zhur., 1939. **Vol. 2**: p. 31-32.

47. ARAKELYAN, O.I. and A.A. CHISTYAKOVA, *Synthetic Boehmite, H Phase Compositions of Products Obtained in Firing Boehmite*. Zh. Prikl Khim, 1962. **Vol. 35**: p. 1653-1656.
48. GRAY, T.J., et al., *Defect Solid State*. 1951, N. Y. USA: Interscience Publishers Inc. 501.
49. CHANG, R., *Quimica*. 2002, México, D. F.: McGraw-Hill.
50. CHIANG, Y.-M., *Physical Ceramics: Principles For Ceramics Science and Engineering*. 1996: John Wiley.
51. BEALKA, D.J. and P.H.D. COSTA, *Feedthrough Devices*. 2003: US Patent: 6586675.
52. MURRAY, J.L., *The Au-Ti (Gold-Titanium) System*. Bulletin of Alloys Phase Diagrams, 1983. **Vol. 4**: p. 278-283.
53. MARTINEZ, W.E., et al., *Titanium Diffusion in Gold Thin Films*. Thin Solid Films, 2010. **Vol. 518**: p. 2585-2591.
54. ROSCHEL, E., et al., *Niobium-Gold Phase Diagram*. Z. Metallkd, 1973. **Vol. 64**: p. 359-361.
55. OKAMOTO, H. and T.B. MASSALSKI, *The Au-Nb (Gold-Niobium) System*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1985. **Vol. 6**: p. 134-136.
56. LI, X.L., et al., *Acta Metall. Mater*, 1992. **Vol. 40**: p. 3149.
57. PAULASTO, M. and J. KIVILAHTI, *Mater. Res.*, 1998. **Vol. 13**: p. 343.
58. LU, Y.C., et al., *Acta Metall. Mater*, 1995. **Vol. 41**: p. 31.
59. NATHAN, M., et al., *Materials Sci. and Eng.*, 1993. **Vol. 162**: p. 107.
60. DEHM, G., et al., *Acta Mater.*, 1998. **Vol. 436**: p. 759.
61. HUA-LU, C.L., *Mater. Sci.*, 1995. **Vol. 30** p. 339.
62. LEFAKIS, H., et al., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* , 1986. **Vol. 54**: p. 133.
63. ZALAR, A., et al., *Thin Solid Films*, 1999. **Vol. 352**: p. 151.
64. KITADA, M., *Reactions in Au/Nb bilayer thin films*. Thin Solid Films, 1994. **Vol. 250**: p. 111-114.
65. MEHRER, H., *Diffusion in Solid Metals and Alloys, Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*. Springer, 1990. **Vol. 26**: p. 114-116, 147-149.

66. MADOU, M.J., *Fundamentals of Fabrication: The Science of Miniaturization*. 2a. ed. 2002, New York. USA.: CRC Press. 615.
67. SPEIGHT, J.D. and K. COOPER, *Thin Solid Films*, 1975. **Vol. 25**.
68. SANDHU, K.S., et al., *Mater. Sci. Technol.*, 1995. **Vol. 11**: p. 1083.
69. GUANG-FENG, W., et al., *Semicond. Technol.*, 2005. **Vol. 30**: p. 62.
70. GOESMANN, F., et al., *Semicond. Sci. Technol.*, 1998. **Vol. 13**: p. 236.
71. SELVANATHAN, D., et al., *Elect. Mater.*, 2003. **Vol. 32**: p. 335.
72. MOCHIZUKI, K., et al., *Appl. Phys. Lett.*, 1995. **Vol. 67**: p. 112.
73. HARRISON, J.G., *Faraday Society*, 1961. **Vol. 57**: p. 1191.
74. WHIPPLE, R.T.P., *Phil. Mag.*, 1954. **Vol. 45**: p. 1225.
75. LUO, W.K., et al., *Calphad*, 2001. **Vol. 25**: p. 19.
76. TISONE, T.C. and J. DROBEK, *Vac. Sci. Technol.*, 1971. **Vol. 9**: p. 271.
77. CARTER, C.B. and M.G. NORTON, *CERAMICS MATERIALS Science and Engineering*. Springer, 2007: p. 848.
78. MASSALSKI, T.B., et al., *The Au-Mo (Gold-Molybdenum) System*. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1986. **Vol. 7**: p. 449-452.
79. NOWICKI, R.S. and I. WANG, *Vac. Sci. Tech.*, 1978. **Vol. 15**: p. 235.
80. HE, A. and D.G. IVEY, *Electron Microscopy Characterization of a Molybdenum Diffusion Barrier in Metallizations for Chip Carriers*. *Materials Science and Engineering*, 2004. **Vol. B106**: p. 33-40.
81. HARRIS, J.M., et al., *Studies on the Al₂O₃-Ti-Mo-Au Metallization System*. *Vac. Sci. Tech.*, 1975. **Vol. 12**: p. 524-527.