



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

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

**PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UNIONES DISÍMILES ALÚMINA/AISI
410S POR DIFUSIÓN EN FASE LÍQUIDA USANDO UN ELEMENTO DE UNIÓN 45Cu-
55Ti**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN METALURGIA Y
CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

Presenta:

Ing. FAVIOLA CASTRO DOÑATE

Director de tesis

Dr. JOSÉ LEMUS RUIZ

Morelia, Michoacán, febrero de 2020

Agradecimientos y dedicatoria

“Dedico este trabajo a aquella niña que soñaba despierta al ver las estrellas brillar, las aves volar y los bebederos para los animales transformarse en barco y la arena en mar”

Dedico este trabajo especialmente a mi esposo Javier, quién me ha enseñado que todo es posible cuando hay esfuerzo, cuando no te limitas tú mismo. Es por eso que le agradezco su apoyo infinito, porque cuando me ha visto rendida creyendo que no lo voy a lograr, él me toma de la mano, me levanta y me muestra que los obstáculos se pueden saltar o rodear pero no son barreras. Les dedico también este trabajo a mis hijos Bryan Javier y Fabiola Merit, quienes siempre me ven como una mujer fuerte y, con el simple hecho de que ellos crean en mí, es suficiente para sentirme como la mujer maravilla. Los dos son mi orgullo y sé que siempre serán personas de bien, llenos de éxito, porque el éxito es su único destino y dentro de él está la felicidad. Me he preocupado por desarrollar en ellos el ser holístico, porque un ser holístico es un ser completo en todos los sentidos y vive en armonía con todos y todo lo que le rodea respetando y haciéndose respetar.

Quiero agradecer a mi madre Manuela, porque me ha enseñado a mirar las cosas de la manera más positiva, porque ha alimentado mi espíritu con una fe inquebrantable en Dios, y mediante la ciencia he confirmado esta fe. Las cosas maravillosas que he observado en la ciencia me hacen darme cuenta que cosas tan hermosas, sistemas tan complejos, el funcionamiento de cada partícula, de cada átomo, de cada sistema solar, galaxia, ser vivo, etc., no pueden ser posibles, sin una fuerza divina. Es por eso que también agradezco a Dios, gracias a él estoy aquí, cerrando este ciclo importante. Y como los seres humanos somos tan vulnerables, le agradezco haciendo que mi vida valga cada día.

Dedico este esfuerzo también a toda mi familia, hermanos, cuñados, cuñadas, suegra, tíos, etc., porque cada uno de ellos ha sido parte de mi historia y compartirla con ellos me ha enriquecido en todos los aspectos.

Por último agradezco a mi asesor José Lemus por recibirme en su equipo y apoyarme durante todo este tiempo que estuve trabajando con él en este proyecto; a cada uno de mis asesores y sinodales por compartir conmigo sus conocimientos, porque me han servido de guía y porque me han regalado críticas constructivas dentro y fuera del proceso enseñanza aprendizaje; y a todos los compañeros y técnicos que estuvieron dispuestos a apoyarme siempre que lo necesité.

ÍNDICE

Índice de tablas	iv
Índice de Figuras	iv
Resumen	ix
Abstract.....	x
CAPÍTULO 1 Introducción	1
2.1 Objetivo general	2
2.2 Objetivos específicos.....	2
2.3 Justificación	2
2.4 Hipótesis	3
CAPÍTULO 2 Revisión bibliográfica.....	4
2.1 Unión de materiales	4
2.2 Soldadura fuerte (brazing).....	7
2.3 Mojado de un líquido sobre una superficie sólida.....	8
2.3.1 Efecto de la rugosidad en el mojado.....	10
2.3.2 Mojado reactivo.....	12
2.4 Alúmina	14
2.5 Metal activo	15
2.6 Metalizado de la superficie cerámica	17
2.7 Efecto del contenido del Ti en la interfase de uniones metal/cerámico	22
2.8 Efecto de la temperatura y el tiempo sobre la interfase y la resistencia de la unión	23
2.8.1 Efecto de la temperatura y el tiempo en la Interfase de la unión.....	23
2.8.2 Efecto de la temperatura y el tiempo en las propiedades mecánicas de la unión	26
2.9 Mecánica de la Fractura.....	32
2.10 Uniones Al ₂ O ₃ /acero inoxidable.....	33

CAPÍTULO 3 Desarrollo experimental.....	38
3.1 Sinterización de compactos de alúmina.....	39
3.2 Caracterización de materiales de inicio	40
3.3 Unión por el método de soldadura fuerte de Al ₂ O ₃ /AISI 410S	41
3.4 Caracterización de la sección transversal por microscopía electrónica de barrido (MEB).....	43
3.5 Resistencia al corte	44
CAPÍTULO 4 Resultados y discusión.....	46
4.1 Caracterización de los materiales de inicio	46
4.2 Sinterización de compactos de alúmina.....	49
4.3 Análisis de posibles fases en la interfase de la unión	52
4.4 Resultados de uniones Al ₂ O ₃ /Cu-Ti/AISI 410S	58
4.4.1 Caracterización de la interfase de uniones Al ₂ O ₃ /Cu-Ti/AISI 410S	64
4.4.2 Efecto de la temperatura en uniones Al ₂ O ₃ /Cu-Ti/AISI 410S	70
4.4.3 Efecto del tiempo en uniones Al ₂ O ₃ /Cu-Ti/AISI 410S	71
4.5 Evaluación mecánica de uniones Al ₂ O ₃ /Cu-Ti/AISI 410S.....	76
4.6 Análisis de la fractura en uniones alúmina/acero inoxidable	79
4.7 Difracción de rayos X en la interfase de muestras fracturadas mediante pruebas mecánicas.....	85
CAPÍTULO 5 Conclusiones.....	91
CAPÍTULO 6 Referencias Bibliográficas.....	92

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Composición química y fases posibles de la unión $\text{Al}_2\text{O}_3/1\text{Cr}18\text{Ni}9\text{Ti}$ con sistema simple [61].	36
Tabla 2.2 Comparación entre los resultados de los trabajos de Kar [77], Beeranur [74] y Sun [61].	37
Tabla 4.1 Composición química del acero inoxidable AISI 410S.	46
Tabla 4.2 Principales elementos del sistema alúmina/Cu-Ti/AISI 410S con su radio atómico, estructura cristalina, electronegatividad y valencia.	53
Tabla 4.3 Resultados de uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Ti/AISI 410S}$ realizadas a diferentes temperaturas y tiempos.	58
Tabla 4.4 Análisis puntuales en zonas de reacción adyacente al acero y a la alúmina en uniones realizadas a 980°C unidas con tiempos de permanencia de 5 a 35 minutos.	75
Tabla 4.5 Fuerza máxima a la que fracturaron las muestras que fueron evaluadas mediante resistencia al corte y esfuerzo cortante (τ).	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Turborreactor que sirve para impulsar un avión. Este aspira aire y lo comprime a alta presión para después pasar a la cámara de combustión, donde los gases productos de la reacción, son expulsados con gran fuerza haciendo girar una turbina [10, 11].	5
Figura 2.2 Esquema de un turborreactor que muestra las diferentes temperaturas de trabajo y la presencia de diferentes materiales [12].	5
Figura 2.3 Técnicas generales de unión de materiales.	6
Figura 2.4 Fuerzas de tensión superficial cuando una gota líquida moja una superficie sólida y el ángulo de contacto es menor a 90° [6].	9
Figura 2.5 Fuerzas de tensión superficial cuando una gota líquida no moja una superficie sólida y el ángulo de contacto es mayor a 90° [25].	10

Figura 2.6 Histéresis del mojado dinámico donde θR es el ángulo de retroceso, θA es el ángulo de avance y g es la gravedad que hala la gota hacia abajo. La gravedad hala la gota mientras la histéresis la mantiene en su lugar [29].	12
Figura 2.7 Regímenes a) de Wenzel que considera el mojado reactivo para superficies rugosas químicamente homogéneas, implicando la penetración total de un líquido en la rugosidad de una superficie; y b) de Cassie-Baxter para superficies químicamente heterogéneas [27].	13
Figura 2.8 Ángulo de contacto y diámetro de la base de la gota contra tiempo graficados durante la observación del esparcimiento de la aleación líquida CuAg-0.76 (wt%) Ti a 850 °C [66].	17
Figura 2.9 Imágenes macro y morfología en 3D de sustratos de alúmina metalizados, con tratamiento térmico a 900 °C y 30 minutos, conteniendo (a1) y (a2) 2% de Ti, (b1) y (b2) 4 % de Ti, (c1) y (c2) 6 % de Ti y (d1) y (d2) 8 % de Ti [62].	19
Figura 2.10 Efecto del contenido de Ti sobre la resistencia al corte de uniones alúmina/cobre unidas por el método de soldadura fuerte a 600 °C durante 5 minutos [62].	20
Figura 2.11 Metalizado de superficie alúmina con Mo mediante CVD [21].	21
Figura 2.12 Sección transversal de uniones Al ₂ O ₃ -Mo/Au/Ti unidas a 1100 °C con recubrimiento de Mo de a) 2 μm de espesor y 5 minutos de tiempo de unión y b) con 4 μm de espesor y 2.5 minutos de tiempo de unión [21].	22
Figura 2.13 Efecto del contenido de Ti sobre la resistencia al corte del sistema Al ₂ O ₃ /TiAl unido a 880 °C por 10 minutos [7].	23
Figura 2.14 Interfases comunes en uniones metal-cerámico [14].	25
Figura 2.15 Influencia de la temperatura de unión sobre el espesor de la zona de reacción en uniones Al ₂ O ₃ /AgCuTi/Fe-Ni-Co [20].	26
Figura 2.16 Formas principales en las que se puede aplicar una carga: a) tensión, b) compresión y c) corte [73].	28
Figura 2.17 Efecto del tiempo sobre la resistencia de la unión alúmina/SS304 utilizando un elemento de unión Ag-Cu-Ti a 830°C [74].	29
Figura 2.18 Efecto de a) la temperatura y b) el tiempo sobre la resistencia al corte de la unión Al ₂ O ₃ /TiAl utilizando Ag-Cu-Ti como elemento de unión [7].	30

Figura 2.19 Efecto de la temperatura sobre la microestructura en uniones $Al_2O_3/TiAl$ realizadas a temperaturas de a) 840, b) 860, c) 880, d) 900, e) 920 y f) 940 °C por 10 minutos de tiempo de permanencia [7].	31
Figura 2.20 Fases encontradas en uniones alúmina/acero inoxidable 304 en las zonas de reacción a) adyacente al acero y b) adyacente a la alúmina [74].	34
Figura 2.21 Arreglo tipo sándwich para la unión alúmina/Ag28Cu3Ti/Ni/Ag28Cu3Ti/1Cr18Ni9Ti [61].	35
Figura 2.22 Formación de grieta en el sustrato cerámico realizando la unión con el elemento de unión simple en uniones alúmina/Ag28Cu3Ti/1Cr18Ni9Ti [61].	35
Figura 2.23 Microestructura de la unión usando el sistema alúmina/Ag28Cu3Ti/1Cr18Ni9Ti [61].	36
Figura 3.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental de uniones $Al_2O_3/AISI\ 410S$.	38
Figura 3.2 Ciclo de calentamiento para la sinterización de compactos de alúmina.	40
Figura 3.3 Técnica de difracción de rayos X.	41
Figura 3.4 Arreglo tipo sándwich para las uniones $Al_2O_3/45Cu-55Ti/AISI\ 410S$.	42
Figura 3.5 Ciclo de calentamiento para las uniones $Al_2O_3/45Cu-55Ti/AISI\ 410S$.	43
Figura 3.6 Esquema para pruebas al corte de las uniones $Al_2O_3/45Cu-55Ti/AISI\ 410S$.	44
Figura 4.1 Difractograma del acero inoxidable AISI 410S con orientación preferencial en el plano (110).	47
Figura 4.2 Difractograma de la cinta amorfa de 45Cu-55Ti (% atómico).	48
Figura 4.3 Diagrama de fase Cu-Ti [80]. Las líneas rojas indican la composición (45Cu-55Ti) y la temperatura de fusión de la aleación (975 °C).	48
Figura 4.4 Difractograma de la fase $\alpha - Al_2O_3$ con rango de difracción 2θ de 20° a 90°	49
Figura 4.5 Patrones de difracción de compactos sinterizados de alúmina.	50
Figura 4.6 Fractografías de compactos de alúmina sinterizados y fracturados a a) 1000 y b) 5000 aumentos.	52
Figura 4.7 Diagrama de fase Ti-Fe [87].	54
Figura 4.8 Diagrama de fase Ti-Cu [87].	55
Figura 4.9 Diagrama de Ellingham [88].	56
Figura 4.10 Diagrama de fase Fe-Cu [87].	57

Figura 4.11 Uniones Al ₂ O ₃ /Cu-Ti/AISI 410S realizadas a 970 °C por a) 5, b) 15, c) 25 y d) 35 minutos.	59
Figura 4.12 Uniones Al ₂ O ₃ /Cu-Ti/AISI 410S realizadas a 980 °C por a) 5, b) 15, c) 25 y d) 35 minutos de tiempo de permanencia.	60
Figura 4.13 Uniones Al ₂ O ₃ /Cu-Ti/AISI 410S realizadas a 990 °C durante a) 5, b) 15 y c) 25 minutos de tiempo de permanencia.	61
Figura 4.14 Uniones Al ₂ O ₃ /Cu-Ti/AISI 410S realizadas a 1000 °C con tiempos de permanencia de a) 5, b) 15, c) 25 y d) 35 minutos.	62
Figura 4.15 Uniones Al ₂ O ₃ /Cu-Ti/AISI 410S realizadas a 1010 °C con tiempos de permanencia de a) 5, b) 15, c) 25 y d) 35 minutos.	63
Figura 4.16 Sección transversal de uniones realizadas a temperaturas de a) 970, b) 980, c) 990, d) 1000 y e) 1010 °C a 25 minutos de tiempo de permanencia.	65
Figura 4.17 Mapeo a manchas en interfase de unión realizada a 990 °C por 25 minutos de tiempo de permanencia (Figura 4.16c).	66
Figura 4.18 Sección transversal de muestra unida a 980 °C por 25 minutos de tiempos de permanencia, en la cual se muestra la formación de una zona de reacción adyacente a la alúmina (zona A), la formación de manchas en la interfase (zona B) y la formación de una zona de reacción adyacente al acero (zona C).....	67
Figura 4.19 Representación de la evolución microestructural en uniones Al ₂ O ₃ /Cu-Ti/AISI 410S.	69
Figura 4.20 Análisis lineal de muestras unidas a temperaturas de 970, 980 y 990 °C por 25 minutos de tiempos de permanencia.	71
Figura 4.21 Análisis lineal de muestras unidas a 980 °C por a) 5, b) 15, c) 25 y d) 35 minutos, donde se observa la difusión del Fe hacia la interfase.	72
Figura 4.22 Micrografías de muestras unidas a 980 °C por a) 5, b) 15, c) 25 y d) 35 minutos, donde se observa la interacción química en la interfase.	73
Figura 4.23 Mapeo de la muestra unida a 980 °C por 35 minutos, donde se muestra la interfase y la difusión de masa del elemento de unión en el acero.	74
Figura 4.24 Curva esfuerzo-deformación para una muestra Alúmina/AISI 410S unida a 980 °C durante 25 minutos.	76

Figura 4.25 Resultados promediados de pruebas de resistencia al corte de muestras unidas a 980 °C en función del tiempo.	79
Figura 4.26 Fractura de unión realizada a 980° por 25 minutos de tiempo de permanencia. La figura a) pertenece a la mitad del lado del acero y b) es la mitad del lado de la alúmina.	80
Figura 4.27 Fractografías de la muestra unida a 980 °C con 25 minutos de tiempo de permanencia (Figura 4.26). Las fractografías se tomaron de cinco zonas diferentes (A, B, C, D y E) de la Figura 4.26.	81
Figura 4.28 Fractografía tomada de la muestra unida a 980 °C por 35 minutos de tiempo de permanencia, donde a) es una fractografía tomada de una zona similar a la zona C de la Figura 4.26a y b) es la imagen de una partícula perteneciente a la fractografía a).....	82
Figura 4.29 Fractografía de muestra unida a 980 °C por 15 minutos de tiempo de permanencia, donde a) es la superficie del lado del acero y b) la superficie del lado de la alúmina.....	83
Figura 4.30 Fractografía de muestra unida a 980 °C por 15 minutos de tiempo de permanencia. Las fractografías se tomaron de cuatro zonas diferentes (A, B, C y D) de la Figura 4.30, por lo que la fractografía A pertenece a la zona A, y B, C y D pertenecen a las zonas B, C, y D.	84
Figura 4.31 Mapas de estrés residual de uniones alúmina/ Ag ₂₈ Cu ₃ Ti/1Cr ₁₈ Ni ₉ Ti [61]......	85
Figura 4.32 Difractograma de la interfase del lado del acero de la muestra unida a 980 °C con 15 minutos de tiempo de permanencia.....	86
Figura 4.33 Patrones de difracción de la fractura del lado de la alúmina de muestra unida a 980 °C por 15 minutos.....	87
Figura 4.34 Difractograma de la interfase del lado del acero de la muestra unida a 980 °C con 25 minutos de tiempo de permanencia.....	88
Figura 4.35 Patrones de difracción de la fractura del lado de la alúmina de muestra unida a 980 °C por 25 minutos.....	89

RESUMEN

La unión acero/alúmina mediante la utilización de un elemento de unión, cuyo punto de fusión es más bajo que el de los componentes principales, presenta diferentes dificultades como son, las diferencias en los coeficientes de expansión térmica, problemas de mojado del material de aporte sobre el cerámico, excesiva interdifusión atómica de los elementos y formación de fases frágiles. El presente proyecto se enfocó en la realización de uniones disímiles Al_2O_3 /AISI 410S utilizando un elemento de unión 45Cu55Ti (% at.). Los compactos de alúmina se realizaron a partir de polvos de $\alpha - Al_2O_3$, obteniendo compactos con un promedio del 96 % de densificación. Las uniones fueron realizadas en un horno de tubo horizontal a diferentes temperaturas (970 a 1010 °C) y a diferentes tiempos (5 a 35 minutos) con el fin de evaluar la evolución microestructural en la interfase. La interfase se caracterizó por la técnica de microscopía electrónica de barrido mediante análisis puntual, lineal y mapeo; para lo cual se debió seguir una preparación cuidadosa, mediante desbastado y pulido de la superficie a analizar. Se observó la alta difusión del Fe hacia el elemento de unión, encontrando fases en la zona de reacción adyacente a la alúmina, donde este elemento se encuentra presente desde temperaturas y tiempos bajos. Se observó que la presencia del Ti y el Fe en la interfase incrementa a medida que se acerca al acero, mientras que el contenido del Cu decrece. El contenido del Cu decrece drásticamente en la zona de reacción adyacente al acero. Además, mediante análisis lineal se observó el efecto de la temperatura sobre el incremento del espesor de la interfase, así como en la difusión del Fe hacia el elemento de unión. La formación de fases frágiles afectó considerablemente la resistencia de la unión, ya que la máxima resistencia alcanzada fue de 9.72 MPa y corresponde a una unión realizada a 980 °C y 25 minutos de tiempo de permanencia.

Palabras clave

Soldadura fuerte, interfase, mojado, sinterización, aleación.

ABSTRACT

The steel / alumina joint by using a joint element, whose melting point is lower than that of the main components, presents different difficulties such as, differences in thermal expansion coefficients, wetting problems of the filler metal on the ceramic, excessive atomic interdiffusion of the elements and formation of fragile phases. The present project focused on the realization of dissimilar Al_2O_3 / AISI 410S joints using a filler metal 45Cu55Ti (at.%). The alumina compacts were made from powders of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, obtaining compacts with an average of 96% densification. The joints were made in a horizontal tube furnace at different temperatures (970 to 1010 ° C) and at different times (5 to 35 minutes) in order to evaluate the microstructural evolution at the interface. The interface was characterized by the scanning electron microscopy technique by punctual, linear and mapping analysis; for which it was necessary to follow a careful preparation, by roughing and polishing, of the surface to be analyzed. The high diffusion of Fe to the filler metal was observed, finding phases in the reaction zone adjacent to the alumina where this element is present from temperatures and low times. It was observed that the presence of Ti and Fe at the interface increases as it approaches the steel, meanwhile the Cu content decreases. Cu content decreases dramatically in the reaction zone adjacent to steel. In addition, the effect of temperature on the increase in the thickness of the interface was observed by linear analysis, as well as on the diffusion of Fe to the joint element. The formation of fragile phases significantly affected the strength of the joint, since the maximum strength reached was 9.72 MPa and corresponds to a joint made at 980 °C and 25 minutes of holding time.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos presentan características que nos permiten utilizarlos en un amplio rango de aplicaciones. Su excelente resistencia a la corrosión y sus elevadas temperaturas de trabajo los hace altamente atractivos para aplicaciones estructurales [1]. Dentro de los materiales cerámicos se encuentra la alúmina, la cual es usada en aplicaciones donde el material debe operar a temperaturas altas [2]. El problema con la alúmina es que es un material frágil; por lo tanto, la unión de materiales disímiles es una buena alternativa para superar este problema y ampliar su rango de aplicaciones [3].

La unión de materiales disímiles nos permite obtener diseños de ingeniería con características útiles en un rango amplio de formas. Hoy en día, es muy común utilizar la unión de materiales disímiles para hacer productos más adecuados en aplicaciones particulares. Sin embargo, los cerámicos en comparación con los metales, tienen características muy distintas, tales como: baja densidad, son resistentes pero frágiles, etc. Otra característica de los materiales cerámicos es que no son conductores eléctricos ni térmicos, por lo que algunos son utilizados como refractarios y la gran mayoría son usados como aislantes térmicos y eléctricos [3, 4].

El método de soldadura fuerte (*brazing*) es una técnica de unión en fase líquida que consiste en colocar un elemento de unión (aleación metálica de espesor en orden de las micras) en medio de los componentes metálico y cerámico, con el fin de que este promueva un contacto íntimo con los componentes principales. Además, durante el proceso de unión, el elemento de unión debe fundir y fluir entre los componentes para que se produzca la unión mediante el desarrollo de nuevas fases en la interfase de la unión [5]. El elemento de unión deberá también tener un punto de fusión más bajo que el de los componentes principales, ya que la temperatura de unión utilizada, se toma en base a la temperatura de fusión del elemento de unión sin que esta afecte las propiedades mecánicas de los componentes principales [6].

Se han encontrado diferentes trabajos de investigación en los cuales se une alúmina a un metal mediante el método de soldadura fuerte, y en los cuales se han utilizado diferentes formas de unir los componentes principales situando un elemento de unión entre ambos. En la mayoría de los casos, se ha analizado el efecto del contenido de titanio sobre los resultados finales tanto

en la microestructura como en la resistencia que adquiere la unión al final del proceso. Además, se ha evaluado el efecto que tienen el tiempo y la temperatura sobre el espesor de la capa de reacción que se forma en la interfase de la unión durante el procesamiento, y el efecto del espesor de la interfase sobre las propiedades mecánicas [7]. Dentro de los procesos de unión por el método de soldadura fuerte, algunos investigadores han utilizado procesos de metalizado sobre la superficie de la alúmina con el fin de hacer esta superficie más reactiva. Con esto buscan mejorar el mojado de la fase líquida sobre la superficie alúmina, seguida de una difusión atómica y la formación de una zona de reacción en la interfase [8]. La unión de alúmina/acero ha presentado problemas de alta interacción química en la interfase, afectando las propiedades mecánicas de la unión debido a la formación de fases frágiles en la zona de reacción. Por lo tanto, en el presente trabajo se busca analizar la evolución microestructural de uniones $Al_2O_3/AISI\ 410S$, así como las diferentes fases que se formen durante el proceso de unión.

2.1 Objetivo general

Producir uniones alúmina/AISI410S mediante el método de soldadura fuerte utilizando 45Cu-55Ti (% atómico) como elemento de unión y evaluar la evolución microestructural en la interfase de la unión mediante microscopía electrónica de barrido.

2.2 Objetivos específicos

- Producir una serie de compactos densos a partir de polvos de α -alúmina.
- Producir uniones mediante el método de soldadura fuerte empleando Ti-Cu como elemento de unión.
- Caracterizar las fases producidas en la zona de reacción que se forma en la interfase alúmina/AISI410S mediante microscopía electrónica de barrido.
- Evaluar el efecto de los parámetros de unión (temperatura y tiempo) sobre la microestructura de la interfase.
- Evaluar la resistencia al corte de las uniones para encontrar las condiciones, de temperatura y tiempo de permanencia, a las cuales la unión alcanza su máxima resistencia.

2.3 Justificación

Existen diferentes problemas que se presentan en uniones metal/cerámico en las que diferentes investigadores, a través de los años, han venido trabajando. El problema de mojado de la

superficie cerámica, la cual es necesario activar mediante la utilización de un metal altamente reactivo, es uno de los que mayor atención ha recibido. Sin embargo, en la unión acero/alúmina el problema ahora se dirige hacia la superficie del acero. Esto debido a la alta reactividad del Fe con los metales presentes en el elemento de unión, donde la alta difusión de este hacia la interfase puede llevar a la formación de fases complejas y fases frágiles pudiendo provocar la concentración de esfuerzos en la interfase afectando las propiedades mecánicas de la unión y provocando la falla prematura de la misma. Por tal motivo, en el presente trabajo se busca analizar la evolución microestructural en la interfase de la unión $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AISI 410S}$ variando temperatura y tiempo, para lo cual, se hará uso de la técnica de microscopía electrónica de barrido como principal técnica de caracterización.

2.4 Hipótesis

El alto contenido de Ti en el elemento de unión 45Cu-55Ti (% atómico) promoverá la difusión del Fe hacia la interfase de uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AISI 410S}$ debido a la afinidad entre ambos elementos incrementando drásticamente el espesor de la interfase con la temperatura y tiempo de permanencia.

CAPÍTULO 2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Existen diferentes tipos de materiales, entre los cuales se encuentran los metales, cerámicos, polímeros y semiconductores. Cada uno de estos materiales posee estructuras y propiedades distintas, y cuando estos se combinan, surgen los materiales compuestos. Al combinar dos o más materiales para producir los materiales compuestos, se producen propiedades que no se encuentran en ningún material individual. La unión de materiales se puede considerar dentro de la producción de materiales compuestos, debido a que se combinan las propiedades de dos o más materiales para producir un material nuevo con nuevas características [9].

2.1 Unión de materiales

La unión de materiales ha tomado gran importancia a medida que nuevos materiales de ingeniería son necesarios, ya sea para aplicaciones funcionales o estructurales. Con la unión de materiales se busca poder producir piezas complejas a partir de piezas simples, como es el caso del turborreactor mostrado en la Figura 2.1 [10], el cual se divide en tres partes principales: un compresor, una cámara de combustión y una turbina [11].

En un turborreactor la temperatura de trabajo y la presión son diferentes en las tres áreas por lo que se requiere de materiales diferentes, como se muestra en la Figura 2.2 [12]. La sección de compresión opera a temperaturas bajas o medianas, y a menudo se utilizan componentes de titanio. La cámara de combustión trabaja a alta temperatura y se requieren de superaleaciones base níquel. La coraza exterior está sujeta a temperaturas bajas y resultan satisfactorios el aluminio y los materiales compuestos. A esto se debe la importancia de la unión de materiales con propiedades diferentes, ya que, además de producir piezas complejas, se busca aprovechar las propiedades de los materiales y superar las desventajas que limitan su aplicación en ciertas áreas. De esta manera, el rango de aplicaciones de los materiales se incrementa al incrementar la resistencia mecánica, la resistencia a los agentes agresivos, así como la temperatura de trabajo [13].

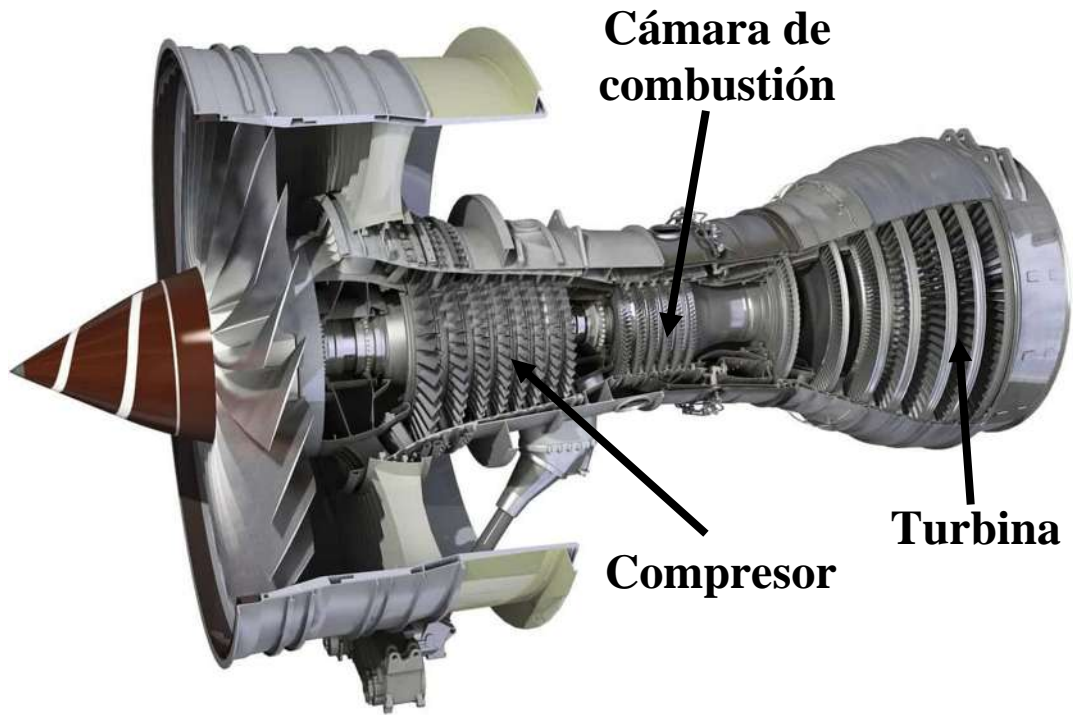


Figura 2.1 Turborreactor que sirve para impulsar un avión. Este aspira aire y lo comprime a alta presión para después pasar a la cámara de combustión, donde los gases productos de la reacción, son expulsados con gran fuerza haciendo girar una turbina [10, 11].

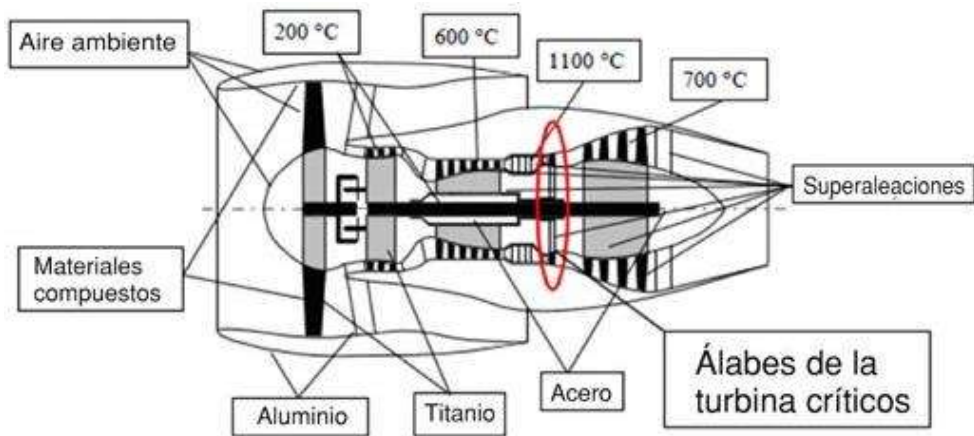


Figura 2.2 Esquema de un turborreactor que muestra las diferentes temperaturas de trabajo y la presencia de diferentes materiales [12].

Existen tres tipos de técnicas generales de unión de materiales (Figura 2.3): uniones mecánicas, las cuales pueden requerir elementos como tornillos, remaches; uniones en fase sólida, como unión por fricción y unión por difusión; y uniones en fase líquida [14], las cuales incluyen un elemento de unión cuyo punto de fusión es menor que el de los componentes principales[15]. Sin embargo, el método de unión que se elija dependerá de los materiales, el diseño de la unión y de las condiciones de servicio predichas [13]. En este reporte se hablará más ampliamente del método de soldadura fuerte por ser el método utilizado para este proyecto, en el cual, es común utilizar un elemento de unión con un metal activo o metalizar la superficie cerámica.

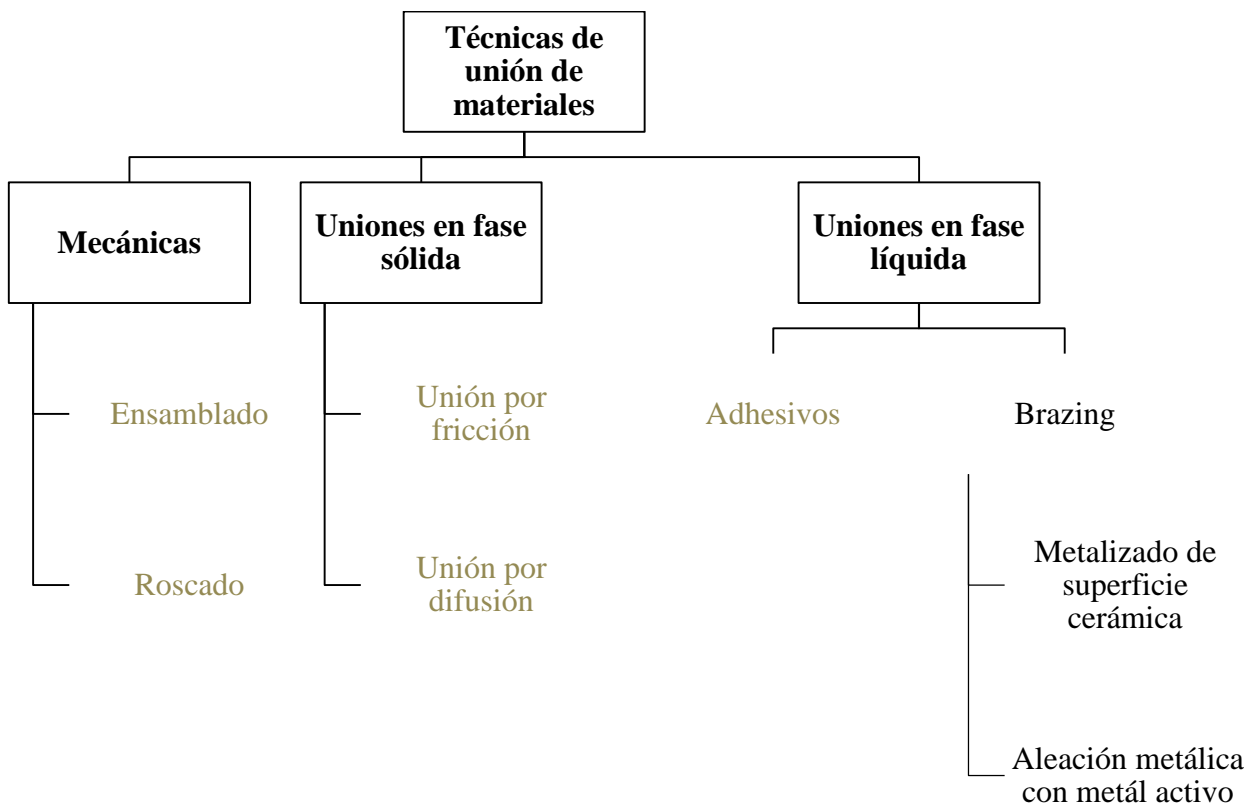


Figura 2.3 Técnicas generales de unión de materiales.

2.2 Soldadura fuerte (brazing)

El interés en la unión de materiales disímiles surgió hace más de 80 años, de acuerdo con antecedentes encontrados donde se desarrollaron varias técnicas para lograr un contacto íntimo entre los componentes y una zona de reacción uniforme y resistente en la unión [16-19]. Por su parte, los cerámicos cobraron gran interés en la unión de materiales disímiles, debido a que poseen excelentes propiedades, como son: resistencia a temperaturas altas, a la corrosión, a la abrasión, etc. Sin embargo, debido a la fragilidad de los cerámicos, es necesario unirlos a un metal para poder aprovechar sus propiedades en aplicaciones donde no podrían utilizarse como materiales individuales [20, 21]. El método de soldadura fuerte es un método utilizado en la unión de materiales disímiles (metal/cerámico) que toma lugar a temperaturas por arriba de los 450 °C y es asociado con la formación de una fase líquida que se da durante el proceso de unión. Esta fase líquida pertenece a una aleación metálica en forma de lámina cuyo espesor debe estar en el orden de las micras (por lo general menor a 50 micras) y cuyo punto de fusión es más bajo que el del metal y el cerámico que se van a unir. La aleación metálica de bajo espesor es situada entre los componentes principales en un arreglo tipo sándwich, la cual, al llegar a la temperatura de fusión, esta funde y fluye por fuerzas de capilaridad a través de los materiales [15]. De acuerdo con Schwartz [22], algunas de las ventajas del método de soldadura fuerte son las siguientes:

- Fabricación económica de multicomponentes complejos.
- Es un método simple para obtener un área de unión extensa.
- Se pueden unir metales a no metales.
- Se pueden unir metales a cerámicos.
- Se pueden producir grandes ensambles en condiciones de libre esfuerzo.
- Técnicas reproducibles y confiables de control de calidad.

De acuerdo con Jacobson y Humpston [6], para elegir un elemento de unión (aleación metálica) para unir materiales, se deben tomar en cuenta las siguientes características:

- Debe tener una temperatura de fusión por debajo del punto de fusión de los materiales a unir.

- Debe mojar los materiales a unir.
- No debe erosionar excesivamente las superficies de los materiales a unir. Las reacciones asociadas en la interfase, las cuales deben ocurrir para formar el enlace metálico, no deben resultar en la formación de grandes proporciones de fases frágiles en la unión, o grandes concentraciones de estas fases, a lo largo de la interfaz u otras regiones críticas de la unión. Similarmente, los productos de la capa de reacción no deben generar otras formas de debilidad tales como poros o que sean susceptibles a la corrosión.
- No debe contener constituyentes o impurezas que podrían fragilizar o debilitar la unión resultante.
- El espesor del elemento de unión debe estar en el orden de las micras, preferentemente menor a 50 micras.

Por otro lado, los cerámicos (materiales con un amplio rango de aplicaciones como materiales refractarios, estructurales, aislantes eléctricos, catalizadores, etc.) tienen, además de la fragilidad, el problema de mojado. Debido a este problema, se han desarrollado técnicas para realizar uniones de metal-cerámico o cerámico-cerámico con el fin de promover el mojado en la superficie cerámica, ya que no cualquier metal moja esta superficie. Es por esta razón que se han desarrollado una serie de aleaciones metálicas que además de promover el mojado, disminuyen el punto de fusión comparado con los elementos individuales [21, 23, 24]. El mojado es una parte esencial durante el proceso de unión por el método de soldadura fuerte, por lo tanto, a continuación se hablará acerca del mojado, el mojado reactivo y el efecto de la rugosidad en el mojado.

2.3 Mojado de un líquido sobre una superficie sólida

La medida científica más ampliamente aceptada y mejor establecida del comportamiento del mojado, es el ángulo de contacto. De acuerdo con Young [6], el ángulo depende solamente de la tensión superficial de los materiales tal como se muestra en la ecuación 2.1 [6].

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SG} - \gamma_{LG} \cos\theta \quad 2.1$$

Donde γ_{SL} es la tensión superficial entre el sólido y el líquido, γ_{SG} es la tensión superficial entre el sólido y el gas, y γ_{LG} es la tensión superficial entre el líquido y el gas [6].

El modelo clásico de mojado está basado en el comportamiento de una gota líquida sobre un sólido con una superficie plana, como se muestra en la Figura 2.4. Al colocar la gota sobre el substrato se crean tres tensiones superficiales, entre la gota y el substrato sólido, entre la gota y el aire, y entre el substrato sólido y el aire. A partir de las tres tensiones superficiales se hace un balance de fuerzas con la ecuación 2.1 de Young [6]:

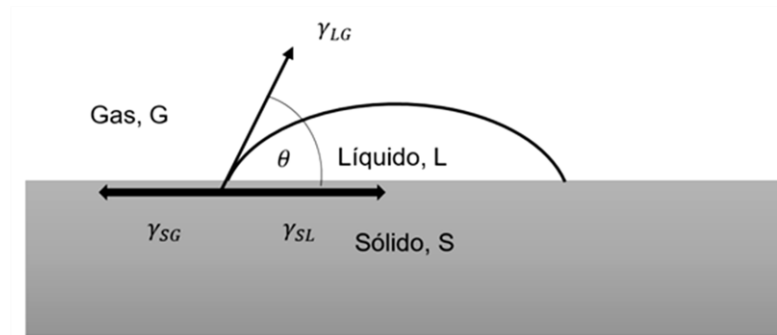


Figura 2.4 Fuerzas de tensión superficial cuando una gota líquida moja una superficie sólida y el ángulo de contacto es menor a 90° [6].

El ángulo de contacto θ provee una medida de la calidad del mojado. Así, se dice que cuando el ángulo θ es menor de 90° , entonces ocurre mojado de la gota líquida sobre el substrato. Pero, cuando el ángulo es mayor a 90° , la ausencia del mojado sobre el sustrato es evidente ya que esta tiende a ser esférica (Figura 2.5) [25].

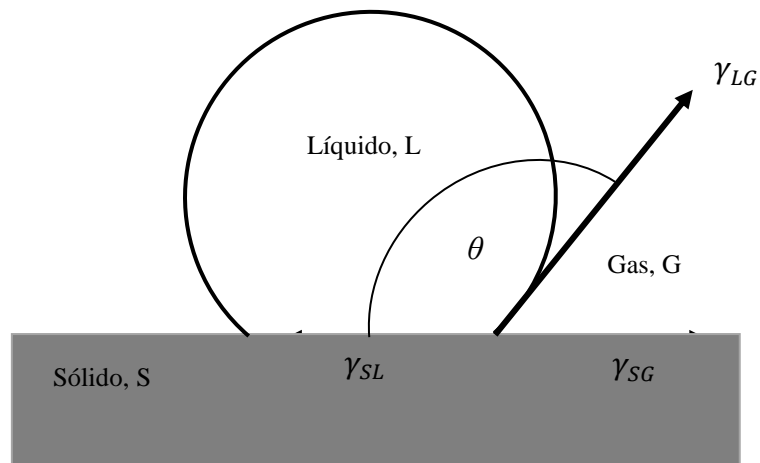


Figura 2.5 Fuerzas de tensión superficial cuando una gota líquida no moja una superficie sólida y el ángulo de contacto es mayor a 90° [25].

2.3.1 Efecto de la rugosidad en el mojado

Ahora ¿Qué pasa con la mojabilidad de una superficie rugosa? Wenzel [26] fue el primero en estudiar el fenómeno de mojado en superficies rugosas y más tarde Cassie y Baxter [27] en 1944, quienes estudiaron superficies hidrofóbicas (repelentes al agua) [28]. De acuerdo con Wenzel [26] la mojabilidad es altamente influenciada por la rugosidad de la superficie y el mojado ocurre cuando una interfase sólido-gas es remplazada por una sólido-líquido. La relación superficial varía con las condiciones del sistema y pueden variar durante el proceso de mojado, dependiendo de la morfología de la superficie. Ya que cada interfase tiene su propia energía superficial, el resultado es un incremento o decremento neto del total de la energía superficial.

En un área medida con una superficie rugosa, hay mayor superficie y por lo tanto mayor intensidad en la energía interfacial que en la misma unidad de área medida de una superficie lisa. Esto envuelve un cambio proporcional en las características de mojado del sólido. Esto nos dice que cuando una gota moja un sólido, la superficie bajo la gota es mayor si la superficie es rugosa que si es lisa. Como consecuencia, hay un decremento en la energía neta más grande, y por lo tanto hay un esparcimiento de la gota más rápido sobre la superficie rugosa. Pero si la superficie es inerte al líquido (repelente), la gota asumirá una forma más esférica (de ángulo de contacto

mayor a 90°). Esto quiere decir que a medida que la rugosidad incrementa en la superficie del sólido, la liofilia (existe mojado de un material líquido sobre una superficie) o liofobia (no hay mojado de un material líquido sobre una superficie, por lo que esta es repelente al líquido) de la superficie también lo hace. Wenzel [26] tomó en cuenta un factor de rugosidad (ecuación 2.2) y lo agregó a la ecuación de Young, quien asumió el mojado en una superficie completamente lisa, dando como resultado la ecuación 2.3.

$$r = \text{factor de rugosidad} = \frac{\text{superficie actual}}{\text{superficie geométrica}} \quad 2.2$$

La superficie actual se refiere a la superficie con rugosidad, la cual será mayor que la superficie lisa (que en la ecuación 2.2 es la superficie geométrica).

$$\cos\phi_W = r\cos\theta_Y \quad 2.3$$

Donde ϕ_W es el ángulo de Wenzel, r es el factor de rugosidad y θ_Y es el ángulo de Young. Por lo tanto, mediante la ecuación de Young y el factor de rugosidad, Wenzel [26] pudo calcular el ángulo de contacto para superficies rugosas [28].

Las superficies rugosas en la unión de materiales por el método de soldadura fuerte son comunes, ya que dentro de la preparación de los componentes a unir, se requiere de la creación de una superficie rugosa logrando incrementar la el área de contacto y la afinidad de esta por el líquido.

El mojado se puede analizar mediante dos tipos de ángulo de contacto, el estático y el dinámico (gota que se encuentra inclinada por la fuerza de gravedad, que por lo general se encuentra en una ventana o el parabrisas de un auto y que incluye un ángulo de avance y uno de retroceso). Este ángulo de contacto dinámico está representado en la Figura 2.6 [29]. Sin embargo, el ángulo de contacto más comúnmente utilizado para las mediciones es el estático, que corresponde al de la Figura 2.4.

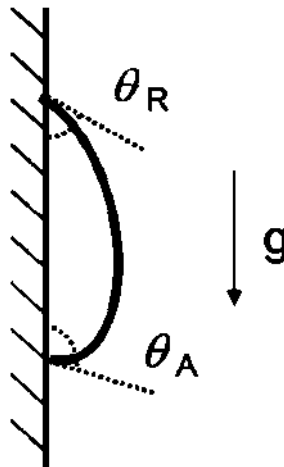


Figura 2.6 Histéresis del mojado dinámico donde θ_R es el ángulo de retroceso, θ_A es el ángulo de avance y g es la gravedad que hala la gota hacia abajo. La gravedad hala la gota mientras la histéresis la mantiene en su lugar [29].

Las dos formas usadas para medir el ángulo de contacto estático son mediante el método de la gota colocada en una superficie sólida y el de la gota colgante [30]. Además, existen varias maneras de medir el ángulo de contacto con el método de gota sésil, entre las cuales están, el método lateral (side-on), que es el comúnmente usado; y el método arriba-abajo (top-down), que consiste en observar la gota desde la parte alta. También existen tres modelos matemáticos que se pueden usar para calcular el ángulo de contacto, los cuales son: el algoritmo del ángulo medio (half-angle), Análisis axisimétrico del perfil de la gota (ADSA: por sus siglas en inglés) y el algoritmo del perfil de la gota (drop shape) [31]. Gu y col. [32] midieron el ángulo de contacto mediante la gota sobre la superficie sólida utilizando la técnica de método lateral. Ellos aplicaron los algoritmos del ángulo medio y ADSA y de acuerdo con sus resultados, el algoritmo del ángulo medio es más exacto cuando se miden ángulos agudos (menores de 90°), y recomiendan el algoritmo ADSA para medir ángulos obtusos (mayores de 90° ; cuando se buscan una superficie liofóbica, los ángulos obtusos son los deseados).

2.3.2 Mojado reactivo

El mojado en materiales cerámicos es un problema en el que se ha venido trabajando desde hace muchos años. Las superficies de estos materiales por lo general no son reactivas en presencia de cualquier metal, por lo que se han desarrollado técnicas que permitan unir un material cerámico a

un metal promoviendo un mojado reactivo mediante la unión por el método de soldadura fuerte. Un mojado reactivo ocurre progresivamente cuando el líquido altera la superficie; esto es cuando el líquido contiene algún surfactante (agente que actúe en la superficie), un soluto reactivo (reactiva y reacciona con la superficie) o la superficie es porosa (infiltración de sustancias reactivas en los poros), y es progresivamente invadida por el reactivo [33]. El mojado reactivo toma lugar en sistemas metal/cerámico donde ocurren reacciones en la interfase de la unión que llevan a la formación de capas continuas de nuevos compuestos [34]. Además, envuelve siempre un cambio químico en la interfase [35]. Bormashenko [36] estudió el ángulo de contacto aparente del mojado reactivo para superficies: lisas; rugosas, donde, de acuerdo con el régimen de Wenzel, la energía superficial incrementa linealmente con la rugosidad de la superficie, además el mojado solo se queda donde descansa la gota [Figura 2.7a)]; y heterogéneas (incluyendo poros), donde de acuerdo con el régimen de Cassie, existe humedad fuera del radio donde descansa la gota [Figura 2.7b)] [27].

Bormashenko [36] asume que la reacción química conlleva al cambio en las energías específicas interfaciales por un lado. Por otro lado, lleva a la liberación de la energía específica del sólido. Él demostró que el ángulo de contacto aparente del mojado reactivo es independiente de las contribuciones del sólido, llamadas campos externos, y de la liberación de calor.

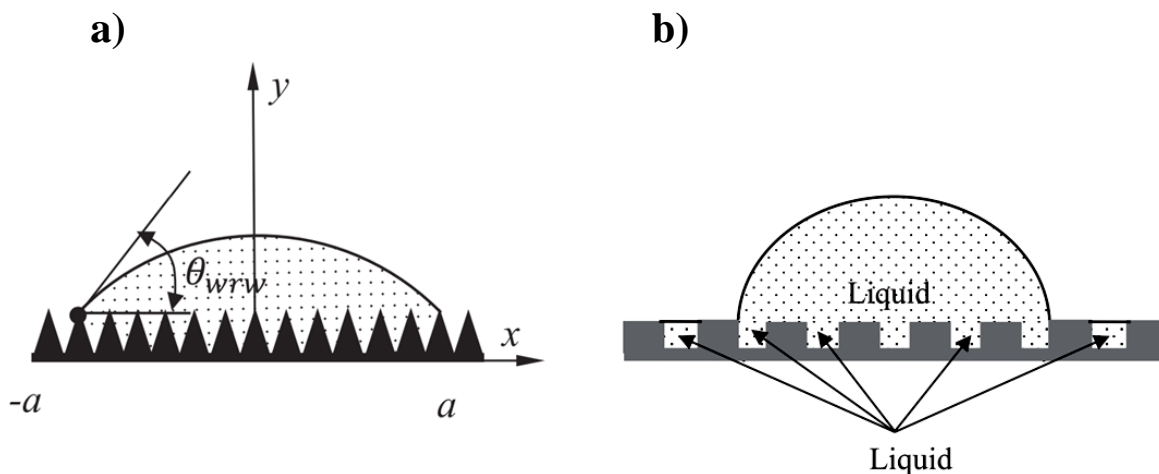


Figura 2.7 Regímenes a) de Wenzel que considera el mojado reactivo para superficies rugosas químicamente homogéneas, implicando la penetración total de un líquido en la rugosidad de una superficie; y b) de Cassie-Baxter para superficies químicamente heterogéneas [27].

2.4 Alúmina

Uno de los óxidos cerámico de mayor interés en esta área de investigación es la alúmina, pues existen una gran variedad de investigaciones en torno a la unión alúmina/metal por el método de soldadura fuerte [20, 21] donde el mojado reactivo es una parte integral del proceso [36]. La alúmina es un material cerámico muy versátil, sus propiedades la hacen atractiva para aplicaciones en donde la temperatura es un factor crítico. El gran interés sobre las diferentes propiedades de la alúmina la hacen un material ampliamente utilizado en diferentes aplicaciones donde las condiciones ambientales son críticas [37-41]. Su dureza ha permitido darle forma a la industria del abrasivo (pudiendo ser utilizado en aplicaciones de corte, pulido y triturado), que es de las más antiguas, y rentables, ya que en el mundo, en un momento determinado, una empresa está utilizando un abrasivo para dar forma a piezas de manufactura [42]. La fragilidad de la alúmina limita el rango de aplicaciones de este material, como es el caso de las aplicaciones estructurales, donde las condiciones de trabajo son extremas [43]. Es por eso que existe una gran variedad de trabajos de investigación enfocados a superar la fragilidad de la alúmina y mejorar sus propiedades mediante diferentes técnicas de sinterización, en los cuales se busca controlar el crecimiento de grano durante el proceso y lograr una densificación alta [44-47]. Tal es el caso de varios trabajos de investigación que Krell realizó a lo largo de varios años con diferentes colaboradores [48-51], los cuales se han enfocado al estudio de partículas de alúmina de tamaño nanométrico y en la obtención de una microestructura de grano fino al final de la sinterización. La dependencia de la resistencia de sólidos de alúmina sobre el tamaño de partícula fue una de los resultados que Krell y col. [52] reportaron en uno de sus trabajos realizados con anterioridad. Otra técnica para controlar el crecimiento de grano durante la sinterización es mediante la utilización de aditivos que actúan como partículas de anclaje, limitando el crecimiento de grano [53]. Sin embargo, estos aditivos pueden modificar las propiedades del material final [44]. La obtención de la alúmina puede partir de diferentes precursores, como son la bohemita, la gibsitita y la bayerita. Para llegar a la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, esta pasa por diferentes fases (a medida que se aumenta la temperatura) cuando se somete a un tratamiento térmico. Lamouri y col. [54] utilizaron la bohemita como precursor y estudiaron la transformación de polvos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pasando por δ , θ hasta llegar a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante la sinterización.

Para satisfacer los requerimientos estructurales, en muchos casos la alúmina debe ser unida a un metal [55]. Debido a sus excelentes propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión, y estabilidad química y térmica, el cerámico Al_2O_3 es altamente atractivo para usarlo en aplicaciones estructurales [56]. La dureza (1650 HV) de la alúmina es solo excedida por el diamante y algunas sustancias sintéticas, tales como, el carburo de silicio. A esta propiedad se debe su uso como un material abrasivo. Por otro lado, su punto de fusión alto (por arriba de 2000 °C) coloca a la alúmina dentro de los materiales refractarios, además de ser utilizada en recubrimientos de hornos especiales [42]. Dentro de la literatura encontrada de uniones alúmina/metal, se han reportados densidades del componente alúmina mayores al 90 % para asegurar una alta resistencia del componente cerámico, como es el caso de Lémus y col. [21] quienes realizaron uniones Al_2O_3/Ti utilizando compactos de alúmina con densidad mayor al 90 %; Kar y col. [57], quienes realizaron uniones $Al_2O_3/SS\ 304$, utilizaron compactos de alúmina con una densidad del 97 %. No se encontró algún trabajo que reporte una densidad idónea para la unión de un metal a un cerámico mediante la técnica de soldadura fuerte, sin embargo, trabajos enfocados a mejorar las propiedades mecánicas durante la sinterización de alúmina, se enfocan en lograr altas densidades (mayores al 95 %) con tamaños de partículas finos [44, 52].

Las dos técnicas más comunes que han sido desarrolladas para unir un cerámico a un metal mediante la técnica de soldadura fuerte son: la unión mediante una aleación conteniendo una pequeña cantidad de un metal activo [58-61] y la otra es la metalización de la superficie del cerámico previo a la unión [8, 21, 62, 63].

2.5 Metal activo

Para ampliar el rango de aplicaciones de la alúmina, generalmente es unida a un metal mediante el método de soldadura fuerte. Para lograr la unión de este cerámico al metal, el mojado reactivo es esencial en este proceso [36]. Para promover el mojado reactivo en la alúmina se han desarrollado una serie de elementos de unión conteniendo un pequeño porcentaje de un metal activo (Zr, Ti, Hf) [64], pero el más común es la aleación de AgCu con un pequeño porcentaje de Ti con el cual, el ángulo de contacto disminuye dramáticamente ya que actúa como el metal activo y promueve el mojado en la superficie alúmina [20, 58, 61, 65]. Kozlova y col. [66] estudiaron los estados iniciales del mojado de alúmina por aleaciones AgCuTi. De acuerdo con ellos, la medición del ángulo de contacto mediante la técnica de la gota que descansa en un

sólido, presenta dos inconvenientes a la hora de estudiar la dinámica de humectación de aleaciones compuestas por varios metales: el primero es debido a que el proceso se lleva a cabo durante el calentamiento para poder fundir la aleación (donde comienza el esparcimiento de la gota desde la temperatura líquidus y continua durante la temperatura experimental); el segundo inconveniente es que durante los primeros momentos se produce la fusión y la propagación al mismo tiempo. La técnica de la gota sobre la superficie sólida (gota sésil) se ve limitada cuando las etapas de esparcimiento se dan en plazos más largos (etapa comprendida entre el ángulo de 90° y el final donde la propagación se produce lentamente, $1\mu m s^{-1}$). Para superar estos inconvenientes ellos utilizaron la técnica de la gota dispensada, que permite separar los procesos de fusión y difusión. En esta técnica la aleación AgCuTi es calentada en un crisol hasta su temperatura de fusión para que después el líquido sea extruido a través de un capilar y depositado sobre la superficie de alúmina. Luego la gota se dispersa como ocurre en la técnica de la gota sobre la superficie sólida. El inconveniente de esta técnica es que parte del Ti reaccionó con el crisol y el capilar ya que están hechos de alúmina. Por lo tanto, el porcentaje del contenido del Ti disminuyó en la gota depositada sobre el sustrato.

La Figura 2.8 muestra la curva de mojado obtenida por Kozlova y col. [66] donde se observa que el ángulo de contacto disminuye con el tiempo mientras que el diámetro de la base de la gota incrementa. De acuerdo con sus resultados, ellos observaron que el ángulo de contacto decrece rápidamente en tiempos cortos, con un promedio de esparcimiento de $5 mm s^{-1}$, pero a tiempos más largos la velocidad es de tan solo $1\mu m s^{-1}$, este cambio en la velocidad de esparcimiento se puede observar claramente en la gráfica de la Figura 2.8.

Después del estado inicial, el cual se refiere a un mojado no reactivo, observaron un ángulo de contacto bajo en el sistema AgCuTi/alúmina seguido de dos etapas reactivas: la primera es la formación en la interfase de titanio suboxidado (fase rica en titanio) donde se dio una velocidad de esparcimiento rápido; La segunda etapa comprende la formación del compuesto Cu_3Ti_3O , al cual atribuyeron la disminución de la velocidad de esparcimiento. Con esto demostraron que en este tipo de sistemas, el mojado se da en varias etapas.

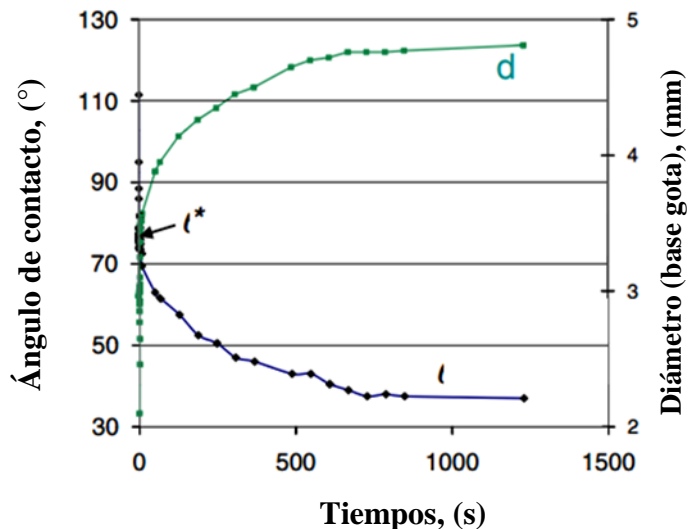


Figura 2.8 Ángulo de contacto y diámetro de la base de la gota contra tiempo graficados durante la observación del esparcimiento de la aleación líquida CuAg-0.76 (wt%) Ti a 850 °C [66].

Existe una gran variedad de uniones de materiales disímiles mediante la técnica de soldadura fuerte donde se busca siempre lograr una unión exitosa promoviendo un mojado reactivo del metal líquido sobre el cerámico. Cao y col. [20] utilizaron una aleación de AgCu con un 7.89 % en peso de Ti como metal activo para promover el mojado sobre la superficie alúmina. Aunque ellos no estudiaron el efecto del contenido del titanio, observaron la formación de productos conteniendo Ti en la zona de reacción adyacente al componente alúmina, pues en base a sus resultados observados por MEB que buena parte del Ti se deposita sobre la superficie alúmina, gracias a su alta actividad química [67], después de que el elemento de unión se funde.

2.6 Metalizado de la superficie cerámica

Otra técnica para promover el mojado en una superficie cerámica es mediante la metalización de esta. En este caso la superficie inerte del cerámico se transforma en una superficie reactiva mediante la depositación de un elemento reactivo sobre esta. El metalizado de superficies cerámicas ha sido estudiado desde hace más de 50 años [68], siendo Nolte [18, 69, 70] uno de los principales investigadores sobre este tema, ya que gran parte de sus trabajos de investigación estuvieron enfocados a la metalización de superficies para uniones por el método de soldadura

fuerte. Él principalmente ha estudiado recubrimientos de mezclas de polvos de manganeso con molibdeno, fierro o tungsteno, los cuales son aplicados mediante aspersion o brochas y posteriormente son sometidos a un tratamiento térmico para que el recubrimiento se sinterice y se fije a la superficie cerámica. Después, ya que el elemento de unión no moja tan fácil al Mo o W, la superficie es metalizada con diferentes capas de metales que dependerán del elemento de unión que sea utilizado. Por ejemplo, si el metal utilizado fuera Ag, el metalizado lo hacía con una capa de Ni y después una de Cu para convertir la superficie inerte a una reactiva. De acuerdo con Nolte [69] el uso de Mn, cuando es aplicado a lo largo de una superficie cerámica con un metal refractario seleccionado del grupo Mo, W y Fe, este provee una unión de buena calidad caracterizada por su buena reproducibilidad y resistencia.

Xin y col. [8] metalizaron la superficie alúmina con Ti y Mo para realizar uniones de alúmina con Fe-33Ni-17Co (% en peso) utilizando un elemento de unión Ag-28Cu (% en peso). Después de que se depositó el Ti y Mo sobre la superficie cerámica, esta se sometió a un proceso de sinterización. Por lo que, previo a realizar las uniones, se caracterizó la superficie metalizada de alúmina mediante difracción de rayos X, donde encontraron las fases TiO y Ti₃Al resultantes del proceso de sinterizado. El molibdeno fue utilizado como barrera para evitar que el titanio difundiera hacia la interfase. No obstante, a medida que se incrementó el tiempo de unión, encontraron que el Mo difundía para reaccionar con Ni debido a su alta solubilidad en este. Sin embargo, también el Ti difundió y reaccionó con el elemento Ni resultando en la formación de intermetálicos Ni₃Ti, lo cual causó un efecto negativo en la resistencia de la unión.

Fu y col. [62] estudiaron el efecto del contenido de Ti sobre la microestructura y la resistencia al corte en uniones de alúmina/cobre. En este caso, ellos metalizaron la superficie cerámica utilizando polvos metálicos Sn_{0.3}Ag_{0.7}Cu conteniendo partículas de Ti de 40 μm, variando el contenido de Ti de 2 a 8 (% en peso) (Figura 2.9). Estos polvos metálicos fueron aplicados hasta lograr un espesor de 50 μm para después someter las muestras a un proceso de calentamiento hasta 900 °C por 30 minutos, donde los espesores finales variaron de 20 a 40 μm para contenidos de Ti de 2 a 6 (% en peso), respectivamente. Para el contenido de 8 (% en peso), la capa de metalizado no fue homogénea [Figura 2.9d)], por lo que procedieron a desbastar hasta lograr un espesor de 20 μm en toda la superficie. En la muestra de la Figura 2.9b), observaron el metalizado más uniforme sobre la superficie cerámica metalizada con los polvos conteniendo 4 %

de Ti. Al analizar la capa de metalizado mediante análisis EDS, encontraron precipitados de Ti_6Sn_5 que fueron incrementando a medida que se aumentó el contenido de Ti. Estas fases tuvieron un efecto negativo en la resistencia del material, lo cual, fue observado una vez que se realizó la unión alúmina/cobre y que se le realizaron las pruebas al corte. Además observaron una zona rica en Ti en la interfase entre el sustrato alúmina y la capa de metalizado, indicando la tendencia de este elemento a difundir al sustrato cerámico. Mediante análisis de rayos X, observaron que la fase formada en la superficie alúmina pertenece a una fase TiO , la cual fue observada en todo los casos analizados. Cuando el contenido de Ti fue de 2 %, la formación de esta fase se vio limitada. Por otro lado, cuando el contenido de Ti fue de 8 %, la presencia de los precipitados intermetálicos incrementó afectando la resistencia de la unión alúmina/cobre como se muestra en la Figura 2.10.

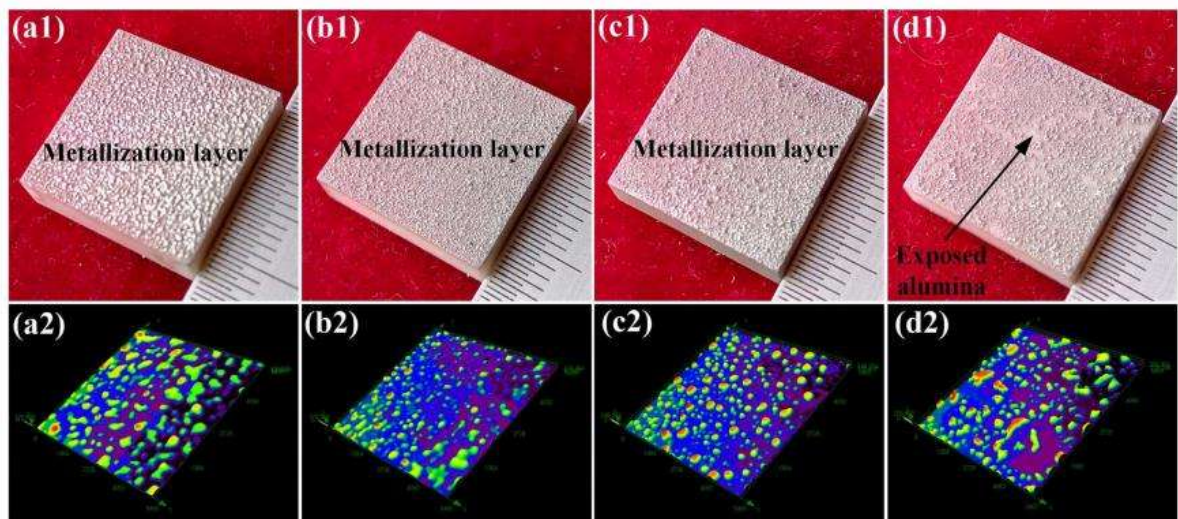


Figura 2.9 Imágenes macro y morfología en 3D de sustratos de alúmina metalizados, con tratamiento térmico a 900 °C y 30 minutos, conteniendo (a1) y (a2) 2% de Ti, (b1) y (b2) 4 % de Ti, (c1) y (c2) 6 % de Ti y (d1) y (d2) 8 % de Ti [62].

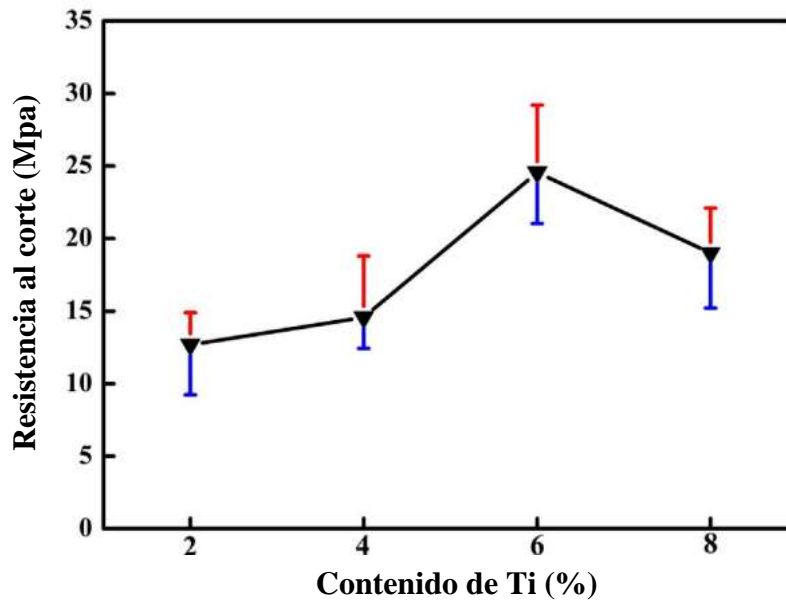


Figura 2.10 Efecto del contenido de Ti sobre la resistencia al corte de uniones alúmina/cobre unidas por el método de soldadura fuerte a 600 °C durante 5 minutos [62].

Lemus y col. [21] realizaron uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ utilizando un elemento de unión de Au. Ellos metalizaron la superficie alúmina con Mo (Figura 2.11) mediante depositación química cuyo propósito fue incrementar el área inicial de contacto con la alúmina. Ellos analizaron uniones con dos espesores diferentes de metalizado de molibdeno (2 y 4 μm de espesor), con tiempo de unión de 5 y 2.5 minutos y temperatura de 1100 °C. Ellos observaron uniones exitosas para ambos espesores del recubrimiento. Por otro lado cuando las uniones se realizaron sin molibdeno, las muestras se separaron durante la preparación metalográfica, atribuyendo el hecho a la baja resistencia de la unión.

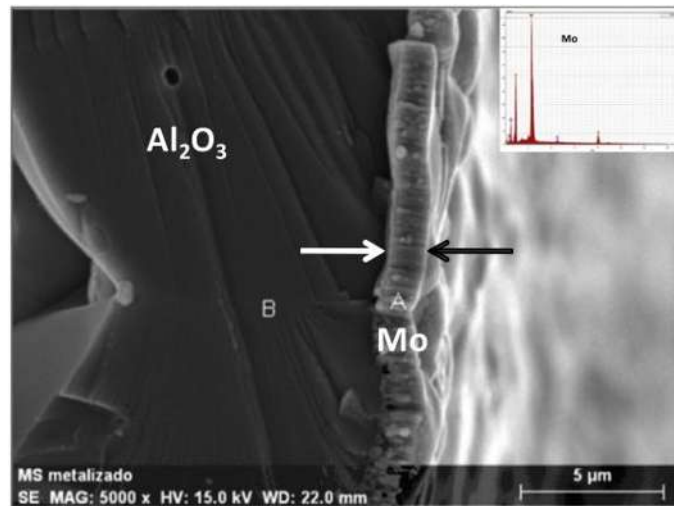


Figura 2.11 Metalizado de superficie alúmina con Mo mediante CVD [21].

La Figura 2.12 muestra la sección transversal de las uniones con recubrimiento de Mo de $2\ \mu\text{m}$ y $4\ \mu\text{m}$ en el sustrato cerámico. En la Figura 2.12a) observaron la dispersión del Mo dentro del Au; mientras que en la Figura 2.12b) observaron concentraciones del Mo dentro del mismo elemento. Cuando ellos incrementaron el tiempo de 2.5 a 5 minutos (para metalizado de $4\ \mu\text{m}$ de Mo), observaron la concentración del Mo formando una línea cerca de la superficie cerámica. Los parámetros que Lemus y col. [21] consideraron fueron la temperatura, el tiempo y el espesor del recubrimiento del molibdeno, considerando como más importante la temperatura debido al hecho de que en un proceso activado térmicamente, un pequeño cambio en la temperatura resultará en un gran cambio en la cinética del proceso comparado con otros parámetros.

En el caso del trabajo de Lemus y col. [21], el rol del recubrimiento del Mo tiene dos propósitos principales: incrementar el área de contacto inicial con la alúmina y promover la formación de una intercapa con metales duros que tengan un coeficiente de expansión térmica relativamente bajo que pueda evitar las fallas prematuras de la unión.

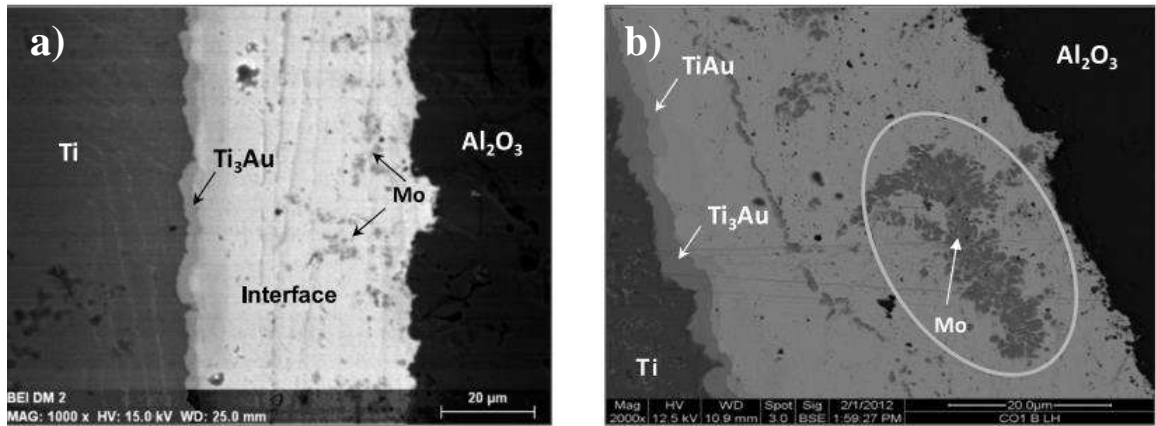


Figura 2.12 Sección transversal de uniones $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mo/Au/Ti}$ unidas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ con recubrimiento de Mo de a) $2\ \mu\text{m}$ de espesor y 5 minutos de tiempo de unión y b) con $4\ \mu\text{m}$ de espesor y 2.5 minutos de tiempo de unión [21].

2.7 Efecto del contenido del Ti en la interfase de uniones metal/cerámico

Diversos estudios sobre el efecto del contenido de Ti (en una aleación utilizada como elemento de unión) sobre el desarrollo microestructural de la zona de reacción adyacente a la alúmina, han sido desarrollados por diferentes investigadores que buscan promover un mojado sobre la superficie cerámica y una unión exitosa de un sistema metal-cerámico o cerámico-cerámico [7, 8, 23, 58, 61]. Tal es el caso de Niu y col. [7] quienes estudiaron el efecto del contenido de Ti a una temperatura de $880\text{ }^\circ\text{C}$ y un tiempo de permanencia de 10 minutos para un sistema alúmina/TiAl. Utilizaron una aleación eutéctica de Ag-28Cu variando el contenido de Ti de 0 a 8 % en peso y observaron un cambio en la microestructura de la interfase de la unión con el incremento del contenido de Ti; el espesor de la zona de reacción $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al})_3\text{O}$, formada sobre la superficie alúmina, incrementó con el contenido de Ti. Por otro lado, mediante la evaluación de la resistencia al corte, encontraron que la máxima resistencia fue de 102 MPa con un contenido del 2% de Ti (Figura 2.13).

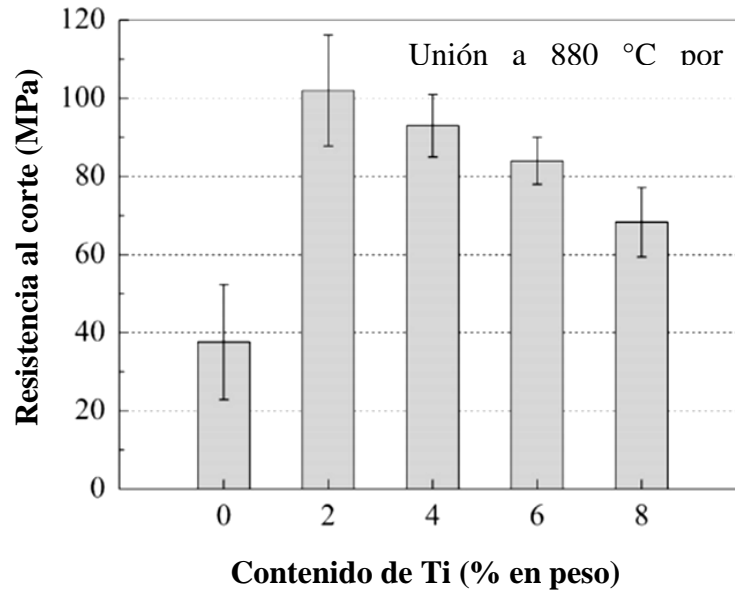


Figura 2.13 Efecto del contenido de Ti sobre la resistencia al corte del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$ unido a 880 °C por 10 minutos [7].

2.8 Efecto de la temperatura y el tiempo sobre la interfase y la resistencia de la unión

Los principales parámetros en la unión de materiales por el método de soldadura fuerte son la temperatura y el tiempo. Estos parámetros han sido investigados con el fin de evaluar el efecto que tienen sobre la evolución microestructural (interfase) y la resistencia de la unión. La temperatura es el parámetro más importante en el proceso de la unión ya que un pequeño cambio en la temperatura resultará en un gran cambio en la cinética del proceso, además todos los mecanismos de la unión son sensibles a la temperatura. Con la temperatura se incrementa la interacción en la interfase metal-cerámico al incrementar la movilidad de los átomos y de las dislocaciones durante la unión [14].

2.8.1 Efecto de la temperatura y el tiempo en la Interfase de la unión

La interfase juega un papel muy importante en la unión de materiales, ya que estas afectan directamente las propiedades mecánicas del material. La interfase constituye una discontinuidad de propiedades que corresponden al metal y al cerámico; es el producto de una difusión de elementos o de una reacción química entre los componentes y el elemento de unión, lo cual

traería la aparición de nuevas fases [71]. Otro problema que se suma a la unión de sistemas cerámico/metal, son los posibles productos de reacción [72] pues puede ser que la aparición de compuestos intermetálicos afecten la resistencia de la unión.

Las propiedades de una sistema metal-cerámico tales como, eléctricas, ópticas, magnéticas y mecánicas, a menudo dependen de la interfase. En general, cuando se une un metal a un cerámico, las morfologías presentes en la interfase de la unión son clasificadas en tres grupos principales.

- Interfases donde no hay reacción ni difusión: la unión se da por a) fuerzas de amplio rango donde predominan los mecanismos de polarización (materiales dieléctricos), fuerzas de rango medio (algunos nm) que corresponde a las interacciones de van der Waals, y las fuerzas de rango corto (0.1-0.2 nm) envolviendo fuertes enlaces químicos inter-moleculares.
- Interfases con zona de difusión: las interfases se originan por la interdifusión entre el metal y el cerámico.
- Interfases con zona de reacción: la mayoría de las uniones metal cerámico reaccionan químicamente en la interfase.

La Figura 2.14 representa los tres casos comunes de interfases en uniones metal-cerámico [14].

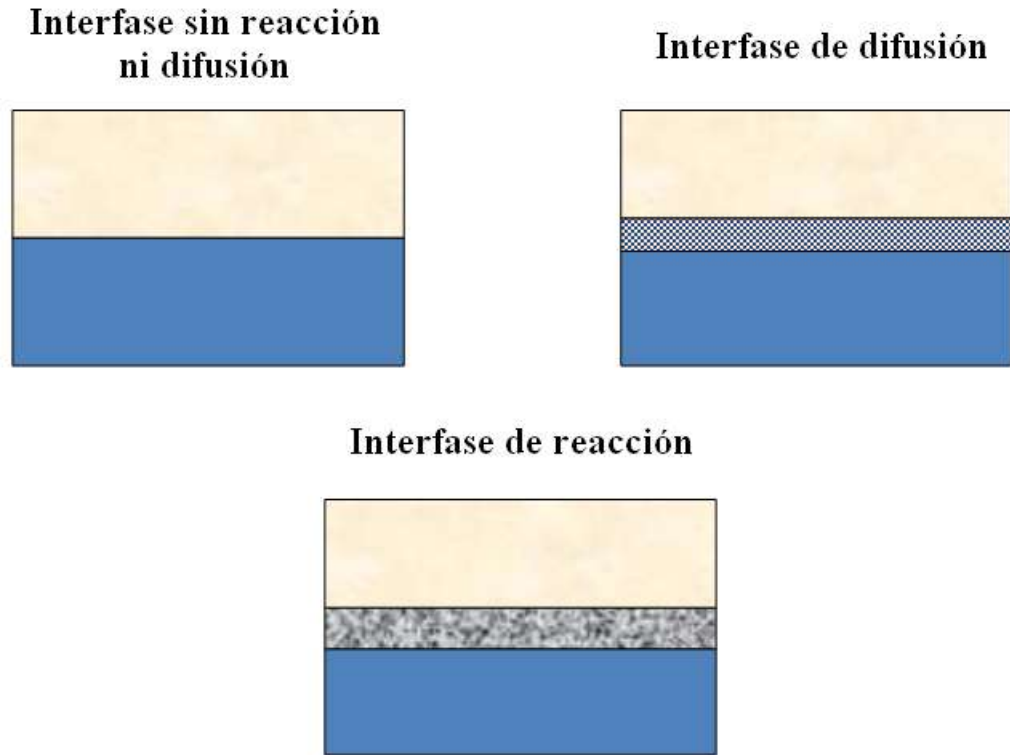


Figura 2.14 Interfases comunes en uniones metal-cerámico [14].

El tiempo y la temperatura tienen un efecto importante sobre el desarrollo microestructural en la interfase, aspecto en el que han puesto especial atención varios investigadores que han desarrollado trabajos enfocados a este tema. Tal es el caso de Ali y col. [58], quienes realizaron uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag-Cu-Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con el fin de evaluar la evolución microestructural en la interfase utilizando tres temperaturas (815, 845 y 875 °C) y variando tiempos de 2 a 300 minutos. Ellos observaron mediante imágenes de MEB que a medida que la temperatura y el tiempo aumentaban, el espesor de la zona de reacción incrementaba significativamente. Cao y col. [20] evaluaron el efecto de la temperatura sobre la microestructura en uniones de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AgCuTi}/\text{Fe-Ni-Co}$ demostrando que la temperatura afecta la interfase, ya que la zona de reacción adyacente a la alúmina incrementa con la temperatura (Figura 2.15).

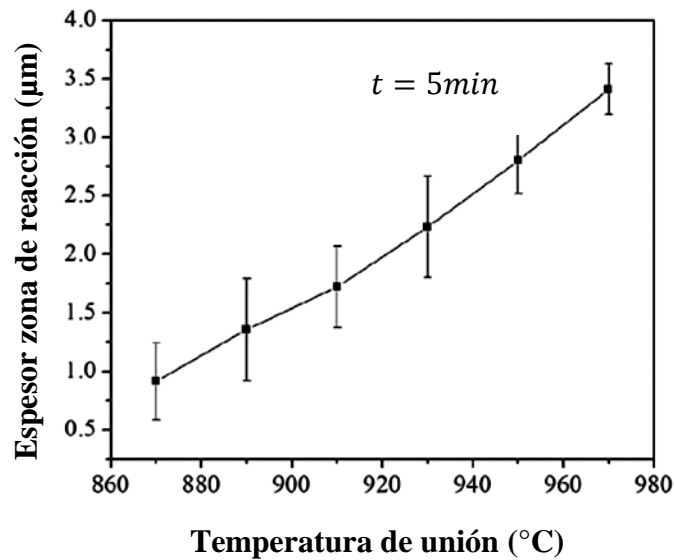


Figura 2.15 Influencia de la temperatura de unión sobre el espesor de la zona de reacción en uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AgCuTi}/\text{Fe-Ni-Co}$ [20].

2.8.2 Efecto de la temperatura y el tiempo en las propiedades mecánicas de la unión

La mayoría de los materiales, cuando están en servicio, están sujetos a fuerzas o cargas. Por lo tanto, en cualquier situación, es necesario conocer las características de cada material al momento de diseñar el componente para asegurar que no resulte deformación alguna o que ocurra alguna fractura durante la aplicación. El comportamiento mecánico de los materiales refleja la relación entre su respuesta o deformación cuando se aplica una carga o fuerza. Las propiedades mecánicas importantes son resistencia, dureza, ductilidad y rigidez [73].

El rol de un ingeniero es determinar la distribución de esfuerzos dentro de componentes que están sujetos a cargas bien definidas. Lo cual puede ser posible mediante pruebas experimentales y/o teóricas y matemáticas de análisis de estrés [73].

Si una carga es estática o tiene cambios muy lentos y es aplicada uniformemente sobre una sección transversal o superficie de un componente, el comportamiento mecánico puede ser determinado por una simple prueba de esfuerzo-deformación. Existen tres principales formas en

las cuales una carga puede ser aplicada: tensión, compresión y de corte (Figura 2.16). En la prueba de tensión [Figura 2.16a)] una muestra es deformada hasta su fractura con una carga que incrementa gradualmente, la cual es aplicada en forma uniaxial sobre su eje longitudinal. La máquina de pruebas de tensión está diseñada para alargar las muestras a una velocidad constante y, continuamente y simultáneamente mide la carga aplicada (con una celda de carga) y los alargamientos (con un extensómetro). Las pruebas de compresión [Figura 2.16b)] se llevan a cabo cuando las fuerzas ejercidas durante el servicio del material son de este tipo. Estas pruebas son conducidas de forma similar a las de tensión, con la excepción de que la fuerza aplicada es compresiva y la muestra se contrae. Para pruebas aplicadas usando fuerzas de corte, como lo muestra la Figura 2.16c), el esfuerzo cortante τ es calculado de acuerdo con la ecuación 2.4.

$$\tau = \frac{F}{A_0} \quad 2.4$$

Donde F es la carga o fuerza aplicada de forma paralela en las caras superior e inferior de la muestra, las cuales tienen un área inicial A_0 [73].

La resistencia al corte es comúnmente utilizada en uniones metal/cerámico, con el fin de medir la resistencia de la interfase de la unión. Existen diferentes parámetros que pueden afectar en la resistencia de la unión como es el caso del titanio, ya mencionado anteriormente. El efecto de la temperatura y el tiempo sobre la resistencia de la unión ha sido investigado para diferentes sistemas de unión por el método de soldadora fuerte.

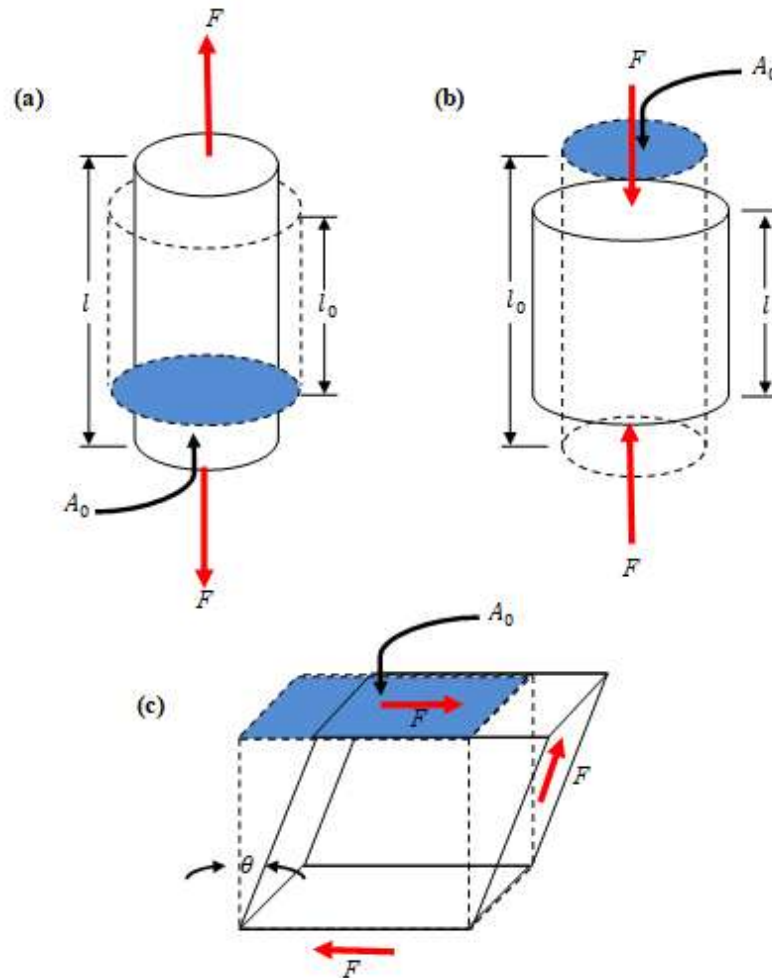


Figura 2.16 Formas principales en las que se puede aplicar una carga: a) tensión, b) compresión y c) corte [73].

Beeranur y col. [74] evaluaron la resistencia de la unión en función del tiempo en uniones alúmina/SS304 utilizando un elemento de unión Ag-Cu-Ti a una temperatura de 830°C. Los tiempos utilizados fueron 10, 20, 30, 40 y 50 minutos encontrando que su máxima resistencia fue alcanzada cuando el tiempo fue de 10 minutos y esta fue de 88 ± 8 MPa (Figura 2.17). Ellos observaron que al incrementar el tiempo a más de 10 minutos, la resistencia de la unión disminuía. Tal comportamiento lo atribuyeron a la presencia de fases frágiles como, Cu_2TiO_3 y $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}$, las cuales fueron identificadas en la zona de reacción adyacente a la alúmina mediante difracción de rayos X.

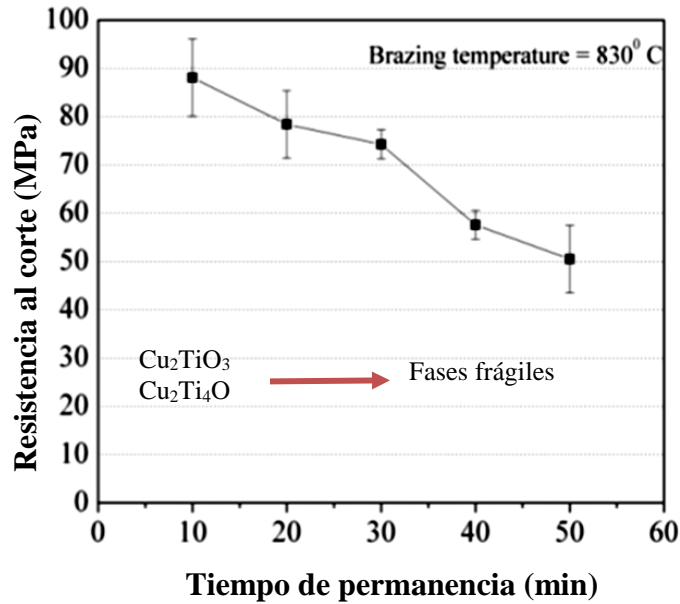


Figura 2.17 Efecto del tiempo sobre la resistencia de la unión alúmina/SS304 utilizando un elemento de unión Ag-Cu-Ti a 830°C [74].

Niu y col. [7] evaluaron el efecto de la temperatura, el tiempo y el contenido del Ti sobre la resistencia de uniones $Al_2O_3/TiAl$ utilizando Ag-Cu-Ti como elemento de unión, con el fin de obtener los parámetros a los cuales se logra la máxima resistencia. Las temperaturas usadas fueron variadas de 840 a 940°C, los de tiempos de 0 a 30 minutos y el contenido de Ti de 0 a 8 % (en peso), encontrando la máxima resistencia (102 MPa) a 880°C, 10 minutos de tiempo de permanencia (Figura 2.18) y 2 % (en peso) de Ti (Figura 2.13).

La Figura 2.18 muestra el efecto tanto de la temperatura como del tiempo sobre la resistencia de la unión. La Figura 2.18a) muestra que la resistencia de la unión incrementa cuando la temperatura incrementa de 840 a 880 °C y a partir de ahí la resistencia decrece drásticamente. El efecto del tiempo sobre la resistencia de la unión se muestra en la Figura 2.18b), donde se observa un comportamiento similar al del efecto de la temperatura alcanzando una resistencia máxima 94 MPa. Niu y col. [7] atribuyen este cambio en la resistencia de la unión a la evolución microestructural en la interfase, especialmente a la formación de una capa de reacción compuesta

por la fase $Ti_3(Cu,Al)_3O$, la cual se formó sobre el sustrato cerámico y fue corroborada mediante difracción de rayos X.

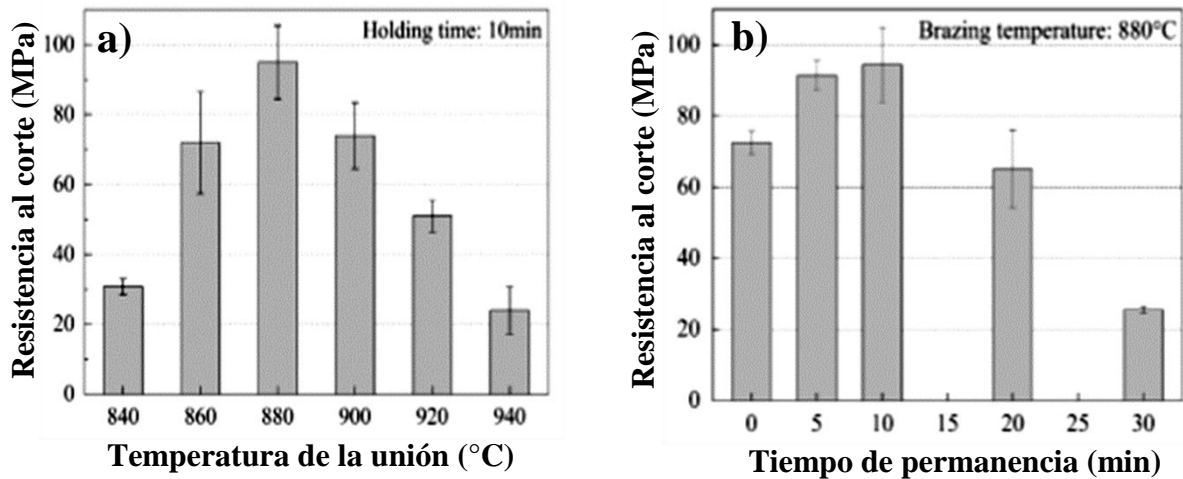


Figura 2.18 Efecto de a) la temperatura y b) el tiempo sobre la resistencia al corte de la unión $Al_2O_3/TiAl$ utilizando Ag-Cu-Ti como elemento de unión [7].

Mediante microscopía electrónica de barrido, Niu y col. [7] evaluaron el efecto de la temperatura en el espesor de la zona de reacción adyacente a la alúmina donde se encuentra presente la fase $Ti_3(Cu,Al)_3O$. De acuerdo con las imágenes de la Figura 2.19 ellos observaron que dicha zona crece cuando la temperatura incrementa, afectando las propiedades mecánicas de la unión. El efecto del tiempo también fue evaluado en la misma zona, sin embargo observaron el espesor crece rápido al principio pero luego es lento cuando el tiempo se incrementa, concluyendo que el efecto del tiempo sobre la microestructura de la interfase es más débil que el efecto de la temperatura.

Por otro lado, el contenido de Ti también tuvo su efecto en la formación de la fase $Ti_3(Cu,Al)_3O$ ya que este difundió y reaccionó en la superficie cerámica para formar esta fase. Esta zona de reacción, que contiene la fase $Ti_3(Cu,Al)_3O$, presentó un claro incremento en su espesor cuando el contenido del Ti incrementó de 0 a 8 % (en peso). Sin embargo, el crecimiento del espesor de esta zona, al igual que con el tiempo, primero fue rápido y luego lento cuando el

contenido del Ti fue de 6 % (en peso). Lo anterior lo atribuyeron a que cuando la zona de reacción ya estaba formada, esta sirvió como barrera de difusión del Ti hacia la superficie cerámica.

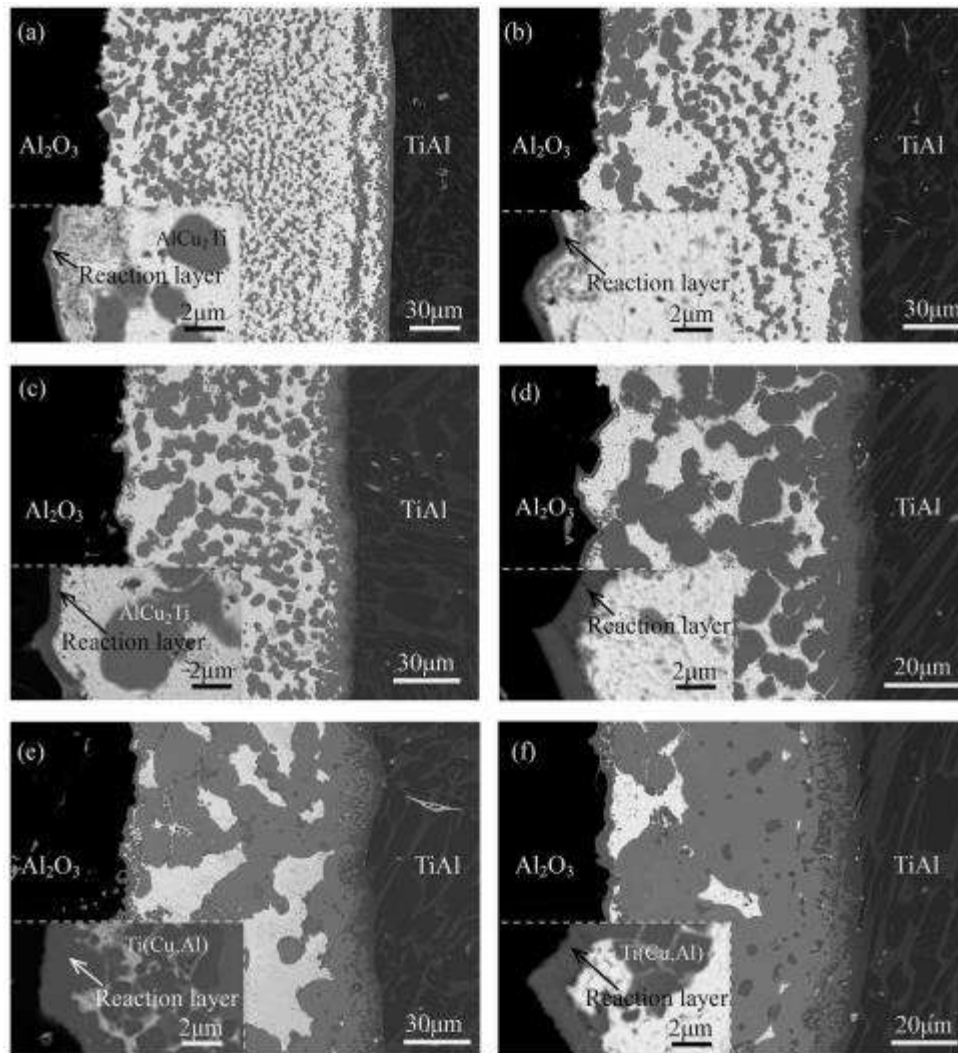


Figura 2.19 Efecto de la temperatura sobre la microestructura en uniones Al₂O₃/TiAl realizadas a temperaturas de a) 840, b) 860, c) 880, d) 900, e) 920 y f) 940 °C por 10 minutos de tiempo de permanencia [7].

La resistencia al corte es diferente para diferentes sistemas y al querer unir sistemas nuevos, aunque sean los mismos elementos pero con composiciones diferentes, será necesario evaluar tanto la evolución microestructural como la resistencia al corte, con el fin de encontrar las condiciones a las que se logra la máxima resistencia de la unión.

2.9 Mecánica de la Fractura

En la unión de materiales, una vez que se han realizado las pruebas mecánicas para evaluar la resistencia de la unión, se procede al análisis de la fractura. La fractura es la separación de un cuerpo en dos o más piezas en respuesta a un esfuerzo constante o que cambia lentamente y expuestas a temperaturas más bajas que la temperatura de fusión del material. El esfuerzo aplicado puede ser de tensión, de compresión o de corte, los cuales ya se han descrito anteriormente [73].

Para materiales de ingeniería, son posibles dos modos de fractura: dúctil y frágil. Lo anterior es de acuerdo a la habilidad de un material para experimentar deformación plástica. Los materiales dúctiles exhiben una alta deformación con alta absorción de energía antes de la fractura. Mientras que en materiales frágiles, la deformación plástica puede ser poca o nula con baja energía de absorción acompañada de una fractura frágil [73].

Cualquier proceso de fractura requiere dos pasos: la formación de la grieta y su propagación, como respuesta a un esfuerzo aplicado sobre un material. El modo de la fractura depende altamente del mecanismo de la propagación de la grieta. La fractura dúctil tiene una alta deformación plástica y la propagación de la grieta ocurre lentamente, así, a menudo se dice que la grieta es estable. Por otro lado, en una fractura frágil, las grietas se propagan de forma extremadamente rápida y con muy poca deformación plástica. Por lo tanto, a estas grietas se les considera inestables, ya que una vez que comienza la propagación esta continuará espontáneamente sin ningún incremento en el esfuerzo aplicado [73].

Las dos razones por las cuales siempre es preferible la fractura dúctil son: primero porque la fractura frágil ocurre repentina y catastróficamente, como consecuencia de la espontaneidad y rapidez de la propagación de la grieta. Por otro lado, en una fractura dúctil, la deformación plástica advierte sobre la fractura permitiendo tomar medidas preventivas. La segunda razón es que se requiere mayor energía para producir la fractura dúctil [73].

Cuando un material es deformado plásticamente y antes exceder el límite elástico, se cumple con la ley de Hook. Pero cuando la energía del esfuerzo aplicado excede la de los enlaces atómicos y antes de que ocurra la fractura catastrófica, se cumple con el criterio de Griffith, el cual representa el nivel mínimo de tensión (límite de fatiga) para provocar el crecimiento lento de grietas. Una vez excedido ese nivel mínimo de tensión, entonces ocurre la fractura catastrófica [75].

2.10 Uniones Al₂O₃/acero inoxidable

En los antecedentes encontrados sobre uniones alúmina/acero inoxidable, se ha observado el desarrollo de interfases complejas formadas durante el proceso de unión y la formación de compuestos intermetálicos que afectan la resistencia de la unión. Entre los compuestos que se pueden desarrollar durante la unión, con alta tendencia de formación, se encuentran los de Fe-Ti [61, 76]; otros compuestos formados adyacentes a la alúmina son de Cu-Ti [74], aunque se dice que la presencia de la plata reduce la tendencia del Ti a asociarse con la aleación (Ag-Cu-Ti) fundida. Esto lleva a la alta reactividad del Ti y, por lo tanto, a la formación de interfases entre los componentes principales [76]. Kar y col. [77] realizaron uniones alúmina/acero inoxidable 304 utilizando un elemento de unión 97(Ag28Cu)3Ti (% en peso). Mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión encontraron la presencia de fases TiO y Cu₃Ti₃O en la zona adyacente a la alúmina, mientras que en la zona de reacción adyacente al acero encontraron fases FeTi y Fe₃₅Cr₁₃Ni₃Ti₇. De acuerdo con los difractogramas, ellos encontraron que los picos mostrados de las fases que contienen Ti adyacentes a la alúmina son pequeños respecto a los de las fases adyacentes al acero inoxidable. Ellos atribuyeron el hecho anterior a que el Ti preferentemente difunde hacia el acero inoxidable debido a la alta afinidad que tiene con sus constituyentes [76]. Beeranur y col. [74] utilizaron 63Ag33.25Cu1.75Ti como elemento de unión para unir también alúmina/ acero inoxidable 304. Mediante difracción de rayos X, ellos encontraron compuestos que consisten principalmente de Fe-Ti-O en la zona adyacente al acero mientras que en la zona adyacente a la alúmina, al igual que Kar y col. [77], encontraron compuestos que consisten principalmente de Cu-Ti-O. La Figura 2.20 muestra resultados de rayos X de la superficie de las muestras fracturadas, en los cuales se observan los picos de diferentes fases encontradas en la zona de reacción adyacente al acero [Figura 2.20a)] y la zona adyacente a la alúmina [Figura 2.20b)]. La diferencia de fases encontradas en las zonas de reacción adyacentes a la alúmina y al acero entre ambos trabajos de investigación (Kar y col. [77]

y Beeranur y col. [74]), pueden deberse a la diferencia en la composición de ambos elementos de unión.

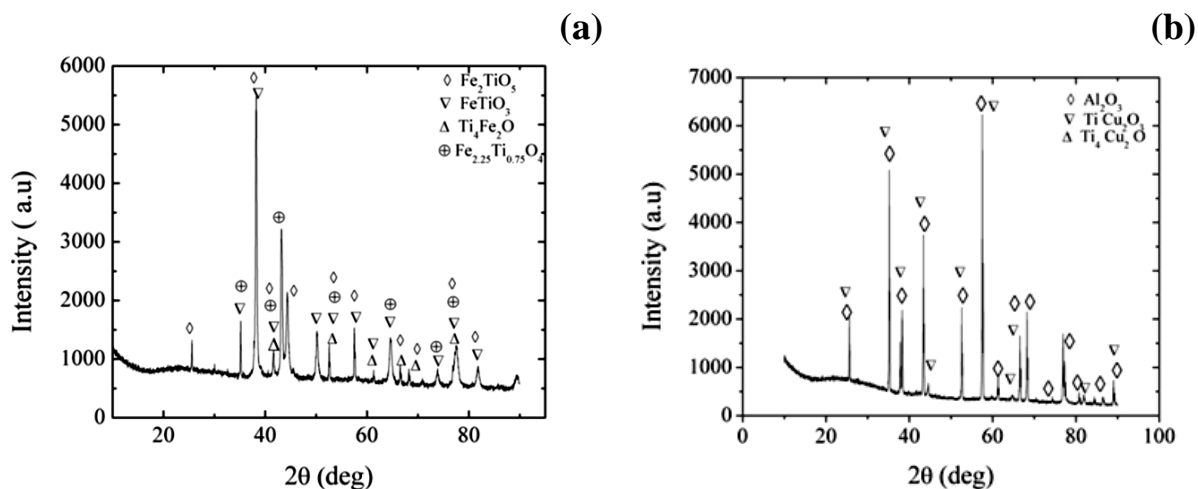


Figura 2.20 Fases encontradas en uniones alúmina/acero inoxidable 304 en las zonas de reacción a) adyacente al acero y b) adyacente a la alúmina [74].

En un trabajo de investigación de Sun y Col. [61] donde realizaron uniones alúmina/acero inoxidable 1Cr18Ni9Ti, se estudió la evolución microestructural y los esfuerzos residuales causados por las diferencias en los coeficientes de expansión térmica para dos diferentes sistemas. En el primer sistema ellos utilizaron un elemento de unión simple Ag28Cu3Ti y en el segundo caso utilizaron el sistema alúmina/Ag28Cu3Ti/Ni/Ag28Cu3Ti/1Cr18Ni9Ti (Figura 2.21). La intercapa de Ni que utilizaron fue una preforma con porosidad de más del 90%. Con el elemento de unión simple, observaron la formación de grietas (Figura 2.22) en el cerámico debido a las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica, lo cual fue atribuido a la formación de compuestos intermetálicos Fe-Ti + Ni-Ti que afectaron la resistencia de la unión. Cuando usaron la intercapa de Ni, hubo una buena unión y la resistencia de esta aumentó, de 18.4 a 72.1 MPa, atribuyendo este hecho a que el Ni de la preforma actuó como una barrera para la difusión del Cr y el Fe hacia la alúmina y, por lo tanto, se desarrolló una zona de reacción menos compleja adyacente a la alúmina.

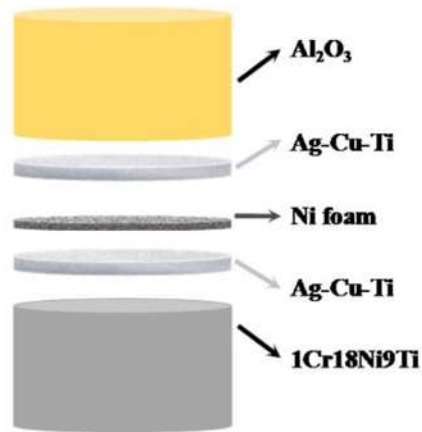


Figura 2.21 Arreglo tipo sándwich para la unión alúmina/Ag28Cu3Ti/Ni/Ag28Cu3Ti/1Cr18Ni9Ti [61].

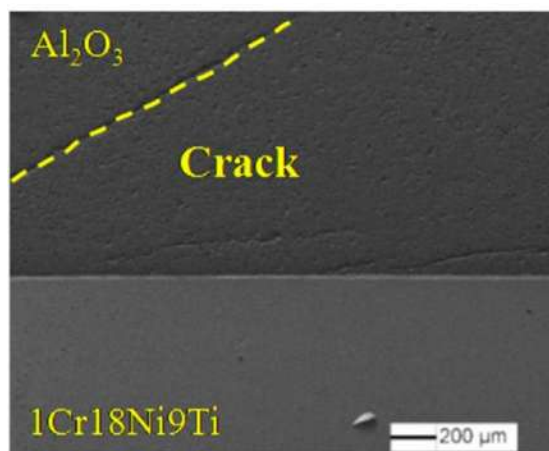


Figura 2.22 Formación de grieta en el sustrato cerámico realizando la unión con el elemento de unión simple en uniones alúmina/Ag28Cu3Ti/1Cr18Ni9Ti [61].

Las fases encontradas adyacentes a la alúmina en la unión con el elemento de unión simple alúmina/Ag28Cu3Ti/1Cr18Ni9Ti, consistieron en la formación de una zona compleja conteniendo Cu, Ti, Fe, Ni, Al y O. La Figura 2.23 muestra las microestructuras de la unión con el elemento de unión simple y la Tabla 2.1 muestra las composiciones químicas de los EDS's marcados en la Figura 2.23.

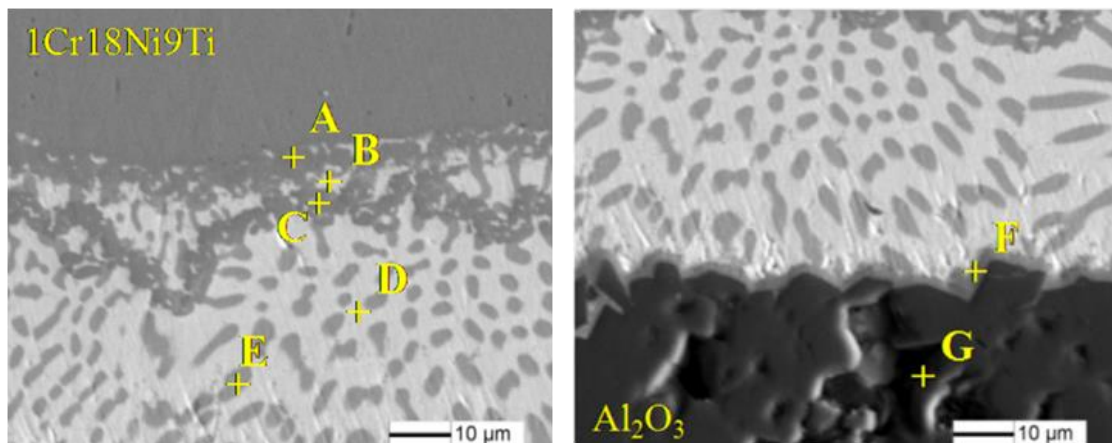


Figura 2.23 Microestructura de la unión usando el sistema alúmina/Ag28Cu3Ti/1Cr18Ni9Ti [61].

Tabla 2.1 Composición química y fases posibles de la unión Al₂O₃/1Cr18Ni9Ti con sistema simple [61].

EDS	Ag	Cu	Ti	Fe	Al	Ni	Cr	O	Posibles fases
A		2.74	3.39	67.89		4.65	25.98		Fe-Cr-Ni-Ti
B	86.6	12.2		0.31	0.55	0.67			Ag(s.s)
C			33.53	61.07		5.4			Fe ₂ Ti + Ni ₃ Ti
D	87.97	12.03							Ag(s.s)
E	3.25	96.58	0.17						Cu(s.s)
F	14.13	4.89	32.62	14.86	4.08	8.46		20.95	(Cu, Al) ₃ Ti ₃ O + NiTi + FeTiO ₃
G					46.64			53.36	Al ₂ O ₃

Mediante la Tabla 2.2 se puede hacer una comparación de los resultados de los tres trabajos de investigación (Kar [77], Beeranur [74] y Sun [61]), en los cuales se realizaron uniones alúmina/acero inoxidable utilizando un elemento de unión Ag-Cu-Ti. Para el caso de Sun [61], se tomarán en cuenta los resultados del sistema simple.

Tabla 2.2 Comparación entre los resultados de los trabajos de Kar [77], Beeranur [74] y Sun [61].

Autor principal	Composición acero	Composición AgCuTi	Fases adyacentes a alúmina	Fases adyacentes al acero	T°C y t(min)
Kar	Fe18Cr8Ni2Mn	Ag28Cu3Ti	TiO y Cu ₃ Ti ₃ O	FeTi y Fe ₃₅ Cr ₁₃ Ni ₃ Ti ₇	900 y 15
Beeranur	Fe18Cr8Ni2Mn	Ag33.25Cu1.75Ti	Cu-Ti-O	Fe-Ti-O	830 y 10
Sun	Fe1Cr18Ni9Ti	Ag28Cu3Ti	(Cu, Al) ₃ Ti ₃ O + NiTi + FeTiO ₃	Fe-Cr-Ni-Ti	850 y 10

Como se observa en la Tabla 2.2, Kar y col. [77] y Beeranur y col. [74] utilizaron la misma composición de acero inoxidable pero la composición del elemento de unión es diferente. Sun y col. [61] utilizaron un acero inoxidable con una composición diferente pero el mismo elemento de unión que Kar y col. [77]. La diferencia en la composición del acero que utiliza Sun y col. [61] puede ser la causa de que las fases resultantes sean aún más complejas que las fases de los otros dos investigadores. Es importante mencionar que los tres utilizan parámetros de unión diferentes. Sin embargo, aunque la mayor diferencia entre los parámetros se encuentre entre Kar y col. [77] y Beeranur y col. [74], las fases resultantes del trabajo de Sun y col. [61] son las más complejas.

El principal problema que se puede observar a partir de los tres trabajos anteriores de sistemas alúmina/acero, es la alta difusión del Fe hacia la interfase de la unión, lo cual puede resultar en la formación de fases frágiles conteniendo Ti y Fe. Además este elemento logra difundir hasta la superficie alúmina resultando en la formación de fases complejas en esta zona y provocando la concentración de esfuerzos que puede resultar en el agrietamiento del componente cerámico. Con la utilización del elemento de unión 45Cu-55Ti (% atómico) será posible observar si la presencia del Ti tiene un efecto importante sobre la difusión del Fe hacia la interfase y hacia la superficie cerámica.

CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

La Figura 3.1 muestra un diagrama de flujo del desarrollo experimental del presente proyecto, en el cual se parte de polvos de alúmina para producir los compactos del cerámico y poder producir uniones disímiles $\text{Al}_2\text{O}_3/45\text{Cu-55Ti}/\text{AISI 410S}$ variando tiempo y temperatura de unión.

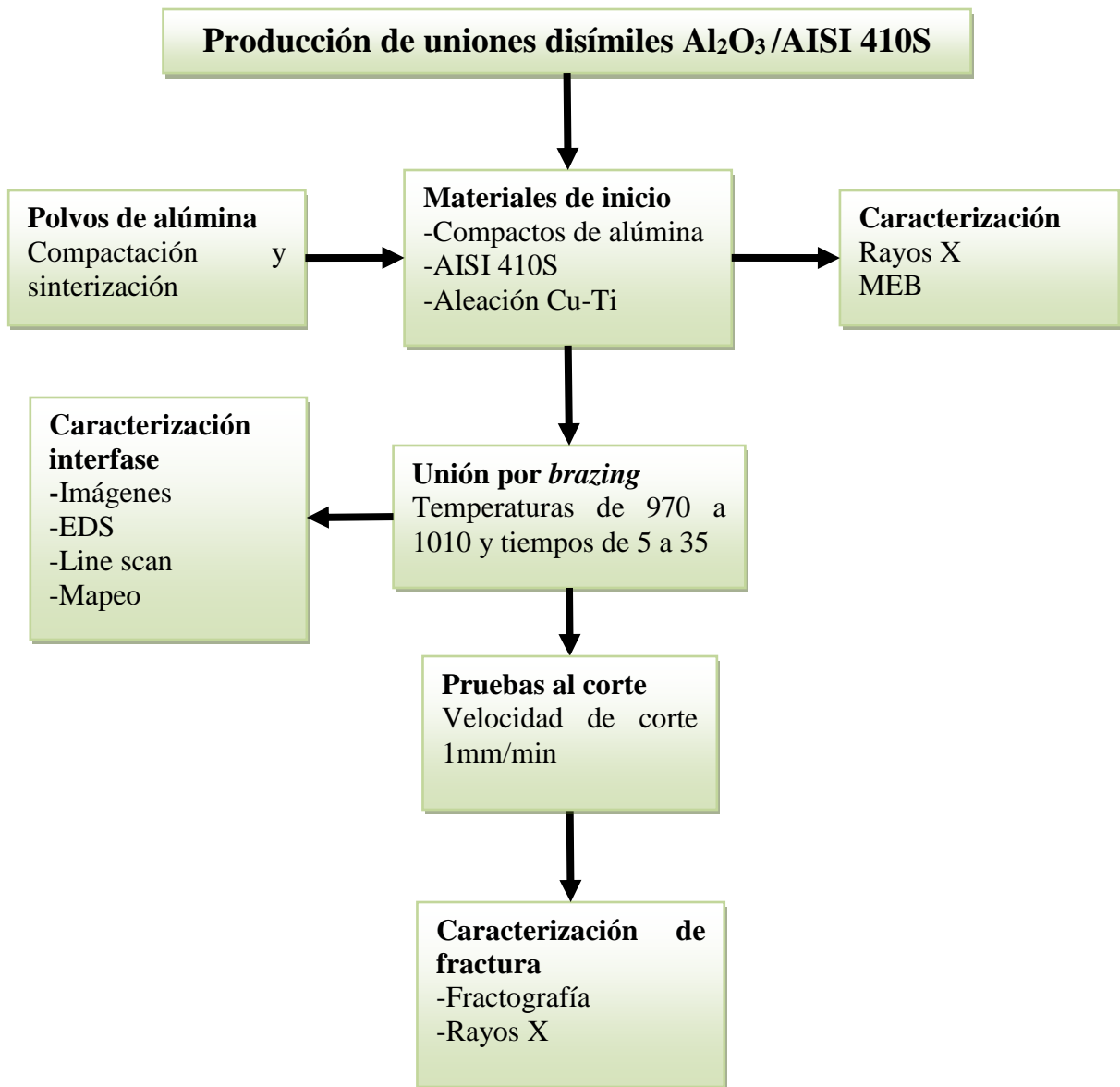


Figura 3.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental de uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AISI 410S}$.

3.1 Sinterización de compactos de alúmina

Para obtener las muestras del material cerámico se utilizaron polvos de alúmina, los cuales fueron compactados en una prensa hidráulica de 5 toneladas de fuerza. Para obtener los compactos en verde se utilizó un dado de 10 mm de diámetro utilizando una fuerza de una tonelada (1000 kg) sobre un área de 78.54 mm^2 . La presión de compactación se obtuvo mediante la ecuación 3.1 y esta fue de 125 MPa.

$$P = \frac{F}{A} \quad 3.1$$

Posteriormente, los compactos fueron presinterizados en un horno CARBOLITE con el fin de proporcionar resistencia a los compactos y que pudieran ser manipulados y transportados con facilidad. La temperatura de presinterización se incrementó a una velocidad de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ hasta llegar a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, donde se mantuvo la temperatura durante 60 minutos y, posteriormente las muestras fueron enfriadas en el horno hasta la temperatura ambiente.

Una vez que las muestras fueron presinterizadas, se sometieron a un proceso de sinterización en un horno KSL 1800X en la UNAM campus Morelia. El ciclo de calentamiento utilizado se muestra en la Figura 3.2, en el cual la velocidad de calentamiento es de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ hasta llegar a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ donde se mantiene por 30 minutos; después se lleva hasta la temperatura de sinterización ($1600 \text{ }^\circ\text{C}$) a una velocidad de calentamiento de $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$; la temperatura de sinterización se mantiene durante 120 minutos y posteriormente se dejan enfriar las muestras en el horno hasta la temperatura ambiente.

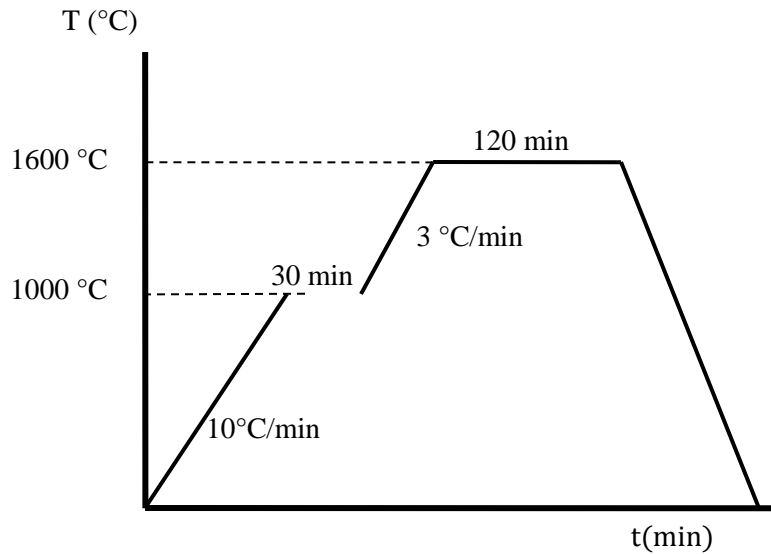


Figura 3.2 Ciclo de calentamiento para la sinterización de compactos de alúmina.

La densidad aparente de las muestras sinterizadas de alúmina se calculó en una balanza analítica mediante el método de Arquímedes utilizando la norma ASTM C373 (Standart Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific of Fired White ware Products) [78].

3.2 Caracterización de materiales de inicio

Los polvos y compactos de alúmina se analizaron por microscopía electrónica de barrido, en un equipo JEOL JSM-7600F FEG-SEM, para poder observar la morfología antes y después de sinterizar. Los compactos sinterizados fueron fracturados y, tanto los polvos como los compactos fueron metalizados con cobre en una máquina Edwards S150A SPUTTER COATER a 10 miliamperios durante 15 minutos.

Con el fin de corroborar las fases presentes en los materiales de inicio, estos fueron analizados mediante la técnica de difracción de rayos X (Figura 3.3) en un equipo modelo D8 ADAVANCE DAVINCI, que utiliza una energía de 40 KeV y 40 mA con un incremento en el ángulo 2θ de 0.02° cada 0.6 segundos.

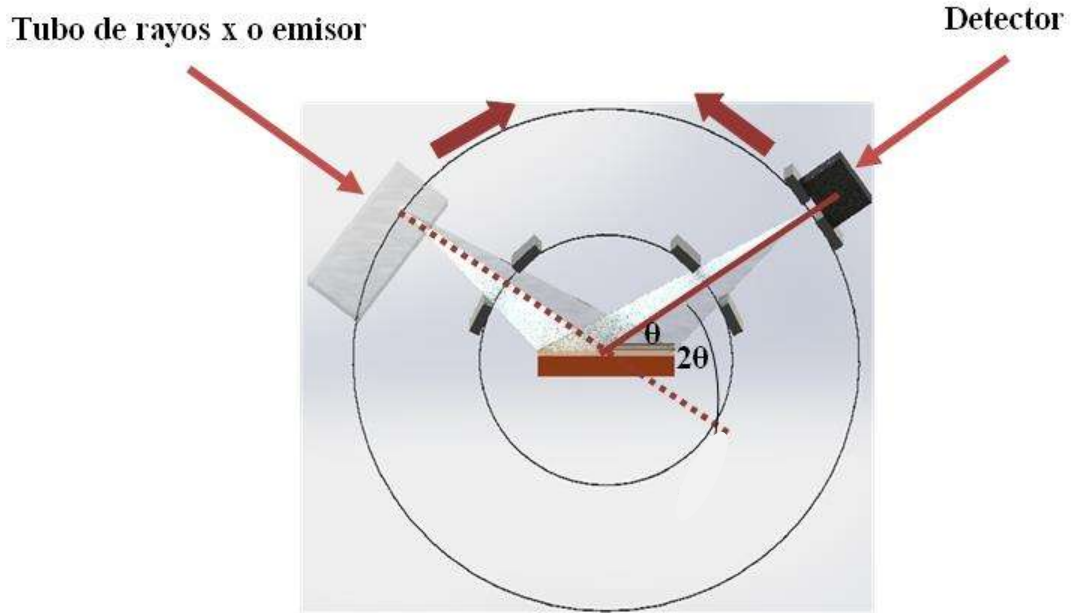


Figura 3.3 Técnica de difracción de rayos X.

3.3 Unión por el método de soldadura fuerte de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AISI 410S}$

Se realizaron uniones alúmina/AISI 410S utilizando un elemento de unión 45Cu-55Ti (% atómico) en un horno de tubo horizontal marca CARBOLITE. El ciclo térmico se llevó a cabo a diferentes temperaturas (970, 980, 990, 1000 y 1010 °C) y diferentes tiempos (5, 15, 25 y 35 minutos). Para poder realizar las uniones se procedió a la preparación de las muestras como se describe a continuación. La superficie del acero inoxidable AISI 410S fue desbastada con lijas del 280 a 2000 con el fin de obtener una superficie uniforme y lograr un contacto íntimo entre los componentes principales. Una vez que se desbastó la superficie del acero, se pulió con alúmina de $1\ \mu\text{m}$ y $0.5\ \mu\text{m}$ y después se realizó un rayado uniforme con lija del 360. Los compactos de alúmina solo se desbastaron con lija del 220 y 240. La cinta 45Cu-55Ti utilizada como elemento de unión, fue de un espesor de $50\ \mu\text{m}$. Tanto los compactos de alúmina, como el acero inoxidable AISI 410S y la cinta metálica fueron lavados con alcohol en una tina ultrasónica por dos periodos de 15 minutos. Una vez que los componentes estuvieron limpios, estos se acomodaron en un arreglo tipo sándwich como se muestra en la Figura 3.4.

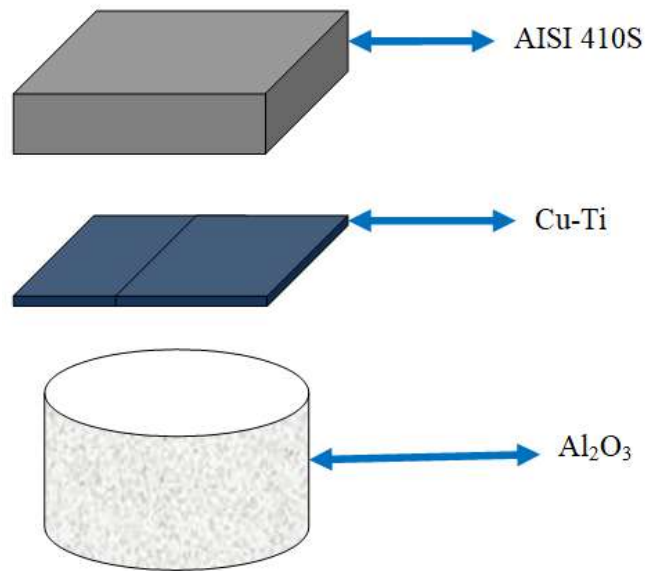


Figura 3.4 Arreglo tipo sándwich para las uniones Al₂O₃/45Cu-55Ti/AISI 410S.

El arreglo tipo sándwich se colocó en un dado de grafito para posteriormente introducirlo al horno y proceder con el proceso de unión, el cual se llevó a cabo en atmósfera de argón. El ciclo térmico utilizado para llevar a cabo las uniones Al₂O₃/45Cu-55Ti/AISI 410S se muestra en la Figura 3.5. La unión se llevó a cabo a una velocidad de calentamiento de 15°C/minuto hasta llegar a los 900°C donde se mantuvo la temperatura por un minuto. Posteriormente se llevó hasta la temperatura de unión a una velocidad de calentamiento de 5°C/minuto, donde se mantuvo a un tiempo de permanencia variando de 5 a 35 minutos.

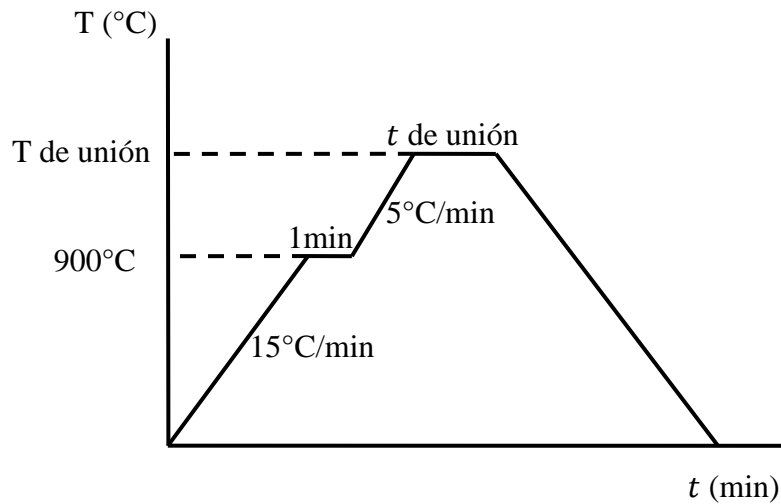


Figura 3.5 Ciclo de calentamiento para las uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/45\text{Cu}-55\text{Ti}/\text{AISI 410S}$.

3.4 Caracterización de la sección transversal por microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para el análisis de la sección transversal de uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/45\text{Cu}-55\text{Ti}/\text{AISI 410S}$ por MEB se procedió a montar las muestras unidas en resina y posteriormente se les hizo un corte transversal con un disco con borde de diamante. Una vez cortadas las piezas, se procedió a pulir las superficies con alúmina para después limpiarlas con alcohol del 70 diluido en agua destilada, esto debido a que el alcohol afecta la resina desprendiendo partículas que se depositan sobre la superficie de la unión y aparecen en las imágenes de microscopía como impurezas y suciedad. El proceso de limpieza se hizo en una tina ultrasónica por un tiempo de 10 minutos. Una vez que las muestras estuvieron limpias y secas, se metalizaron con carbón debido a que se cuenta con un material que no es conductor, que es la alúmina. Después de que las muestras fueron metalizadas, se procedió a realizar el análisis por MEB obteniendo para cada muestra imágenes, análisis químico puntual, análisis químico lineal que va desde la superficie alúmina pasando por la interfase y por la superficie del acero inoxidable, además se obtuvo un mapeo de la sección transversal con el fin de observar la ubicación de los elementos constituyentes de los componentes y el metal de aporte.

3.5 Resistencia al corte

Las pruebas mecánicas fueron realizadas mediante la evaluación de la resistencia al corte en una máquina universal Zwick/Roell Z100 aplicando una carga paralela a la interfase de la unión, donde se obtuvo la fuerza máxima a la que fracturaron las muestras. Para evaluar la resistencia al corte se utilizaron muestras unidas a 980°C por 5, 15, 25 y 35 minutos de tiempo de permanencia. La carga fue aplicada a una velocidad de 1mm/min para todas las muestras. La Figura 3.6 representa un esquema del ensayo de corte realizado a las muestras.

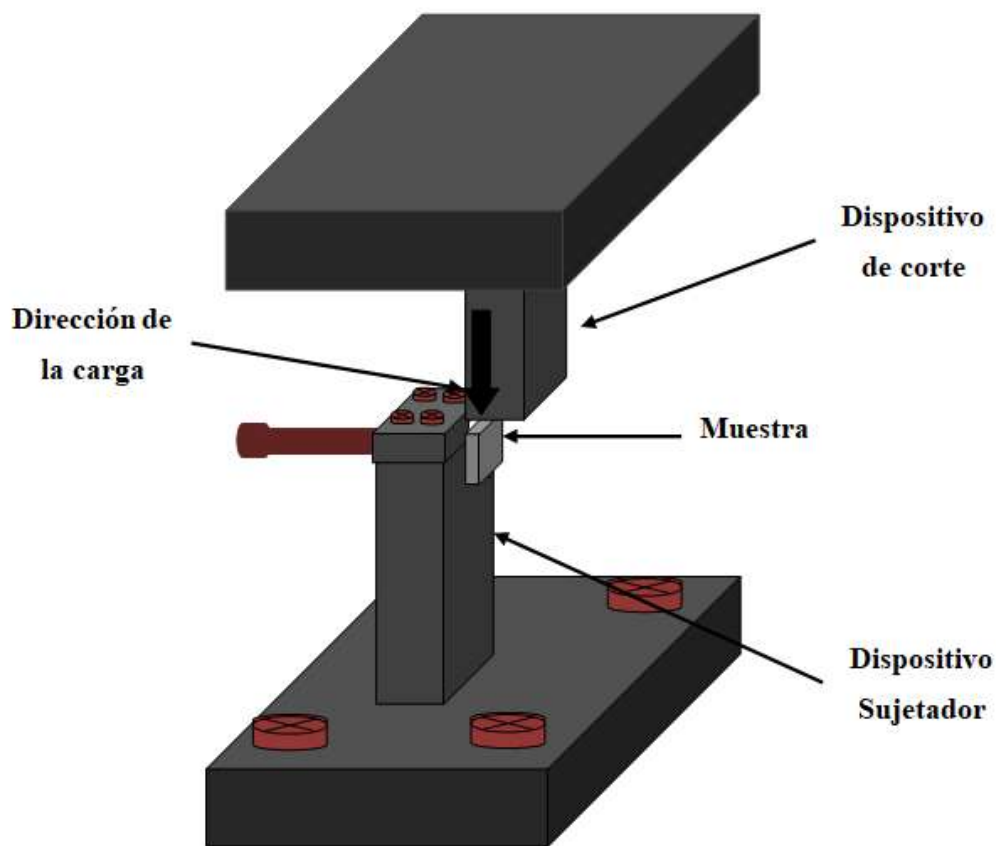


Figura 3.6 Esquema para pruebas al corte de las uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/45\text{Cu}-55\text{Ti}/\text{AISI 410S}$.

Para los cálculos de la resistencia de las muestras fracturadas se utilizó la Ecuación 2.4 para obtener el esfuerzo cortante.

Una vez que las muestras fueron fracturadas, estas fueron analizadas mediante difracción de rayos X en un equipo modelo D8 ADVANCE DAVINCI. Las fases encontradas fueron indexadas mediante el programa Expert. La superficie fracturada de ambos lados de las muestras fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido con el fin de observar el tipo de fractura que se produjo durante la evaluación de la resistencia de la unión.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de los materiales de inicio

Los materiales de inicio fueron caracterizados mediante diferentes técnicas y los resultados para cada uno de los componentes se muestran a continuación.

- **Acero AISI 410S**

Para conocer la composición química del acero inoxidable AISI 410S, se realizó un análisis químico en el equipo Q4 TASMAN y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.1. De acuerdo con los resultados, la composición del acero corresponde a la de un acero martensítico AISI 410S, el cual tiene bajo contenido de carbono y generalmente un 12 % en peso de contenido de Cr [79].

Tabla 4.1 Composición química del acero inoxidable AISI 410S.

Composición del AISI 410S								
Elemento	Fe	Cr	Si	Mn	Ni	Cu	Ti	Al
% en peso	86.19	12.61	0.368	0.356	0.166	0.085	0.001	0.0014

De acuerdo con los patrones de difracción de la Figura 4.1, la cual pertenece al acero inoxidable AISI 410S, la fase presente en este material es una fase Fe-Cr, lo cual concuerda con el análisis químico realizado donde los elementos principales son el Fe y el Cr (Tabla 4.1). De acuerdo con la tarjeta 03-065-7775, de fórmula de esta fase es $\text{Cr}_{1.07}\text{Fe}_{18.93}$ y tiene un sistema cristalino cúbico de distancias interatómicas $a = b = c = 2.869\text{Å}$ y ángulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ donde la orientación preferencial se encuentra en el plano (110).

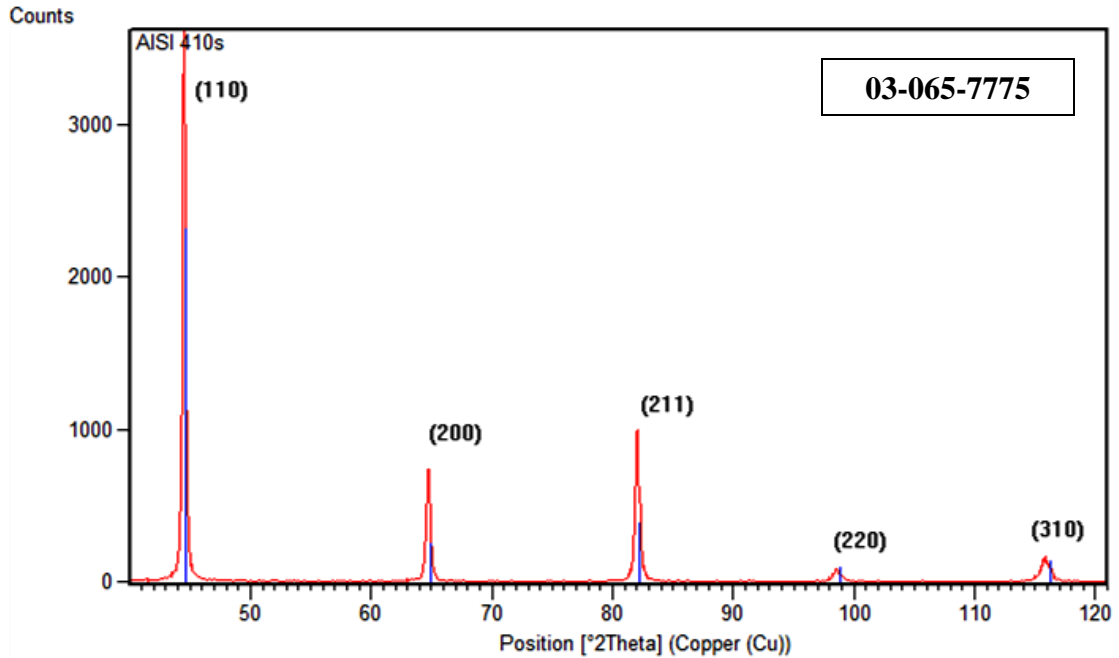


Figura 4.1 Difractograma del acero inoxidable AISI 410S con orientación preferencial en el plano (110).

- **Cinta metálica**

La cinta metálica utilizada como elemento de unión, la cual corresponde a una aleación 45Cu-55Ti (% atómico), es una cinta amorfa con un espesor de 50 μm y para corroborar su grado de amorfismo, esta fue caracterizada mediante difracción de rayos X. Los patrones de difracción de la Figura 4.2 que corresponden a la cinta metálica de Cu-Ti, corroboran la presencia tanto del Cu como del Ti. Además, se observa también una fase amorfa (curva verde) ya que no existe un pico bien definido que demuestre que es un material cristalino. Los patrones de difracción de la cinta metálica concuerdan con la tarjeta 03-065-2807. De acuerdo con el diagrama de fase de Cu-Ti de la Figura 4.3, la fase encontrada en la muestra indexada concuerda con la composición 45Cu-55Ti (% atómico), la cual está indicada mediante líneas rojas.

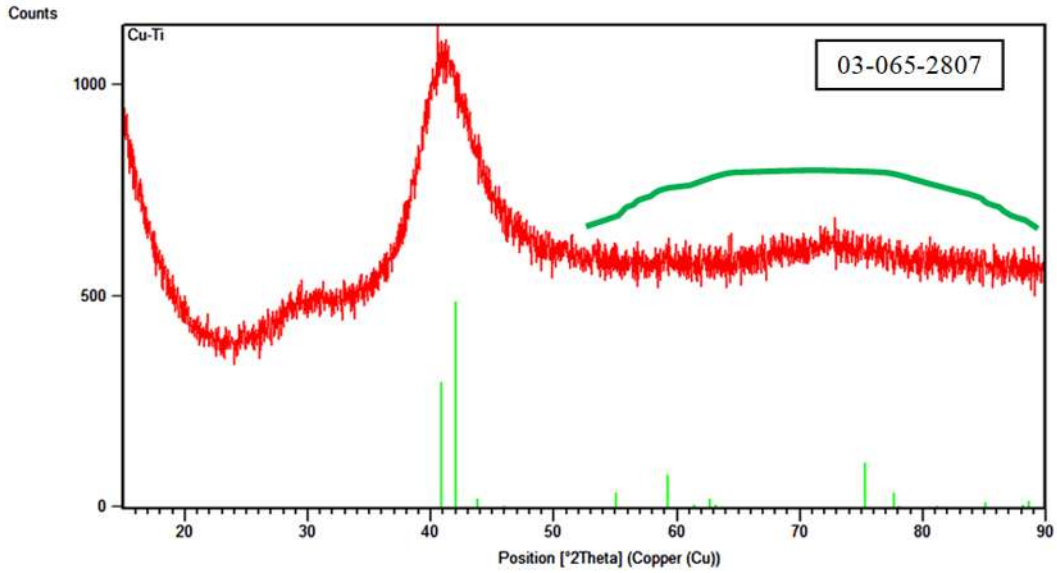


Figura 4.2 Difractograma de la cinta amorfa de 45Cu-55Ti (% atómico).

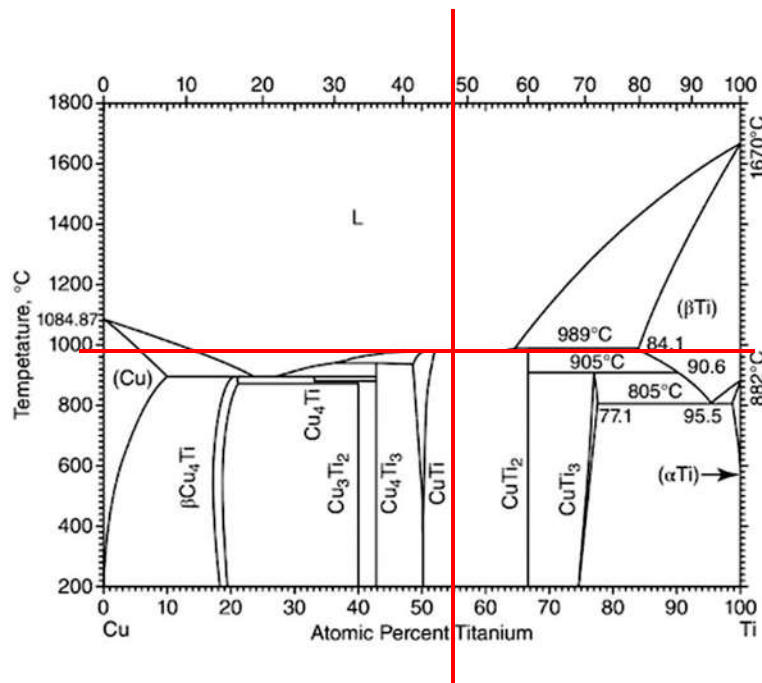


Figura 4.3 Diagrama de fase Cu-Ti [80]. Las líneas rojas indican la composición (45Cu-55Ti) y la temperatura de fusión de la aleación (975 °C).

- **Alúmina**

El difractograma de la figura la Figura 4.4 corresponde a los patrones de difracción de los polvos de alúmina. Los picos característicos corroboraron la presencia de la fase α -alúmina, la cual concuerda con la tarjeta 00-010-0173 del programa Expert, donde el pico con orientación preferencial pertenece al plano (113). El sistema cristalino es hexagonal, el cual concuerda con el sistema cristalino de la fase $\alpha - Al_2O_3$, y sus ángulos correspondientes son $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$.

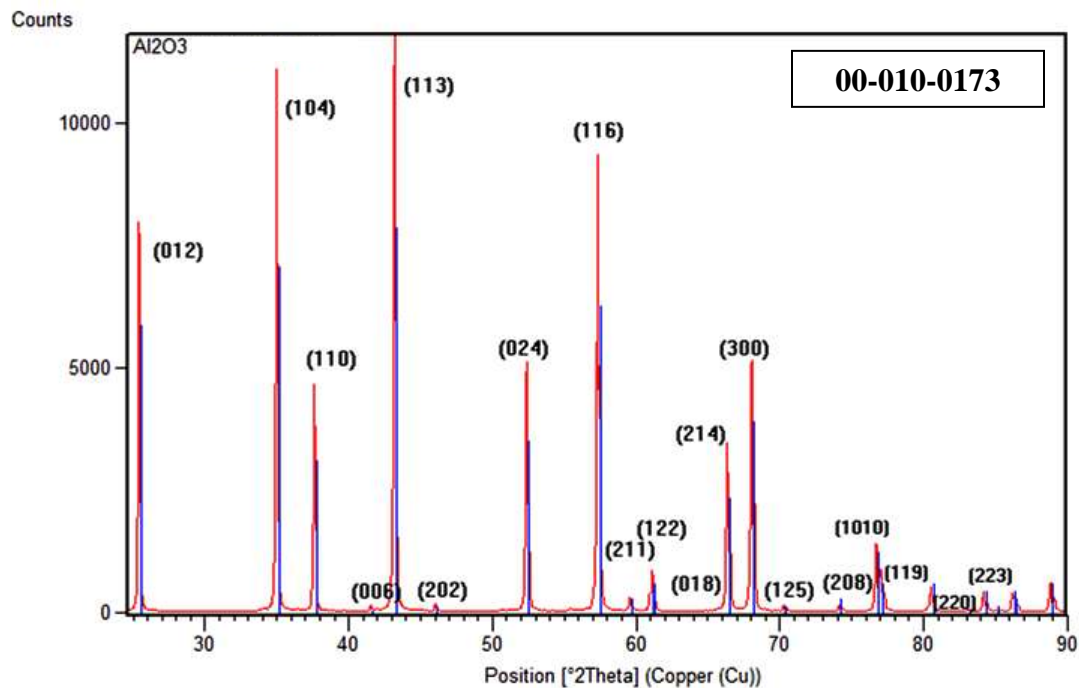


Figura 4.4 Difractograma de la fase $\alpha - Al_2O_3$ con rango de difracción 2θ de 20° a 90° .

4.2 Sinterización de compactos de alúmina

Para obtener el componente cerámico utilizado en la realización de las uniones, fue necesaria la sinterización de compactos de alúmina, los cuales también fueron caracterizados mediante difracción de rayos X. Los patrones de difracción pertenecientes al compacto de alúmina que se

muestran en la Figura 4.5, corresponden a la tarjeta 01-075-0782. En ellos se observa que la fase $\alpha - Al_2O_3$ continúa presente ya que no hubo cambios o afectación sobre la estructura cristalina (hexagonal compacta) de la alúmina durante el proceso de sinterización. Sin embargo, en los patrones de difracción se observó un cambio en la orientación preferencial de los picos. Mientras que en los patrones de difracción de la Figura 4.4 (polvos de alúmina) se observa una orientación preferencial en el plano (113), en los patrones de difracción de la Figura 4.5 (compactos sinterizados de alúmina) se observa que la orientación preferencial cambió del plano (113) al plano (116). Además el ancho de los picos es menor, lo cual indica que se trata de una muestra más cristalina que la anterior.

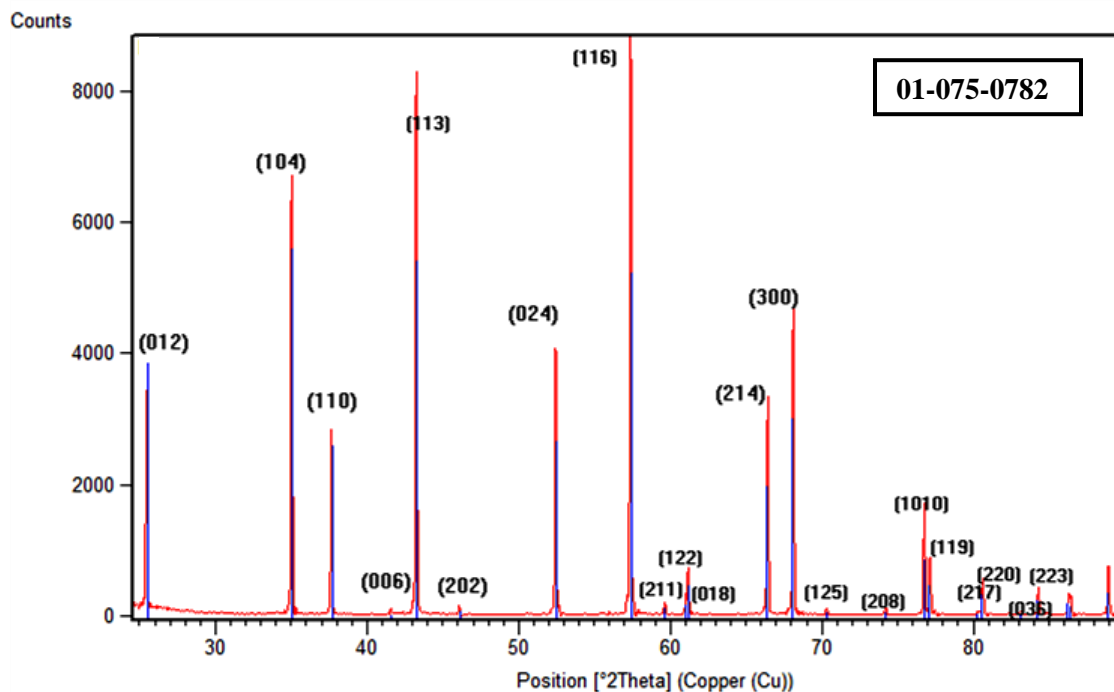


Figura 4.5 Patrones de difracción de compactos sinterizados de alúmina.

Una vez que se obtuvieron los compactos sinterizados de alúmina se procedió a calcular la densidad aparente obtenida. De un total de 80 compactos sinterizados de alúmina, se tomó una muestra de 12 compactos para calcular la densidad mediante el método de Arquímedes utilizando la norma ASTM C373 [78]. Siguiendo los procedimientos de dicha norma y mediante

los datos obtenidos (peso en seco (D), peso de muestra saturada (M) y peso de muestra suspendida (S)), los cálculos para obtener el volumen (V) y la densidad aparente (B = bulk density) de cada muestra se realizaron mediante las ecuaciones 4.1 y 4.2.

$$V = M - S \quad 4.1$$

$$B = \frac{D}{V} \quad 4.2$$

Posteriormente la densidad aparente promedio de las 12 muestras se calculó mediante la ecuación 4.3.

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad 4.3$$

Donde \bar{x} es la media muestral, $x_i = x_1, x_2, x_3 \dots, x_n$ y n es el tamaño de la muestra (en estadísticas se le denomina muestra a la proporción elegida de un total de elementos), es decir; la cantidad de compactos elegidos para calcular la media. En el caso del presente trabajo el tamaño de la muestra es 12, por lo tanto, $n=12$ [81].

La densidad relativa se obtuvo al dividir la densidad aparente promedio entre la densidad teórica ($3.96g/cm^3$) [82] obteniendo como resultado una densidad relativa de 0.96.

$$\frac{3.797 \frac{g}{cm^3}}{3.961 \frac{g}{cm^3}} = 0.96$$

Al multiplicar el resultado anterior por 100 %, el resultado nos dice que la densificación promedio alcanzada de los compactos respecto a la densidad teórica de la alúmina, fue de un 96 %. De acuerdo con los trabajos de investigación revisados, las densidades reportadas en uniones metal/alúmina fueron mayores al 90 % de densificación. Entre los trabajos revisados se puede destacar el trabajo de investigaciones realizado por Kar y Col. [57] quienes utilizaron compactos de alúmina con una densidad relativa de 97% en uniones de acero alúmina. Por otro lado, Lemus y col. [21] utilizaron compactos de alúmina con una densidad relativa mayor al 90% para realizar uniones alúmina/Ti.

Las fractografías de la Figura 4.6 muestran la fractura de un compacto de alúmina sinterizado y altamente densificado realizado en el presente trabajo. Se observa claramente que el tipo de fractura que se dio en este compacto es transgranular, ya que se observa cómo los granos fueron partidos a la mitad.

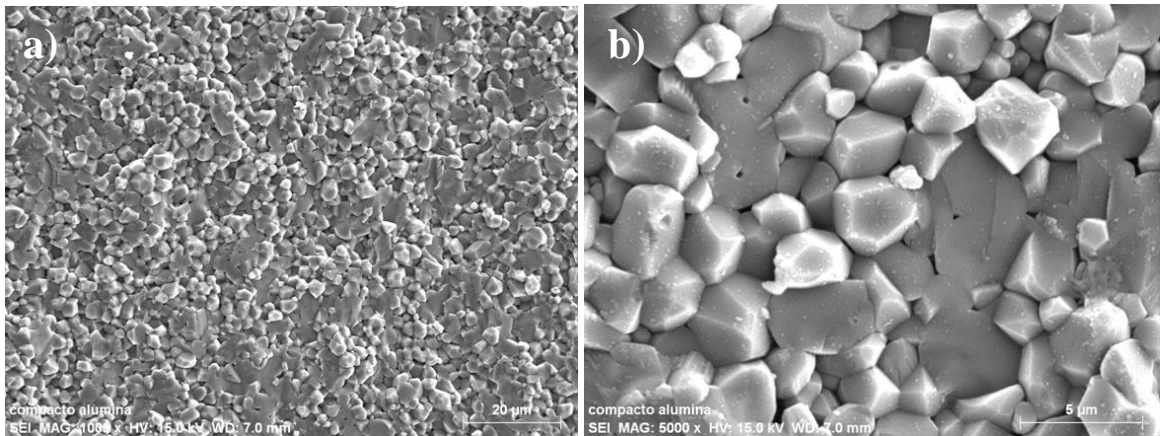


Figura 4.6 Fractografías de compactos de alúmina sinterizados y fracturados a a) 1000 y b) 5000 aumentos.

4.3 Análisis de posibles fases en la interfase de la unión

La unión de materiales mediante el método de soldadura fuerte puede resultar en la formación de una interfase compleja causada por las posibles reacciones que se puedan producir durante el proceso de unión. Las reglas de solubilidad de Hume Rothery son una parte importante en la formación de ciertas fases y estas reglas son las siguientes [83]:

- La diferencia entre los radios atómicos no debe exceder del 15%.
- La electronegatividad debe ser casi igual.
- La estructura cristalina debe ser la misma.
- El número de electrones de valencia debe de ser casi igual, o la concentración de electrones por celda unitaria.

En la Tabla 4.2 se enlistan los elementos principales que se encuentran en el sistema alúmina/Cu-Ti/AISI 410S con sus estructuras, la electronegatividad, la valencia y el radio atómico [84, 85]. El Titanio presenta un cambio de estructura cristalina cuando este alcanza una temperatura de 882 °C [86] mientras que el Fe presenta un cambio de estructura cuando alcanza los 912 °C [87].

Tabla 4.2 Principales elementos del sistema alúmina/Cu-Ti/AISI 410S con su radio atómico, estructura cristalina, electronegatividad y valencia.

Elemento	r atómico (pm)	Estructura cristalina	Electronegatividad	Electrones de valencia
Al	143	BCC	1.5	3
O	73		3.5	-2
Cu	128	FCC	1.9	2
Ti	145	HCP-BCC	1.5	4
Fe	124	BCC-FCC	1.8	2,3
Cr	125	BCC	1.6	3

Mediante la Tabla 4.2 y los diagramas de fases de las Figuras 4.7 a la 4.11, se pretende predecir los posibles elementos que pueden reaccionar entre sí.

En la Figura 4.7 se muestra el diagrama de fase Ti-Fe, donde se puede hacer un análisis de la posible difusión del Fe hacia la interfase. Mediante este diagrama es posible observar que cuando la temperatura alcanza los 882 °C, la solubilidad del Fe en el Ti crece bastante cuando este pasa de la fase α -Ti a la fase β -Ti. Lo anterior es debido al cambio en la estructura cristalina que presenta el Ti (HCP-BCC) ya que coincide con la estructura del Fe (BCC), incrementando la solubilidad del Fe de menos del 1 % (en peso) en la fase α -Ti hasta un 24.7 % (en peso) en la fase β -Ti [88].

La difusión del Fe tanto en la fase α -Ti como en la fase β -Ti es muy rápida, incluso más rápida que la difusión del Ti en sí mismo. El Fe alcanza una velocidad de difusión de 10^{-14} a 10^{-11} m²/s en la fase α -Ti a temperaturas de 627 °C a 827 °C, siendo esta velocidad 10^5 veces más alta

que la difusión del mismo Ti. La velocidad de difusión del Fe en la fase β -Ti va de 10^{-13} a 10^{-11} m^2/s a temperaturas entre 827 °C y 1127 °C, siendo esta velocidad reducida a medida que se adhiere más Fe. Por otro lado, la velocidad de difusión del Ti en α -Fe va de 10^{-18} a 10^{-14} m^2/s a temperaturas de 677 °C a 927 °C, siendo 5 veces más rápida que la autodifusión del Fe [76].

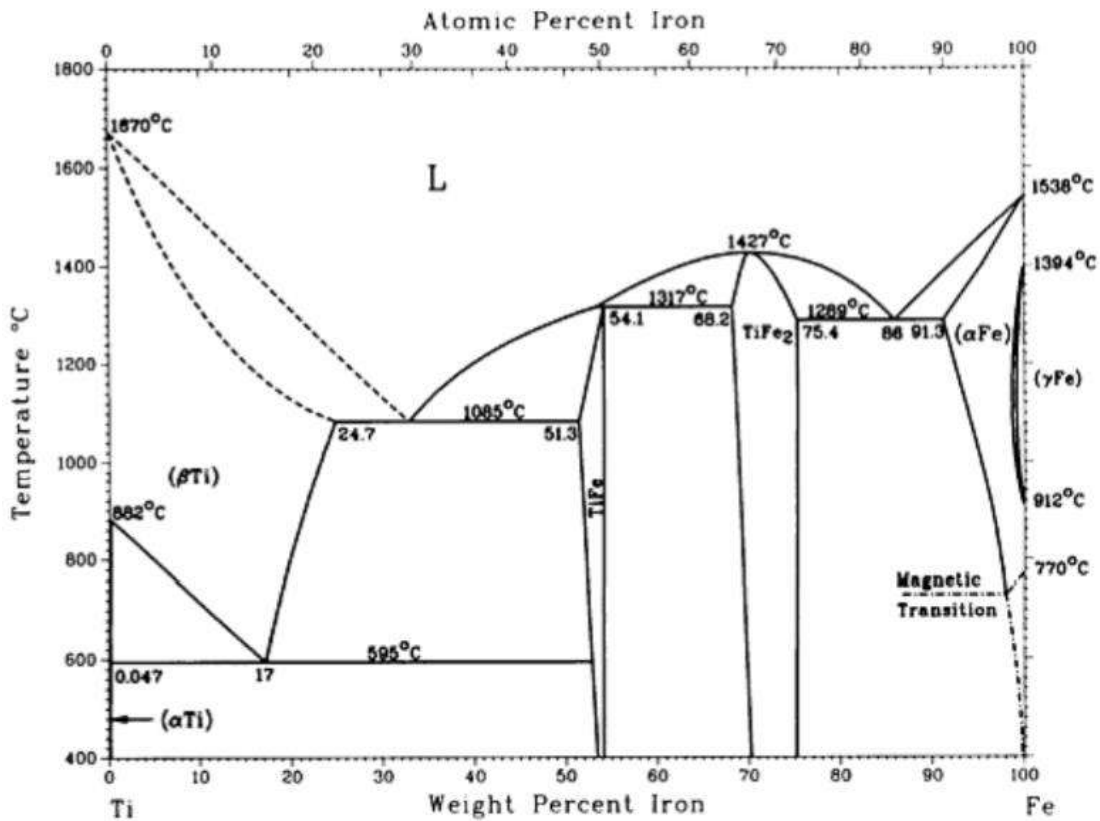


Figura 4.7 Diagrama de fase Ti-Fe [87].

Mediante la Figura 4.8, correspondiente al diagrama de fase Ti-Cu (las líneas rojas indican la composición y la temperatura de fusión de la aleación), se puede observar nuevamente que la solubilidad del Cu es mayor en la fase β -Ti que en la fase α -Ti, presentando una máxima de 17 % y 2 (% en peso), respectivamente. Comparando los dos diagramas de las Figuras 4.7 y

4.8, se observa que el Fe alcanza una mayor solubilidad en la fase β -Ti que el Cu, pero el Cu tiene mayor solubilidad en la fase α -Ti que el Fe.

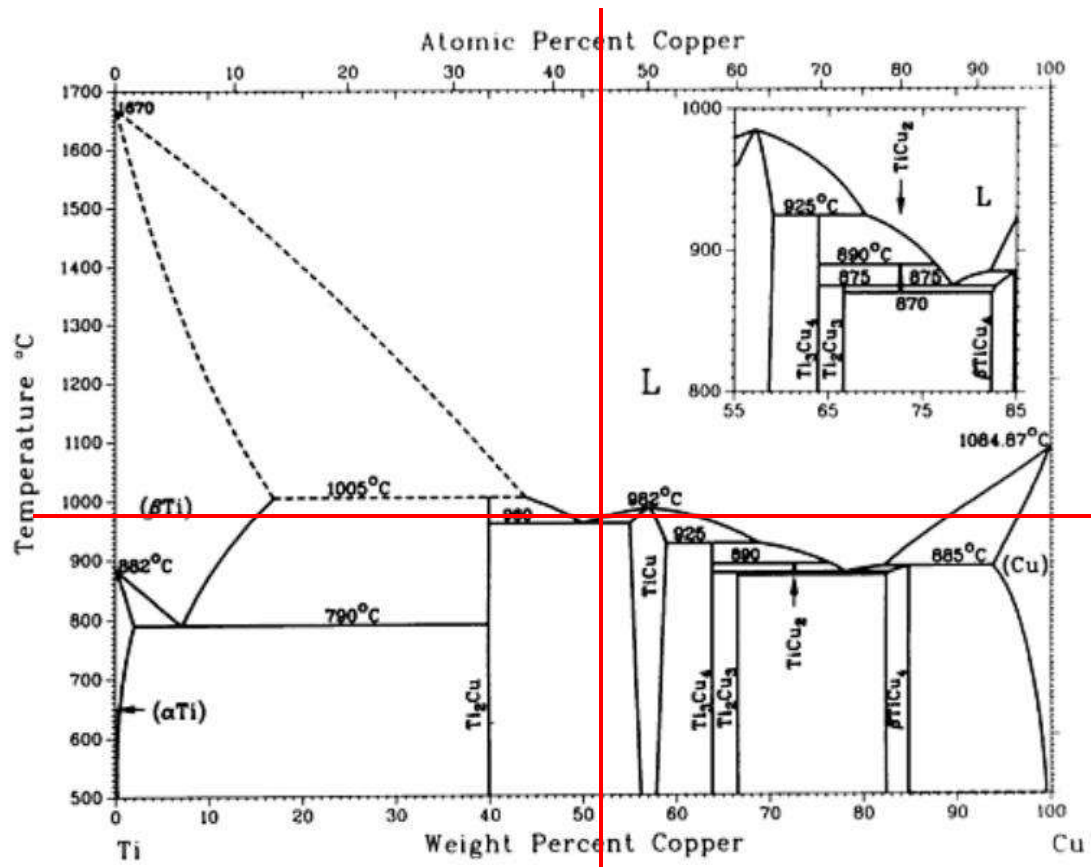


Figura 4.8 Diagrama de fase Ti-Cu [87].

Al observar el diagrama de Ellingham [89] de la Figura 4.9, se puede comparar la estabilidad de la fase Al_2O_3 (óvalo azul) comparada con la fase Cu_2O (óvalo rojo), ya que la primera fase cuenta con una energía libre mucho más negativa que la segunda fase. Por lo tanto, sería imposible esperar una interacción entre el Cu y la alúmina, de acuerdo con este diagrama. Sin embargo, se espera la formación de la fase TiO_2 en la superficie cerámica, ya que la energía libre de esta fase está muy próxima a la de la alúmina.

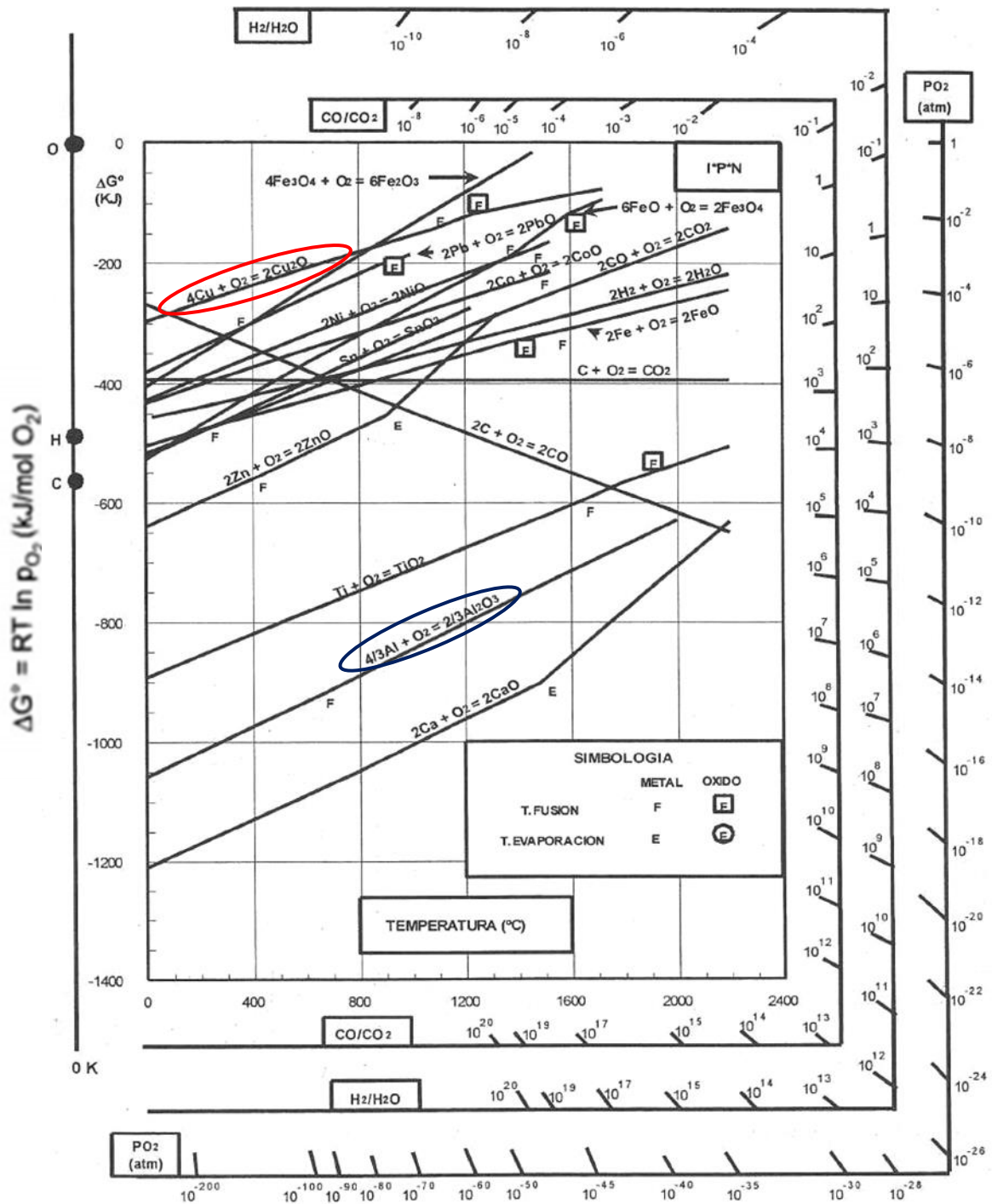


Figura III.3.a Diagrama de Ellingham de Oxidos (1ª Parte)

Figura 4.9 Diagrama de Ellingham [88].

En el diagrama de fase Fe-Cu de la Figura 4.10 se observa una solubilidad baja del Fe en el Cu, alcanzando la máxima de 4.1 (% en peso) a 1084 °C. Por otro lado, la solubilidad del Cu incrementa en el Fe con la temperatura y cuando este pasa de la fase α a la fase γ . Sin embargo, hay que recordar que en el presente trabajo el Fe se encuentra aleado con Cr principalmente, además de bajos porcentajes de otros elementos aleantes del Fe (como se muestra en la Tabla 4.1). Además, este acero presenta una estructura martensítica.

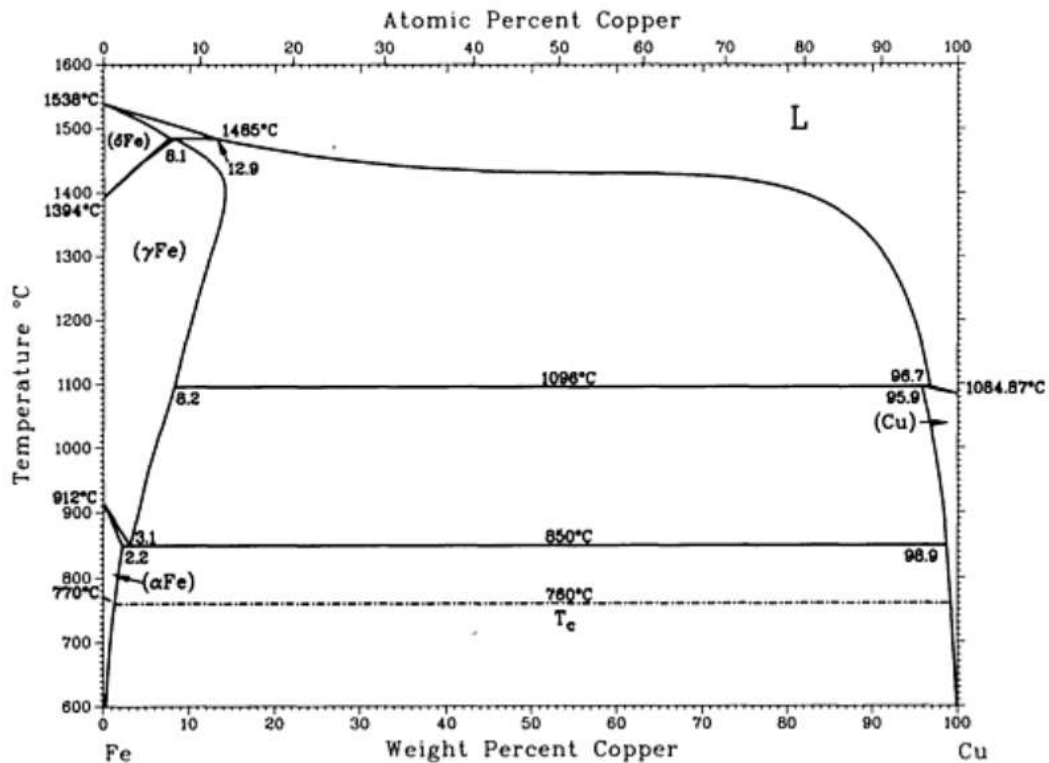


Figura 4.10 Diagrama de fase Fe-Cu [87].

Tanto el Fe como el Cu presentan una alta solubilidad en el Ti cuando la temperatura incrementa y este pasa de la fase α -Ti a la fase β -Ti, por lo que se espera la formación de fases conteniendo Ti y Cu y conteniendo Ti y Fe. Estas posibles fases concuerdan con las fases encontradas por Kar y col. [77] y Beeranur y col. [74] en sus trabajos de investigación de uniones acero/alúmina.

4.4 Resultados de uniones Al₂O₃/Cu-Ti/AISI 410S

Se realizaron uniones Al₂O₃/Cu-Ti/AISI 410S variando temperaturas de 970 a 1010 y tiempos de 5 a 35 minutos, además el proceso se llevó a cabo en una atmosfera de argón. La Tabla 4.3 muestra los resultados a los diferentes tiempos y temperaturas donde se enlistan las muestras que se unieron y las que no se unieron. Mediante la caracterización por microscopía electrónica de barrido de la sección transversal de las uniones, se observaron las interfases de todas las muestras, las cuales se muestran a continuación.

Tabla 4.3 Resultados de uniones Al₂O₃/Cu-Ti/AISI 410S realizadas a diferentes temperaturas y tiempos.

T (°C)	Tiempo (min)	Unión
970	5, 15, 35	No
	25	Si
980	5, 15, 25	Si
	35	No
990	5, 15, 25	Si
	35	No
1000	5, 15, 35	Si
	25	No
1010	5, 15, 35	No
	25	Si

Se observaron uniones exitosas en las diferentes temperaturas, sin embargo, los mejores resultados se observaron en uniones realizadas a 980 y 990 °C, ya que a estas temperaturas la mayoría de las uniones a los diferentes tiempos fueron exitosas. A 970 °C (Figura 4.11) se observó unión exitosa únicamente a 25 minutos (Figura 4.11c) de tiempo de permanencia, mientras que a 5, 15 y 35 minutos se observó un desprendimiento de la interfase. En la unión realizada a 5 minutos (Figura 4.11a), se observa que la interfase está completamente despegada de la superficie cerámica, lo cual es atribuido a un mal acomodo de los componentes en el arreglo tipo sandwich y en el dado. En la muestra unida a 15 minutos (Figura 4.11b) se observó que la

interfase se fracturó a lo largo de toda la superficie cerámica y del acero. Es posible que la fractura de la muestra en cuestión se provocara durante la preparación de la muestra (desbastado y pulido) para la caracterización mediante MEB. En la muestra unida a 35 minutos (Figura 4.11d) se observa que la interfase se encuentra despegada de lado del acero, lo cual pudo deberse también a un problema de acomodo de los componentes en el dado. Como se observa en la Figura 4.11, no es posible identificar una evolución microestructural cuando el tiempo se incrementa de 5 a 35 minutos, además se observa poca interacción química en la interfase de las uniones.

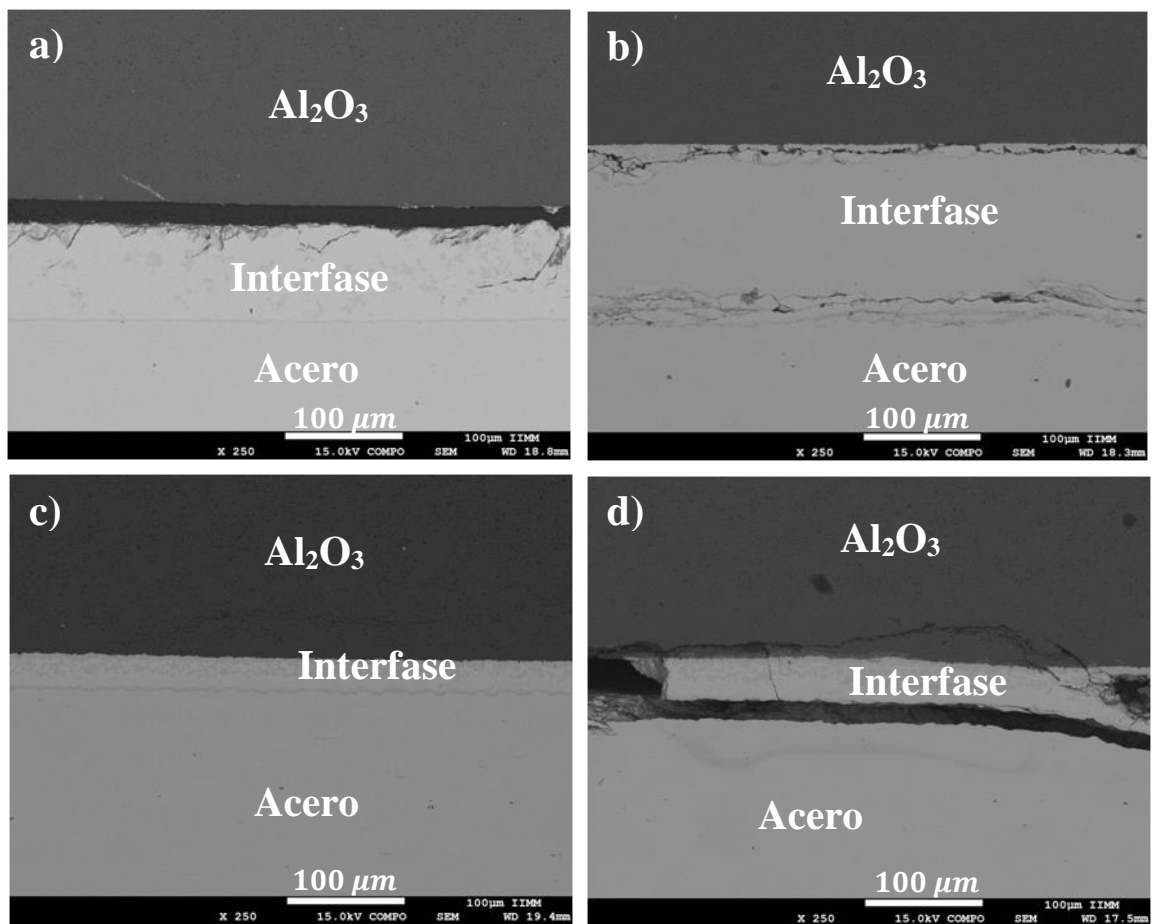


Figura 4.11 Uniones Al₂O₃/Cu-Ti/AISI 410S realizadas a 970 °C por a) 5, b) 15, c) 25 y d) 35 minutos.

En la Figura 4.12 se muestran las uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Ti}/\text{AISI 410S}$ realizadas a $980\text{ }^\circ\text{C}$ donde es posible observar uniones exitosas y bien definidas a 5, 15 y 25 minutos (Figuras 4.12a, b y c), sin embargo a 35 minutos (Figura 4.12d) se observa agrietamiento en toda la interfase. El agrietamiento de dicha muestra, pudo haber ocurrido durante la preparación de la muestra mediante desbastado y pulido para la caracterización de la interfase mediante MEB, aunado a los posibles esfuerzos generados en la interfase durante el proceso de unión.

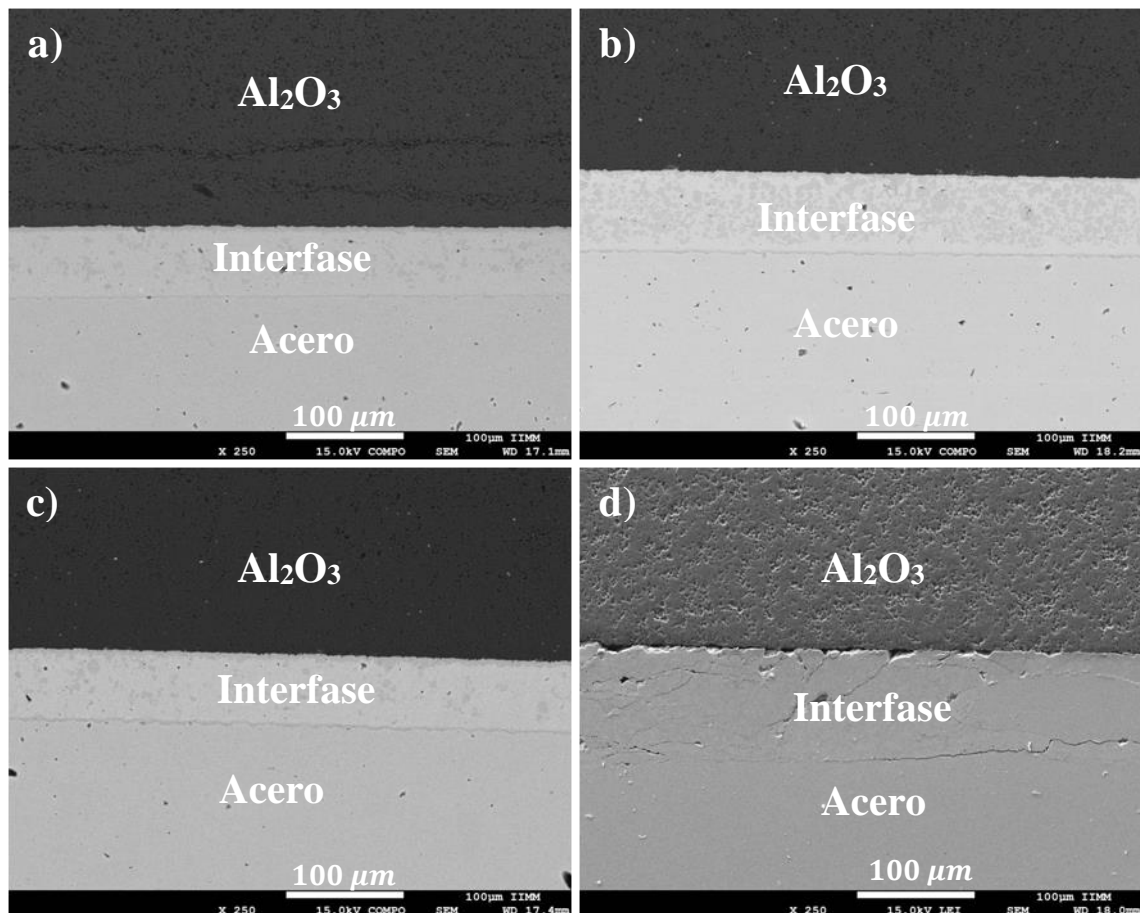


Figura 4.12 Uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Ti}/\text{AISI 410S}$ realizadas a $980\text{ }^\circ\text{C}$ por a) 5, b) 15, c) 25 y d) 35 minutos de tiempo de permanencia.

La Figura 4.13 muestra uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Ti}/\text{AISI 410S}$ realizadas a $990\text{ }^\circ\text{C}$, donde se observan uniones exitosas; libres de agrietamiento o poros a lo largo de toda la interfase. La muestra unida a $990\text{ }^\circ\text{C}$ por 25 minutos (Figura 4.13b) muestra una zona en forma de cuchilla en

la parte media de la interfase (óvalo amarillo). La muestra unida a 35 minutos se despegó por completo, por lo tanto no se caracterizó.

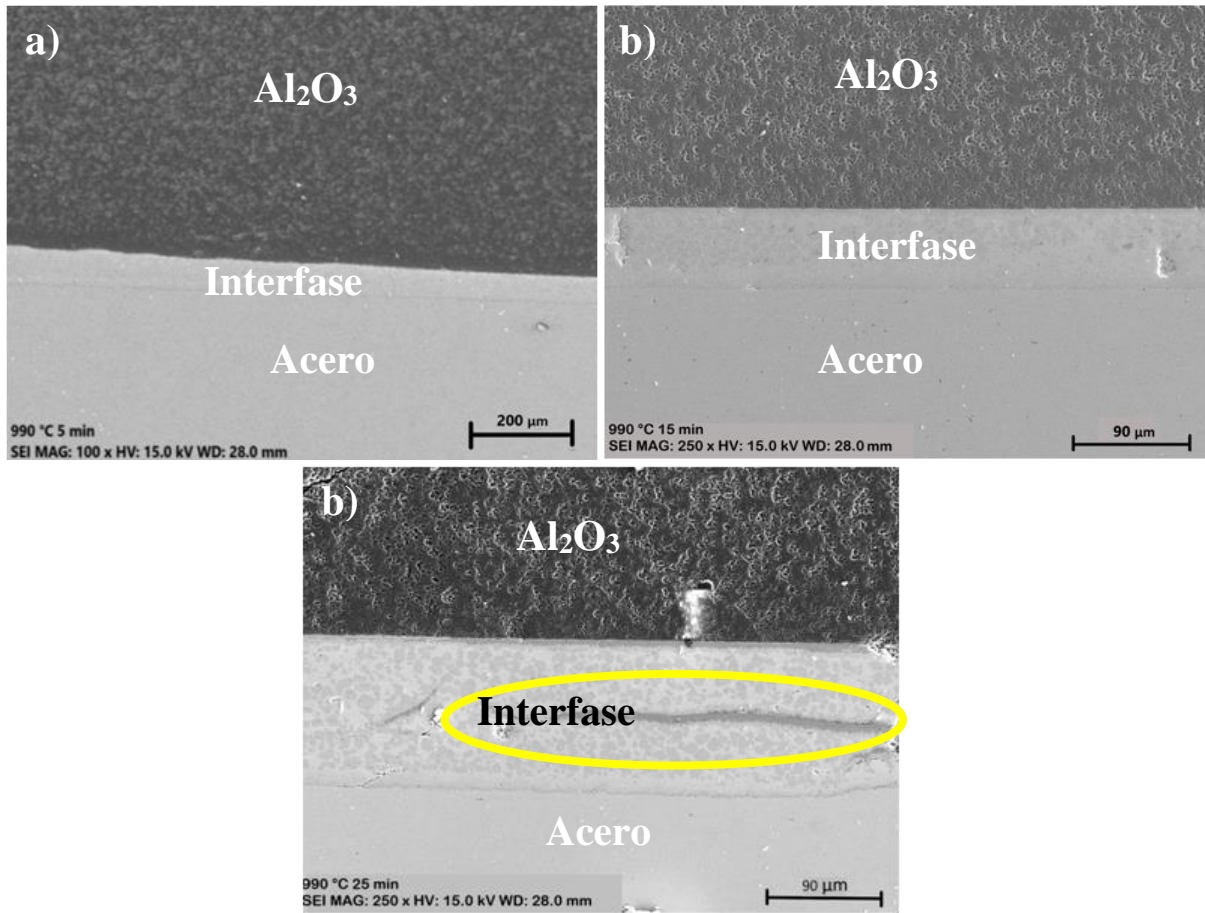


Figura 4.13 Uniones Al₂O₃/Cu-Ti/AISI 410S realizadas a 990 °C durante a) 5, b) 15 y c) 25 minutos de tiempo de permanencia.

En la Figura 4.14 se muestran las uniones realizadas a 1000 °C donde se observan uniones bien definidas y libres de poros a 5, 15 y 35 minutos (Figuras 4.14a, b y d) pero una superficie cerámica agrietada, lo cual pudo ser provocado por esfuerzos generados en la interfase durante el proceso de unión y las altas interacciones químicas debido a que se trata de una temperatura muy por encima del punto de fusión del elemento de unión. Por otro lado, se observa una interfase separada de ambas superficies (cerámica y acero) en la unión realizada a 25 minutos (Figura 4.14c). Este agrietamiento en la interfase pudo haber ocurrido durante el enfriamiento debido a

los esfuerzos residuales, aunado a los esfuerzos aplicados durante el corte, desbastado y pulido de la sección transversal necesarios para poder observar la muestra mediante microscopía electrónica de barrido. No hay una evolución microestructural clara al incrementar el tiempo, como se puede apreciar en muestra de la Figura 4.14c y la 4.14d, ya que si la primera presenta una interfase completamente despegada se esperaría una interfase similar en la interfase de la segunda. Sin embargo, esta última muestra una interfase muy parecida a las de las muestras realizadas a 5 y 15 minutos. Lo anterior puede ser por pequeñas variaciones en el proceso de preparación de los componentes (desbastado y pulido).

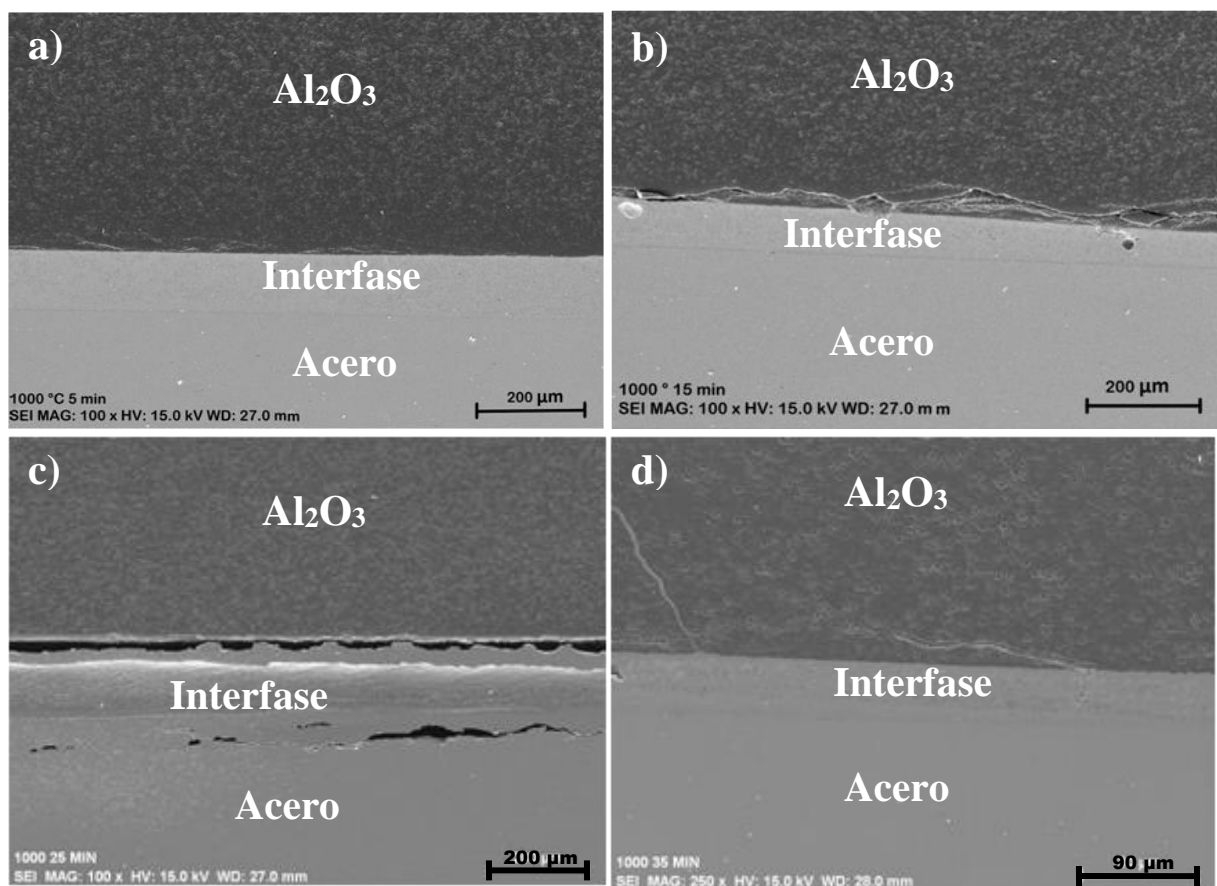


Figura 4.14 Uniones Al₂O₃/Cu-Ti/AISI 410S realizadas a 1000 °C con tiempos de permanencia de a) 5, b) 15, c) 25 y d) 35 minutos.

En la Figura 4.15 se muestran las uniones realizadas 1010 °C donde se observan interfases no bien definidas y agrietadas, a excepción de la interfase de la muestra unida a 25 minutos

(Figura 4.15c), la cual se ve clara y libre de poros y grietas. Como se puede ver en la muestra unida a 35 minutos (Figura 4.15d), la interfase está separada del lado del cerámico, lo cual es claro que se debe a la mala preparación de la superficie cerámica, ya que se observa ligeramente curvada. Los componentes cerámicos mostraron una superficie ligeramente cóncava, resultado del dado con el que fueron compactadas, la cual debía ser desbastada hasta lograr una superficie completamente plana para un contacto íntimo entre los componentes a unir.

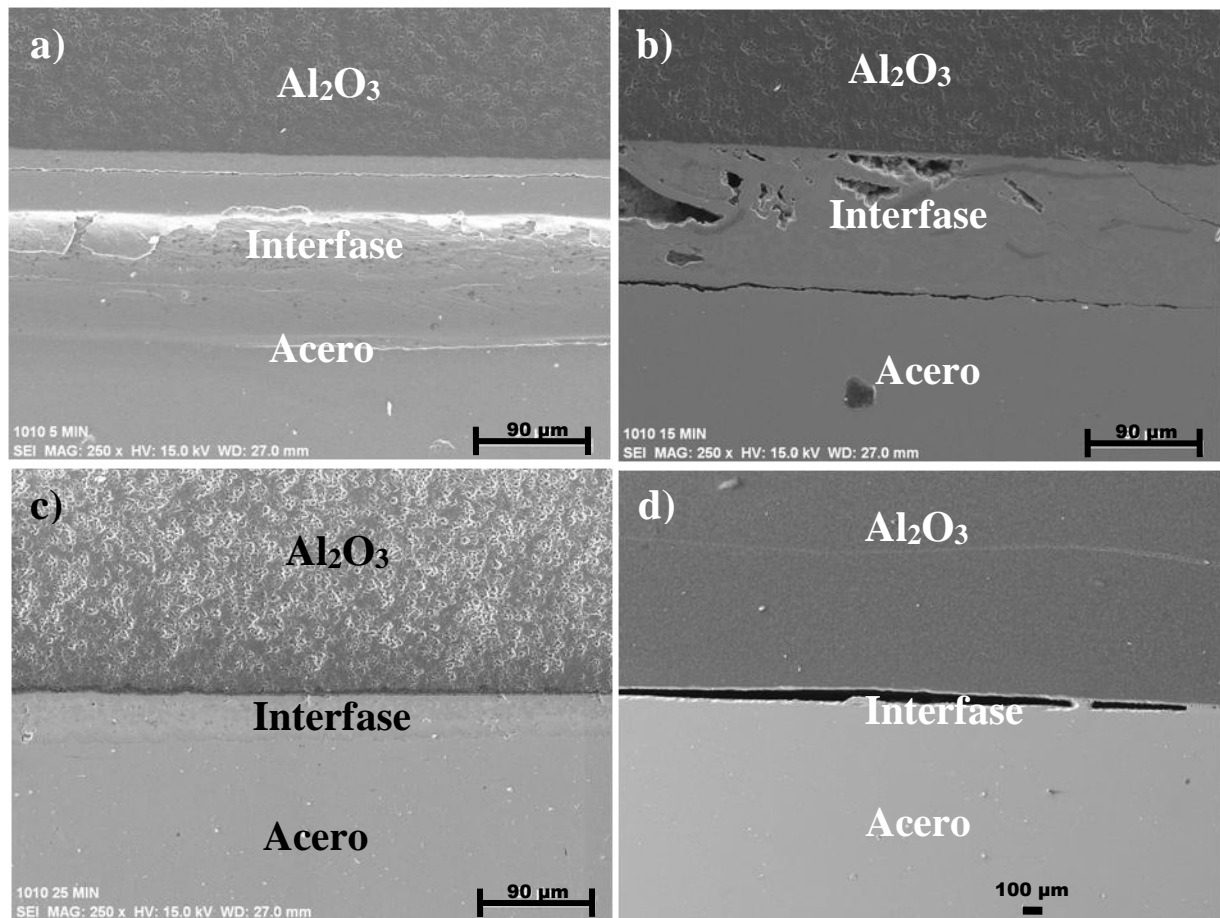


Figura 4.15 Uniones Al₂O₃/Cu-Ti/AISI 410S realizadas a 1010 °C con tiempos de permanencia de a) 5, b) 15, c) 25 y d) 35 minutos.

4.4.1 Caracterización de la interfase de uniones $Al_2O_3/Cu-Ti/AISI\ 410S$

Mediante la caracterización de la sección transversal por microscopía electrónica de barrido se obtuvieron imágenes y se realizaron análisis puntuales, lineales y mapeos con el fin de observar la evolución microestructural en la interfase de las uniones realizadas a las diferentes temperaturas y los diferentes tiempos. La Figura 4.16 muestra las secciones transversales de uniones realizadas a temperaturas de a) 970, b) 980, c) 990, d) 1000 y e) 1010 °C con un tiempo de permanencia de 25 minutos. En dichas uniones se observa que la unión fue posible gracias a una interacción química en la interfase, la cual promovió la formación de una zona de reacción sobre la superficie cerámica.

Al analizar mediante EDS's todas las uniones realizadas, a diferentes tiempos y temperaturas, se observó una evolución microestructural similar y con las mismas fases en la mayoría. Sin embargo, en la Figura 4.16c se observó la formación de una cuchilla en el centro de la interfase (óvalo rojo), la cual pertenece a una fase rica en Ti. Por otro lado, en la unión realizada a 1000 °C (Figura 4.16d) se observa la formación de pequeños puntos negros en la parte media de esta (óvalo amarillo) donde se observó la fase con componentes principales de 40Al-25O-29Fe-5Cr (de acuerdo con el análisis puntual).

Se realizó un mapeo en la interfase de la muestra unida a 990 °C por 25 minutos de tiempo de permanencia (Figura 4.16c) con el fin de observar más de cerca las manchas y poder corroborar los elementos presentes en estas fases que se observaron mediante análisis puntuales. De acuerdo con el mapeo (Figura 4.17), es posible corroborar que las manchas pertenecen a una fase rica en Ti, ya que es clara la presencia de este en dicha fase, así como en la zona de tono más oscuro que se encuentra en la parte media donde se corrobora una mayor concentración de Ti. También es posible corroborar la presencia del Cu en la zona de tono más claro, la cual rodea las manchas ricas en Ti. Como ya se mencionó anteriormente, la cuchilla que se observa en el parte media de la interfase pertenece a una fase rica en Ti, la cual, mediante análisis puntual se corroboró que pertenece a una fase 88Ti-10O-2Cu.

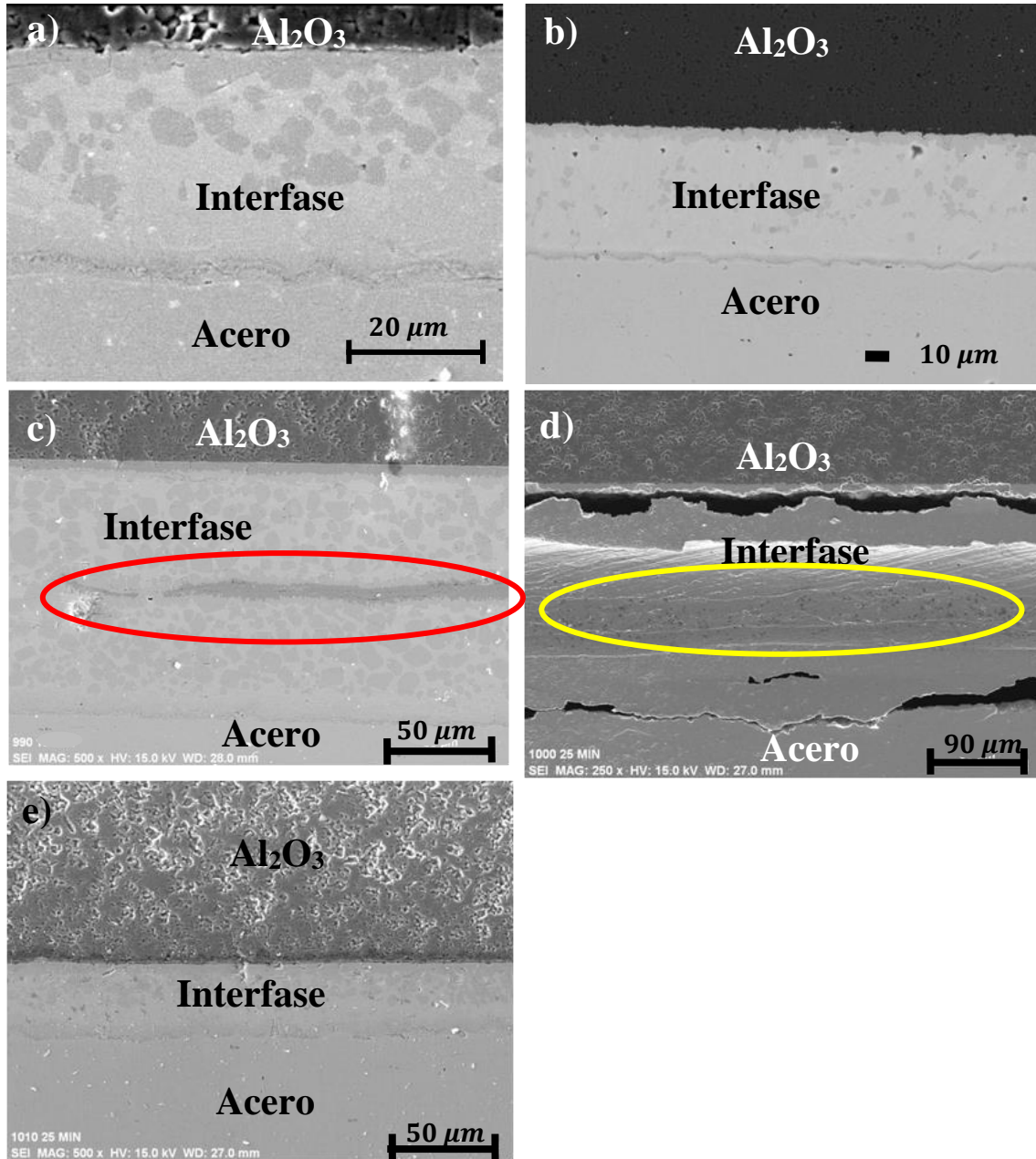


Figura 4.16 Sección transversal de uniones realizadas a temperaturas de a) 970, b) 980, c) 990, d) 1000 y e) 1010 °C a 25 minutos de tiempo de permanencia.

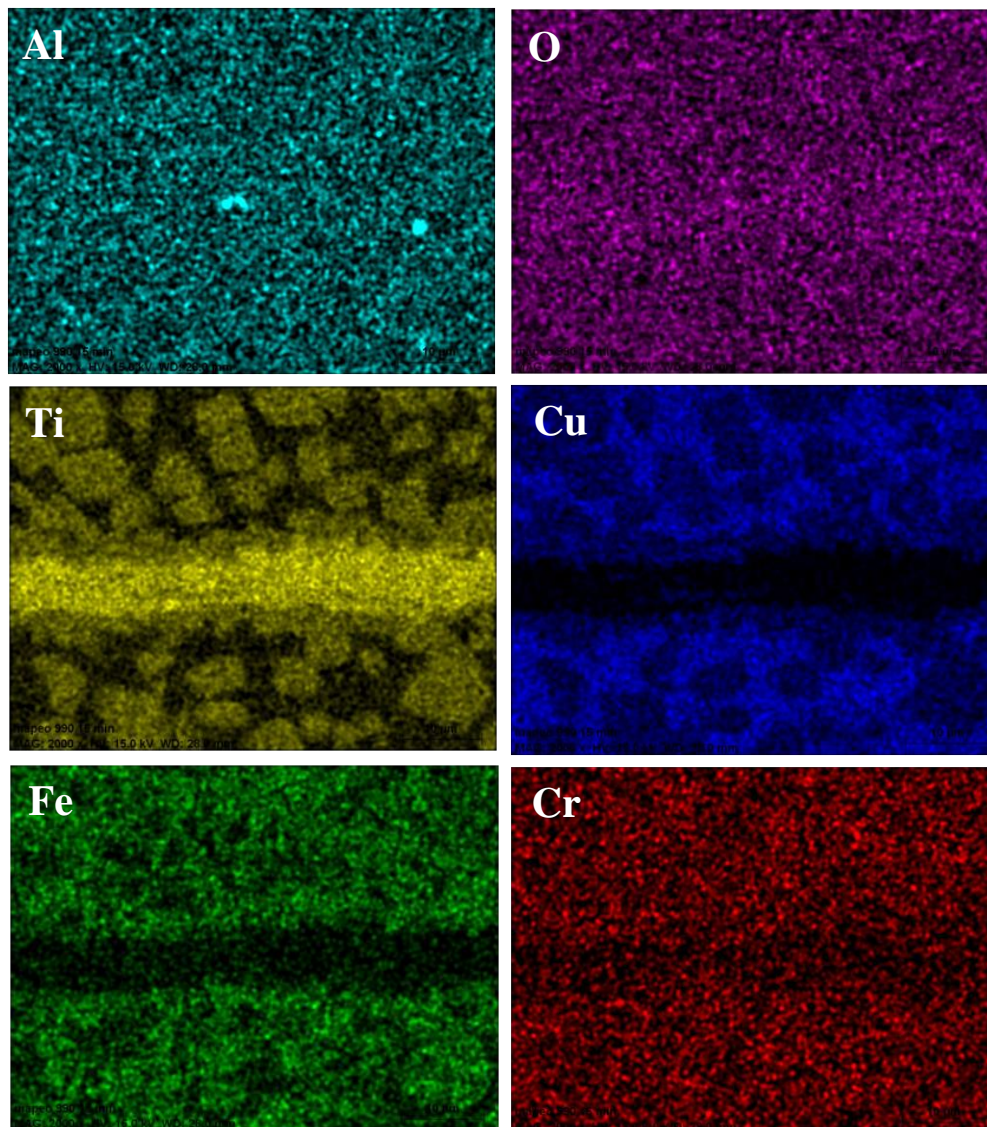
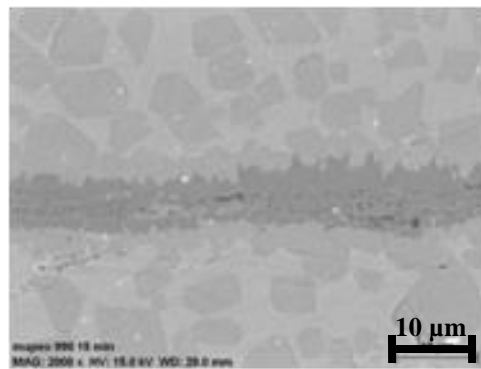


Figura 4.17 Mapeo a manchas en interfase de unión realizada a 990 °C por 25 minutos de tiempo de permanencia (Figura 4.16c).

En general, se observó la formación de tres zonas características (Figura 4.18): una zona de reacción adyacente a la alúmina (zona A), otra adyacente al acero (zona C) y la formación de manchas oscuras en la interfase (zona B) en las 5 temperaturas y los 4 tiempos.

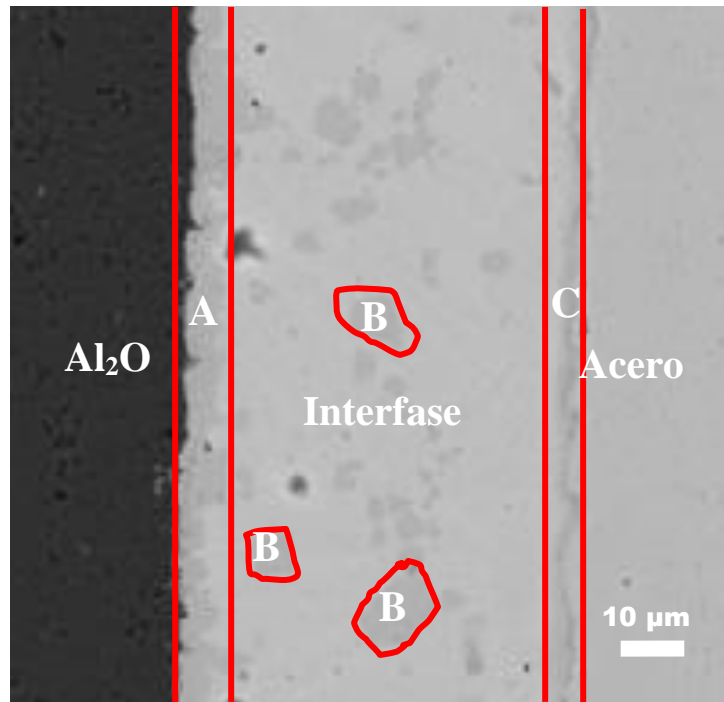


Figura 4.18 Sección transversal de muestra unida a 980 °C por 25 minutos de tiempos de permanencia, en la cual se muestra la formación de una zona de reacción adyacente a la alúmina (zona A), la formación de manchas en la interfase (zona B) y la formación de una zona de reacción adyacente al acero (zona C).

Las tres zonas y la fase de color gris claro que se encuentra distribuida en toda la interfase, fueron analizadas mediante análisis químico puntual. A partir de estos análisis, se corroboró que la zona de reacción adyacente a la alúmina (zona A) corresponde a una fase compuesta principalmente de Ti con Cu y bajos porcentajes de Fe. Los porcentajes de Ti en esta zona variaron de 59 a 61 % en peso en las temperaturas de 970 a 990 °C, mientras que a la temperatura de 1010 °C, el porcentaje de este elemento fue de 51 % en peso. El Fe se observó en esta zona de reacción desde temperaturas y tiempos bajos, lo cual indica que este tiene una alta afinidad por los elementos del metal de aporte, principalmente por el Ti.

La presencia del Fe fue reportado también por Sun y col. [61] en un trabajo de investigación donde realizaron uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{1Cr18Ni9Ti}$ utilizando una aleación metálica Ag28Cu3Ti (% en peso). Por lo tanto, al observar una alta interacción del Fe con el Ti y, como resultado, fases frágiles que afectaron las propiedades mecánicas de la unión, introdujeron una intercapa porosa de Ni. Al utilizar la intercapa, su sistema pasó de ser un sistema con un sólo elemento de unión a un sistema de dos aleaciones Ag28Cu3Ti con una intercapa de Ni altamente porosa ubicada entre estas dos aleaciones. El objetivo era evitar la alta difusión del Fe y, por lo tanto, la interacción de este con el Ti logrando mejorar sustancialmente las propiedades mecánicas de la unión.

Mediante el análisis puntual se corroboró también que las manchas que se forman y se distribuyen en la interfase (zona B) pertenecen a una fase prácticamente igual a la fase que se encuentra en la zona de reacción adyacente a la alúmina, ya que también está compuesta por porcentajes prácticamente iguales de Ti y Cu así como bajos porcentajes de Fe. Esto sugiere que el Ti y el Cu difunden hacia la superficie cerámica interactuando entre sí y formando una fase compuesta principalmente de Ti y Cu, pero además, interaccionan entre sí a lo largo de la interfase distribuyéndose en forma de las manchas, como se observa en la sección transversal de la Figura 4.18.

La fase que se distribuye homogéneamente por toda la interfase de tono gris claro que rodea a las manchas oscuras, de acuerdo con los EDS's realizados en esta zona, comienza siendo una fase rica en Cu cuando el análisis va de la alúmina al acero. Cuando el análisis puntual se acerca al acero el Cu va disminuyendo y el contenido del Ti va incrementando así como el contenido del Fe. Al llegar cerca del acero y antes de la zona de reacción, los porcentajes del Cu y el Ti son casi iguales, siendo el porcentaje del Ti ligeramente más alto que el del Cu.

La formación de la zona de reacción adyacente al acero se atribuye a la alta interacción del Ti con el Fe, ya que de acuerdo con los EDS's realizados en esta zona, se observó una fase compuesta principalmente por Ti y Fe y un bajo porcentaje de Cu. Esto sugiere que el Fe tiene una mayor afinidad por el Ti que por el Cu, pues como se mencionó anteriormente, este último tiende a difundir hacia la superficie cerámica para interactuar con el Ti.

La Figura 4.19 muestra una representación esquemática de cómo se cree que sucedió la evolución microestructural en la interfase de las uniones. El cambio en los contenidos de los elementos presentes en la fase gris claro, se representa al escribir las fases conteniendo primero los elementos con mayor porcentaje y en ese orden. De esta manera, la fase Cu-Ti-Fe nos dice está compuesta de mayor porcentaje de Cu y esta se encuentra señalada con un corchete en la parte media de la interfase. Por otro lado, aunque la zona que se encuentra cerca de la zona de reacción adyacente al acero (Ti-Cu-Fe) nos dice que el contenido del Ti es mayor al Cu, este es solo ligeramente mayor siendo casi los mismos porcentajes.

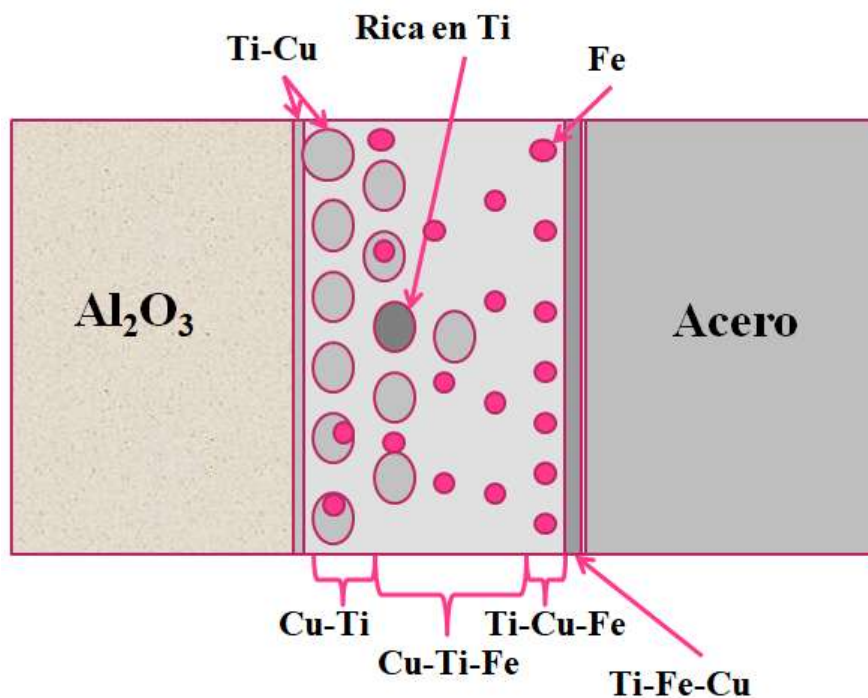


Figura 4.19 Representación de la evolución microestructural en uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Ti}/\text{AISI 410S}$.

Como ya se mencionó anteriormente, la zona de reacción adyacente al acero pertenece a una fase compuesta principalmente de Ti y Fe conteniendo Cu. Volviendo al esquema de la Figura 4.19, se observa que el Cu y el Ti empiezan a interactuar en la superficie cerámica para dar lugar a la formación de la zona de reacción adyacente a esta superficie y a la formación de las manchas, las cuales se distribuyen en la interfase, pero no cerca del acero. La baja afinidad que presenta el Fe con el Cu, va de acuerdo con la baja solubilidad que presenta el primero en el

segundo y que se puede observar en el diagrama de fase Fe-Cu de la Figura 4.10, mientras que en la fase (β Ti) la solubilidad del Fe es alta, alcanzando una máxima de 24.7 (% en peso) a una temperatura de 1085 °C.

4.4.2 Efecto de la temperatura en uniones $Al_2O_3/Cu-Ti/AISI\ 410S$

Mediante los análisis lineales de las muestras unidas a 970, 980 y 990 °C por 25 minutos de tiempo de permanencia, mostrados en la Figura 4.20, es posible corroborar la alta difusión del Fe hacia la interfase. El efecto de la temperatura en la interacción química que se presenta en la interfase, se observa tanto en la difusión del Fe hacia la interfase, como en la separación de fases que se vuelven más definidas cuando la temperatura pasa de 970 a 990 °C. Ya que cuando la línea de análisis pasa por las manchas, los picos del Ti son más evidentes y cuando pasa por la zona gris claro, se definen más los picos del Cu (Figura 4.20).

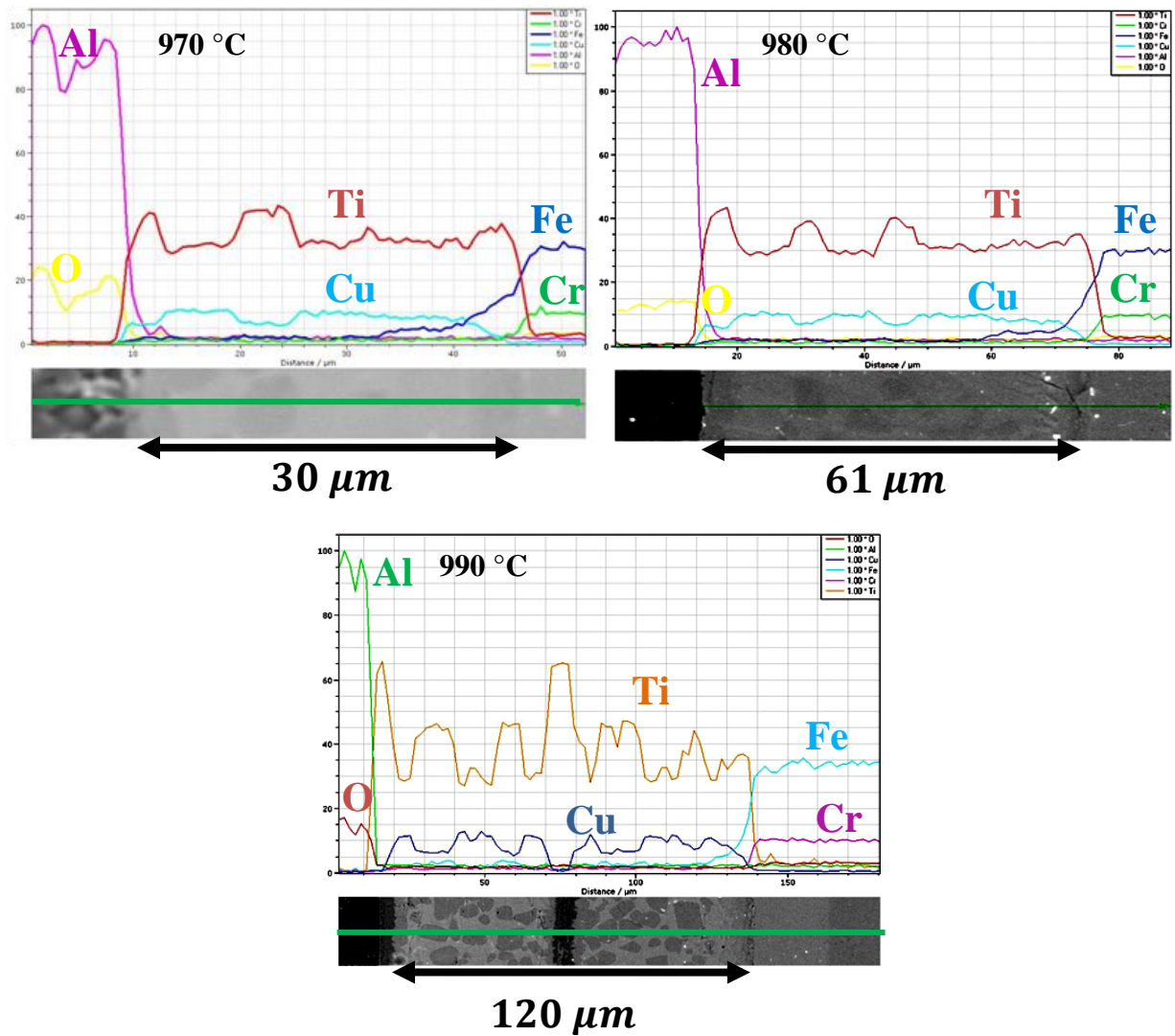


Figura 4.20 Análisis lineal de muestras unidas a temperaturas de 970, 980 y 990 °C por 25 minutos de tiempos de permanencia.

4.4.3 Efecto del tiempo en uniones $Al_2O_3/Cu-Ti/AISI\ 410S$

En la Figura 4.21 se muestran los análisis lineales de las muestras unidas a 980 °C con tiempos de permanencia de 5 a 35 minutos. En ellos se puede observar que al igual que la temperatura, el tiempo tiene un efecto tanto en la difusión del Fe hacia el elemento de unión como en la interacción química de los elementos en la interfase. Sin embargo, de acuerdo con los análisis lineales de la Figura 4.20, el efecto de la temperatura es mayor tanto en la difusión del Fe como en la interacción química que se observa en la interfase.

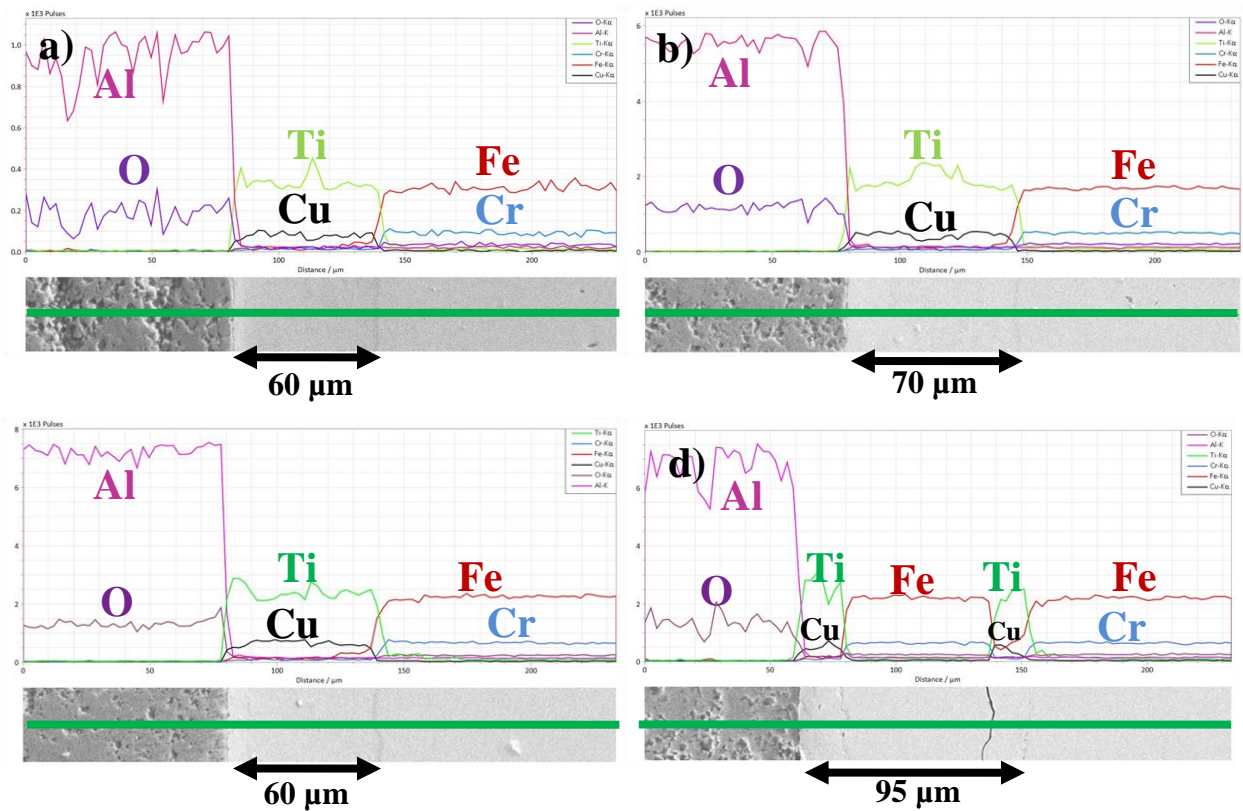


Figura 4.21 Análisis lineal de muestras unidas a 980 °C por a) 5, b) 15, c) 25 y d) 35 minutos, donde se observa la difusión del Fe hacia la interfase.

Por otro lado, el efecto del tiempo en la interacción química de la interfase se puede observar en la Figura 4.22. Es posible observar que la formación de las manchas oscuras incrementa rápidamente cuando el tiempo incrementa de 5 a 15 minutos (Figuras 4.22a y 4.22b, respectivamente), como se muestra con los círculos y la flecha azules. Pero cuando el tiempo incrementa a 25 minutos (Figura 4.22c), se observa una interfase muy similar a la de la muestra unida a 980 °C por 5 minutos (Figura 4.22a). Por otro lado, en la Figura 4.22d correspondiente a la muestra unida a 980 °C por 35 minutos se observó un comportamiento diferente, dando lugar a una forma ovalada (óvalo amarillo) de tono homogéneo que divide las manchas oscuras para situarse en medio de estas fases.

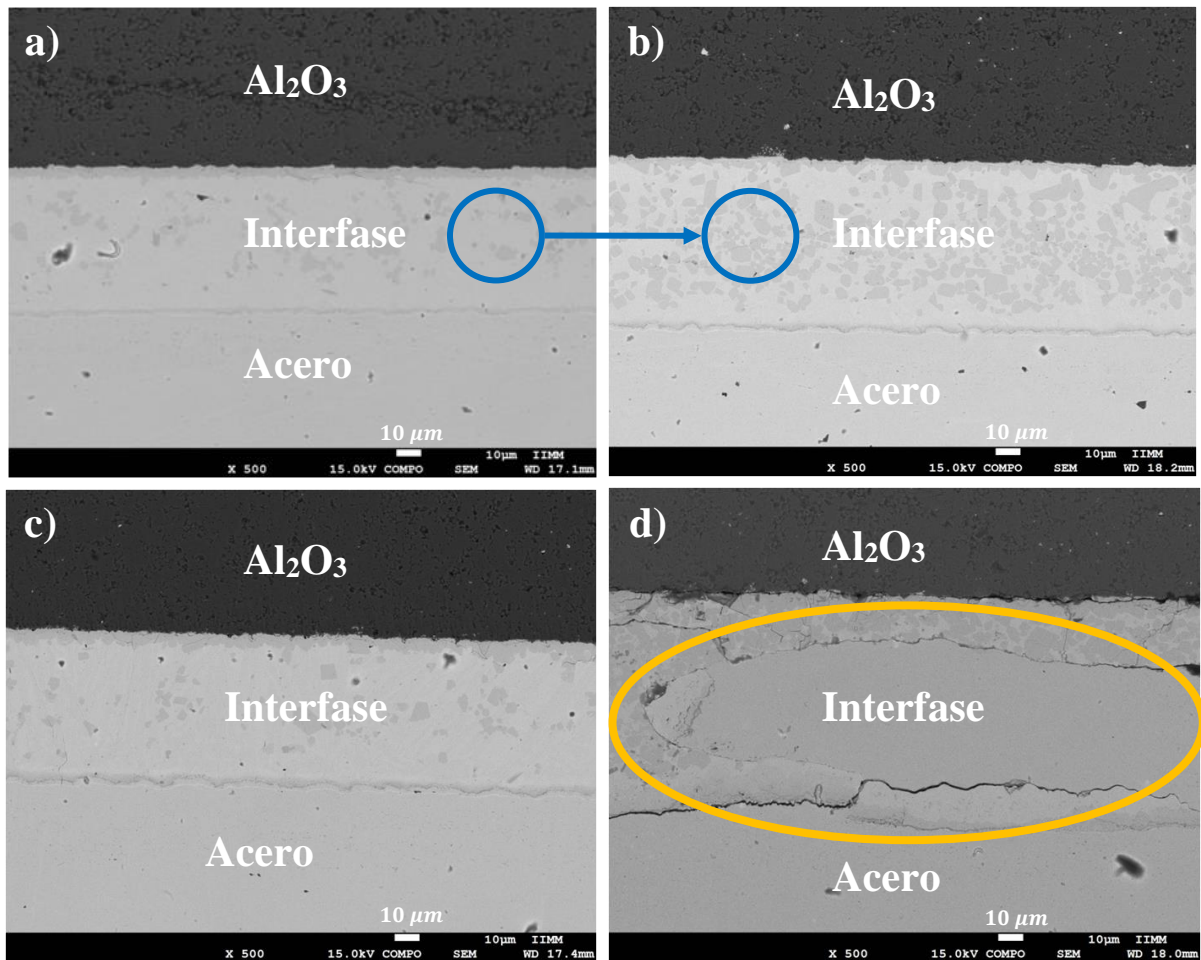


Figura 4.22 Micrograffías de muestras unidas a 980 °C por a) 5, b) 15, c) 25 y d) 35 minutos, donde se observa la interacción química en la interfase.

Con el fin de observar la composición de esta fase, presente en la muestra unida a 980 °C por 35 minutos (Figura 4.22d), se realizó un análisis puntual donde se encontró que contiene Fe y Cr en una composición de 85 y 15 (% en peso), respectivamente. Para corroborar los elementos presentes en la interfase de dicha muestra, se realizó el mapeo que se muestra en la Figura 4.23.

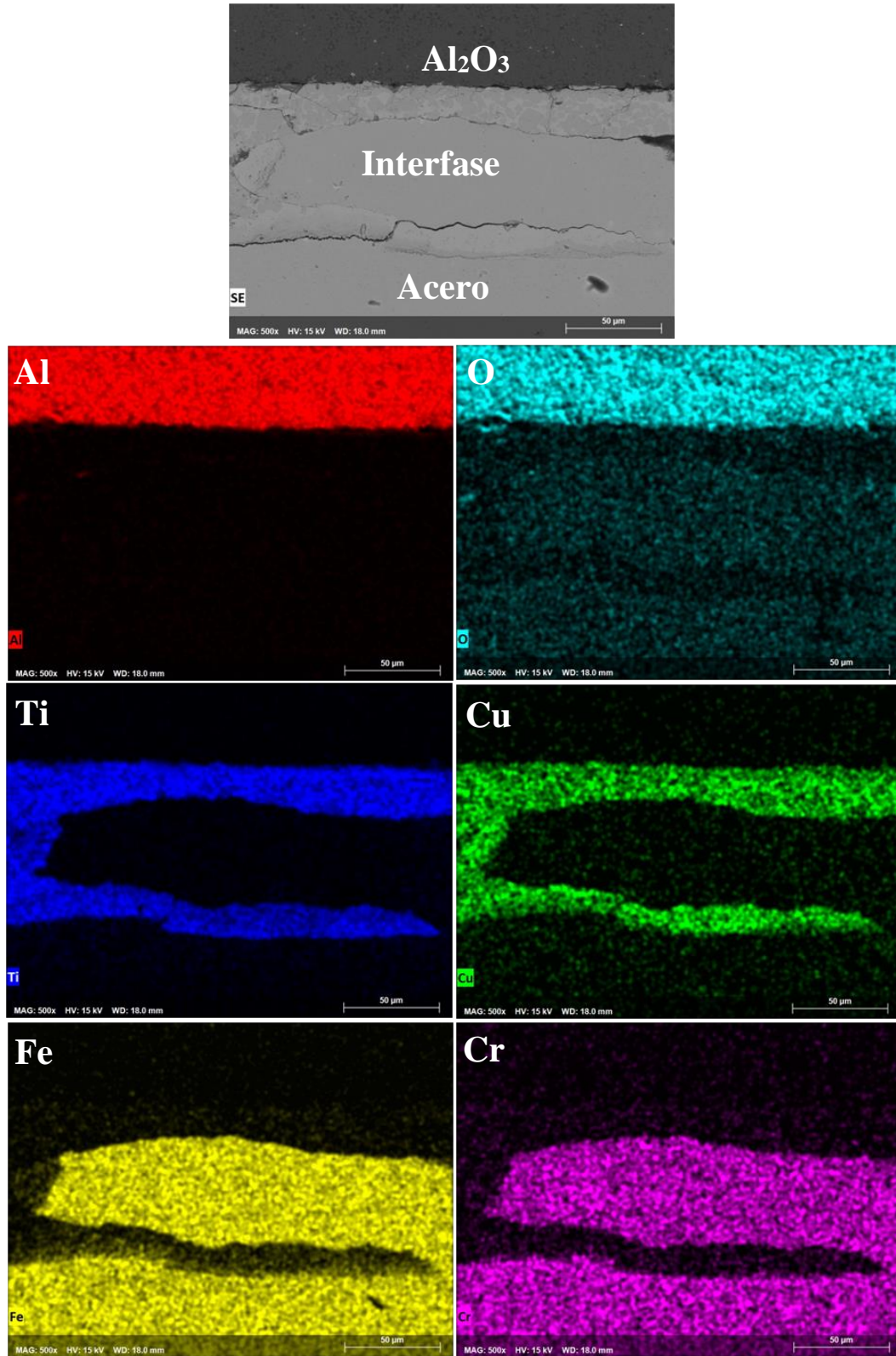


Figura 4.23 Mapeo de la muestra unida a 980 °C por 35 minutos, donde se muestra la interfase y la difusión de masa del elemento de unión en el acero.

En el mapeo se corrobora la presencia del Cr y el Fe, dividiendo al Ti y el Cu en dos partes. Es muy posible que la presencia del Fe y el Cr en la interfase, ocurriera mediante transferencia de masa de la fase líquida a través de alguna grieta que pudiera haber tenido el acero inoxidable, dando lugar a la forma que se observa en la interfase de la Figura 4.22d.

Con el fin de observar el efecto del tiempo en la evolución microestructural de las zonas de reacción adyacente a la alúmina y al acero, se realizaron análisis puntuales en estas zonas. Los análisis puntuales de dichas zonas se presentan en la Tabla 4.4. En general, es posible observar la presencia del Ti y el Cu como elementos principales en la zona de reacción adyacente a la alúmina. Además, se observa la difusión del aluminio y el oxígeno hacia esta zona de reacción. Por otro lado, en la zona de reacción adyacente al acero (como la marcada en la zona C de la Figura 4.18), se observa la presencia de Ti y el Fe como elementos principales. Sin embargo, no es posible observar un efecto del tiempo en el incremento o disminución del Fe o Cu en esta zona o en el incremento del Fe en la zona de reacción adyacente a la alúmina. Lo que sí es posible corroborar es que la presencia del Cu en la zona de reacción adyacente al acero disminuye bastante.

Tabla 4.4 Análisis puntuales en zonas de reacción adyacente al acero y a la alúmina en uniones realizadas a 980°C unidas con tiempos de permanencia de 5 a 35 minutos.

Tiempo (min)	Zona adyacente a la alúmina	Zona adyacente al acero
	(% peso)	(% peso)
5	65Ti-26Cu-4O-3Fe-2Al	50Ti-35Fe-12Cu-2Cr
15	44Ti-26Cu-20Al-9O	50Fe-41Ti-4Cr-4Cu
25	61Ti-29Cu-4Al-3O-3Fe	51Ti-28Fe-18Cu-1Cr-1O
35	Ti42-26Al-23Cu-7O-2Fe	45Ti-42Fe-6Cu-5Cr-2O

4.5 Evaluación mecánica de uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Ti}/\text{AISI 410S}$

Las pruebas de resistencia al corte se realizaron en muestras unidas a $980\text{ }^\circ\text{C}$ a los cuatro tiempos de permanencia. La evaluación mecánica se realizó en 4 muestras de cada tiempo, sin embargo, a 35 minutos solo una muestra fue evaluada ya que las demás fallaron antes de ser sometidas a la prueba de corte. El mismo caso pasó con una de las muestras unidas a 5 minutos, por lo que solo 3 muestras fueron evaluadas. En la Figura 4.24 se muestra una gráfica característica de este tipo de pruebas mecánicas utilizando el dispositivo mostrado en la Figura 3.6, el cual fue diseñado y fabricado en el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la UMSNH.

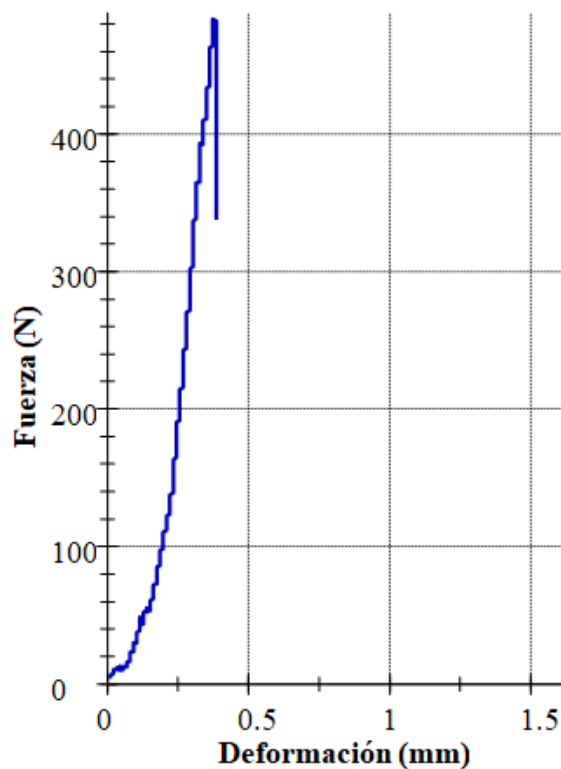


Figura 4.24 Curva esfuerzo-deformación para una muestra Alúmina/AISI 410S unida a $980\text{ }^\circ\text{C}$ durante 25 minutos.

En la Tabla 4.5 se presenta la fuerza máxima a la cual fracturaron las muestras evaluadas mecánicamente, por lo tanto, sabiendo que:

$$1Pa = \frac{1N}{m^2}$$

Los cálculos se realizan sacando el área con el diámetro (d) de cada muestra, el cual se encuentra en la tabla 4.5. Para obtener el área de cada muestra se utilizó la ecuación 4.4, obteniendo los resultados en m^2 como se muestra en la tabla 4.5.

$$A = \pi r^2 \tag{4.4}$$

Posteriormente se realizaron los cálculos utilizando la ecuación 2.4 para obtener el esfuerzo cortante (τ) de cada muestra en MPa, siendo el más alto para la muestra número 3:

$$\tau = \frac{484N}{4.976 \times 10^{-5} m^2} = 9725867 Pa = 9.7 MPa$$

Tabla 4.5 Fuerza máxima a la que fracturaron las muestras que fueron evaluadas mediante resistencia al corte y esfuerzo cortante (τ).

	T(°C)	t(min)	F _{max} (N)	d(mm)	A(x10 ⁻⁵ m ²)	τ (Mpa) (x_i)
1	980	35	55.9	7.93	4.939	1.132
2	980	25	237	7.95	4.964	4.774
3	980	25	484	7.96	4.976	9.726
4	980	25	333	7.94	4.951	6.725
5	980	25	117	7.94	4.951	2.363
6	980	15	236	7.91	4.914	4.803
7	980	15	112	7.92	4.927	2.273
8	980	15	307	7.92	4.927	6.232
9	980	15	175	7.96	4.976	3.517
10	980	5	342	7.92	4.927	6.942
11	980	5	284	7.94	4.951	5.736
12	980	5	328	7.95	4.964	6.608

Después de evaluar la resistencia de las muestras realizadas a 980 °C para los diferentes tiempos, se promediaron los resultados de cada tiempo (4 muestras para cada tiempo) con el fin de observar el efecto del tiempo sobre la resistencia de la unión. Los resultados se graficaron en Excel y se presentan en la Figura 4.25, donde se observa que la máxima resistencia promediada fue para las uniones con tiempo de permanencia de 5 minutos (6.4 MPa); mientras que en las uniones con tiempo de permanencia de 35 minutos, se observa una caída drástica en la resistencia (0.6 MPa).

De acuerdo con el análisis del efecto del tiempo, se observó una mayor interacción química en la interfase de las uniones a medida que se incrementó el tiempo de permanencia. Por lo tanto, la caída de la resistencia puede ser atribuida a que cuando se incrementó el tiempo, la alta interacción entre los elementos presentes afectó la resistencia de la unión. Para el cálculo de la desviación estándar se utilizó la ecuación 4.5, realizando el cálculo para cada tiempo.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad 4.5$$

Donde se observó una desviación estándar muy grande de 3.11 MPa en las muestras unidas a 25 minutos, mientras que la desviación estándar en las muestras unidas a 5 minutos fue de 0.62 MPa.

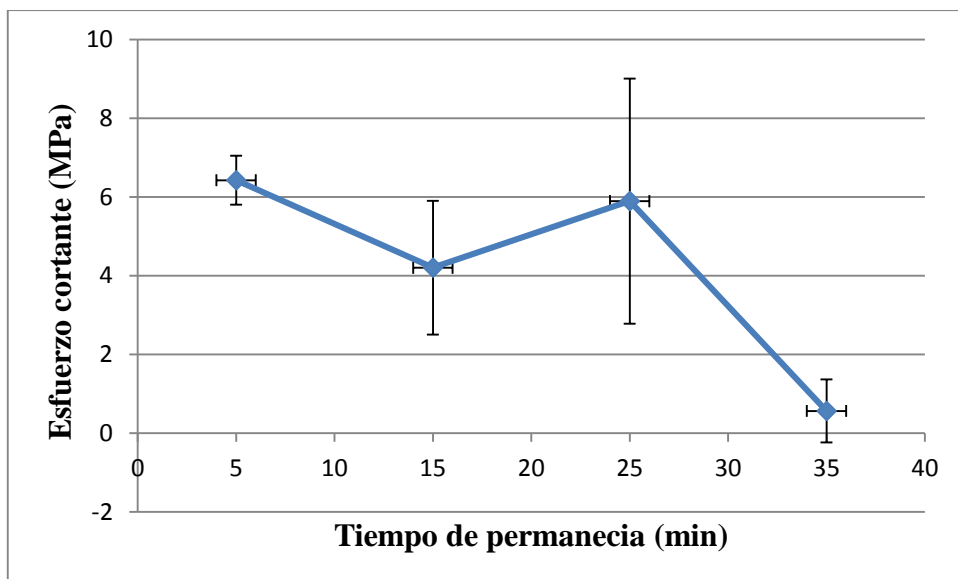


Figura 4.25 Resultados promediados de pruebas de resistencia al corte de muestras unidas a 980 °C en función del tiempo.

Habiendo observado que la máxima resistencia al corte se dio en una de las muestras con tiempo de permanencia de 25 minutos, se procedió a realizar las pruebas mecánicas a muestras unidas a 970 y 990 °C con 25 minutos de tiempo de permanencia. Sin embargo, al tratar de montar las muestras en la máquina de pruebas mecánicas, las muestras se desprendieron antes de ser evaluadas mecánicamente. Por lo que, la máxima resistencia promediada fue para la unión realizada a 980 °C con tiempo de permanencia de 5 minutos.

La baja resistencia obtenida en las pruebas mecánicas realizadas se puede deber a la alta interacción del Ti con el Fe y el Cu durante el proceso de unión.

4.6 Análisis de la fractura en uniones alúmina/acero inoxidable

Después de haber realizado las pruebas al corte, se procedió a analizar la fractura mediante microscopía electrónica de barrido. En general se observaron fracturas como la mostrada en la Figura 4.26, la cual pertenece a una muestra unida a 980 °C con tiempo de permanencia de 25 minutos. La Figura 4.26a corresponde a la mitad del lado del acero, mientras que la Figura 4.26b corresponde a la mitad del lado de la alúmina, observando que la fractura ocurrió del lado de la alúmina.

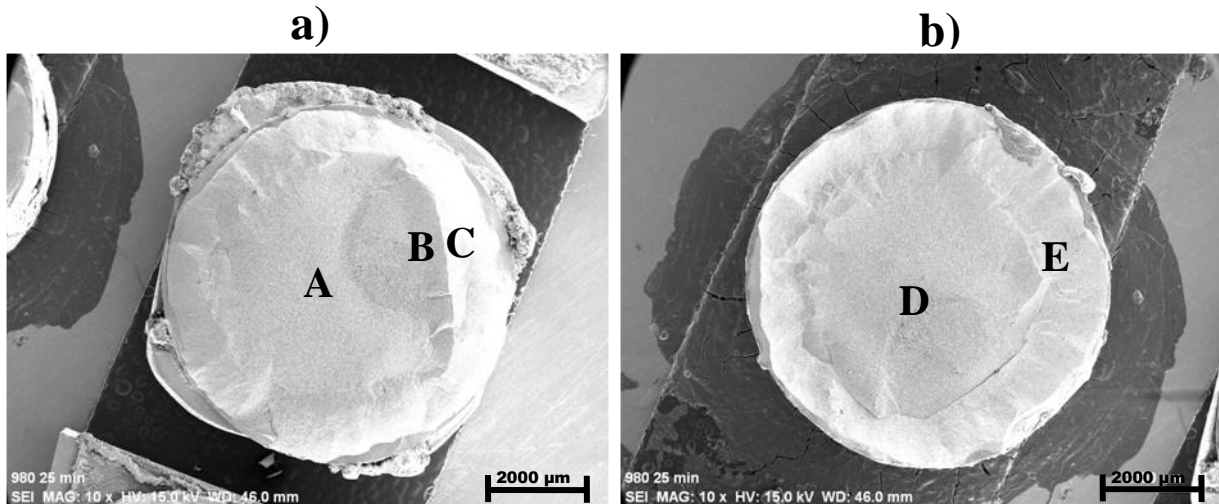


Figura 4.26 Fractura de unión realizada a 980° por 25 minutos de tiempo de permanencia. La figura a) pertenece a la mitad del lado del acero y b) es la mitad del lado de la alúmina.

La Figura 4.27 muestra las fractografías tomadas en la muestra de la Figura 4.26 pero a mayores aumentos para poder observar el tipo de fractura. Aunque las imágenes pertenecen a la misma muestra estas presentan los dos tipos de fractura frágil ya que se tomaron en diferentes zonas de la muestra de la Figura 4.26, la cual está marcada con las letras A, B, C, D y E.

La fractografía marcada con la letra A (tomada justo en el centro) muestra una fractura intergranular, ya que se observan que la mayor parte de los granos están enteros, lo que indica que la fractura se dio a través de los límites de grano. Las fractografías B, D y E muestran un fractura transgranular, ya que se observa claramente que los granos han sido cortados a la mitad, esto indica que la fractura ocurrió a través de los granos dejando una superficie más plana que la de la fractografía A. la fractografía C muestra una microestructura de granos más finos y esféricos y muy posiblemente se deba a una fractura intergranular, ya que se observan granos enteros en toda la imagen.

Para todas las muestras analizadas, la fractura se dio de manera transgranular y, al haber observado diferentes zonas de cada muestra, fue posible corroborar diferentes microestructuras en cada muestra, lo cual también pudo haber influido en la forma en que se dio la fractura en las uniones alúmina/acero inoxidable.

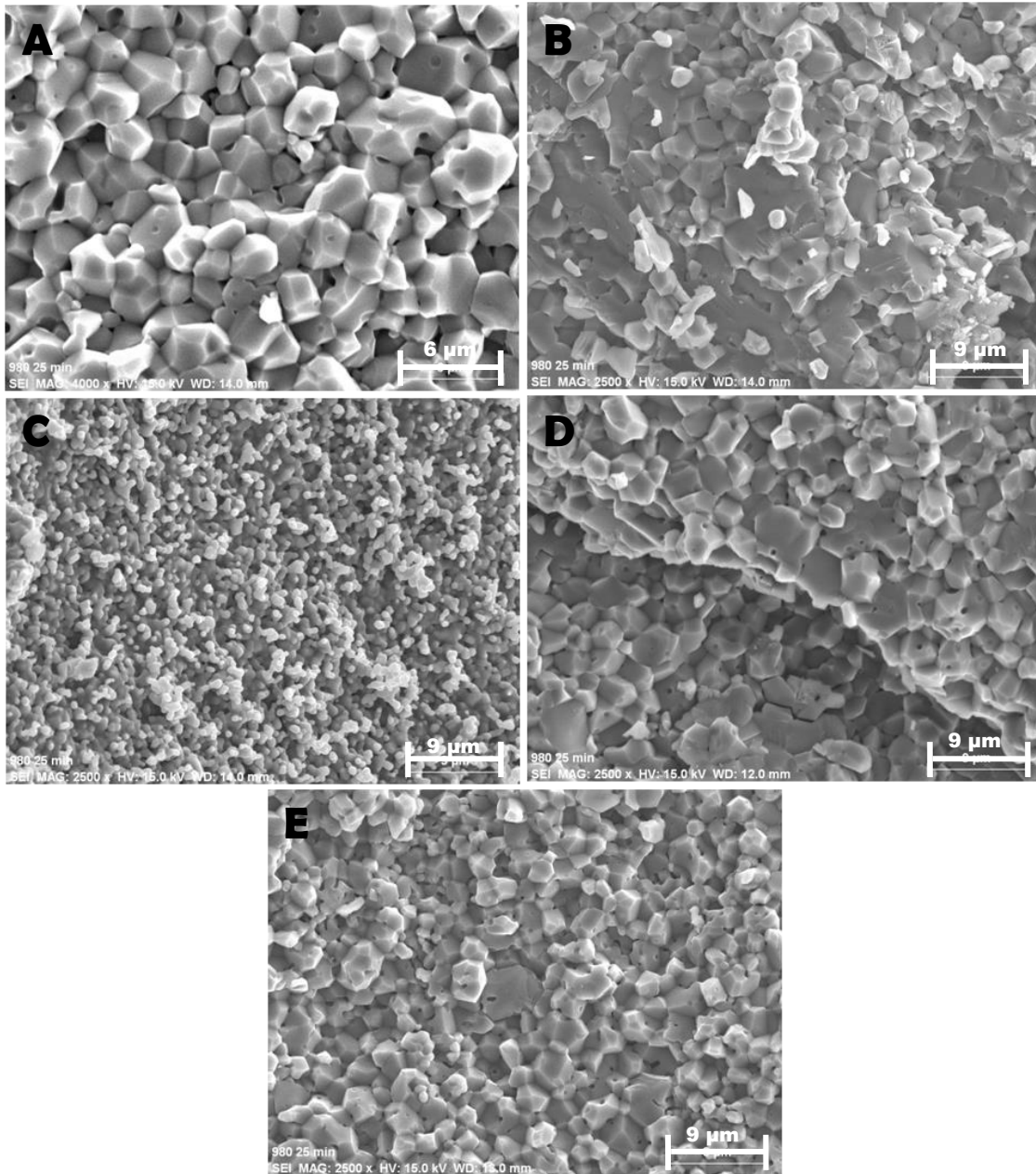


Figura 4.27 Fractografiás de la muestra unida a 980 °C con 25 minutos de tiempo de permanencia (Figura 4.26). Las fractografiás se tomaron de cinco zonas diferentes (A, B, C, D y E) de la Figura 4.26.

La fractura característica de la zona C, también se observó en otras muestras que también fueron analizadas en zonas muy parecidas a esta. Un ejemplo es la que se presenta en la Figura 4.28a, la cual pertenece a una muestra unida a 980 °C por 35 minutos de tiempo de permanencia.

No es muy claro el tipo de fractura de esta zona debido al ángulo en que esta fue fracturada y el ángulo en el que la imagen pudo ser tomada. Sin embargo, como ya se mencionó anteriormente, pareciera que se tratara de una fractura intergranular, es decir; se da a través de los límites de grano. Lo que sí es posible observar, es que se trata de una microestructura más fina, pudiendo observar partículas de hasta aproximadamente 400 nm, como la que se muestra en la figura 4.28b.

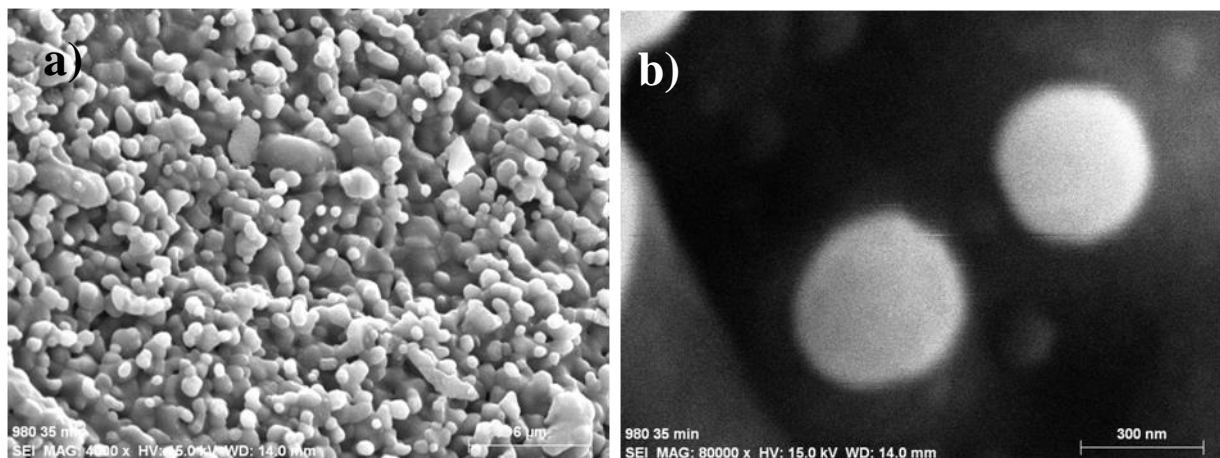


Figura 4.28 Fractografía tomada de la muestra unida a 980 °C por 35 minutos de tiempo de permanencia, donde a) es una fractografía tomada de una zona similar a la zona C de la Figura 4.26a y b) es la imagen de una partícula perteneciente a la fractografía a).

Otro caso de fractura es la que se muestra en la Figura 4.29, la cual pertenece a la muestra unida a 980 °C por 15 minutos de tiempo de permanencia. Mientras en la mayoría de las muestras fracturadas la fractura se dio en la parte de la alúmina, esta muestra fracturó justo en la interfase de la unión, quedando la mayoría del elemento de unión del lado del acero.

La Figura 4.29a, de la muestra ya mencionada, corresponde a la superficie generada en el acero; mientras que la Figura 4.29b corresponde a la superficie que se generó del lado de la

alúmina. Como ya se mencionó anteriormente, la fractura se dio en la interfase de la unión, mostrando una superficie totalmente plana en la zona de la fractura y sin ningún tipo de deformación plástica.

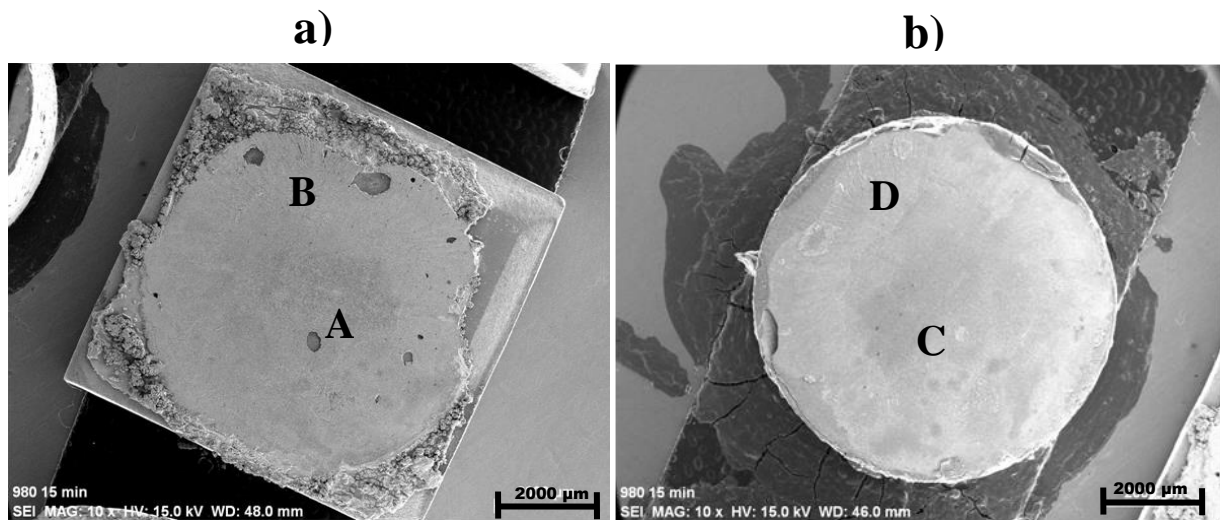


Figura 4.29 Fractografía de muestra unida a 980 °C por 15 minutos de tiempo de permanencia, donde a) es la superficie del lado del acero y b) la superficie del lado de la alúmina.

La Figura 4.30 muestra la fractura de la unión que se presenta en la Figura 4.29. Lo primero que se puede observar es que la microestructura luce muy diferente en comparación con la de la muestra anterior, la cual fracturó en la zona de la alúmina. En la fractografía de la zona A se observan pequeñas partículas aglomeradas en una forma cómo de flor y se puede ver que presenta tanto fractura transgranular como intergranular. En las otras tres fractografías se observa claramente que el tipo de fractura es transgranular, ya que se observa como los granos fueron cortados a la mitad, es decir; la fractura pasó a través de estos.

En las fractografías B y D, se puede observar una rugosidad o textura muy diferente a la de las zona A y C que corresponden al centro de la muestra. Si se observa de nuevo la Figura 4.29 las zonas B y D presentan un rayado tenue que parece muy superficial, sin embargo las

fractografías de la Figura 4.30 B y D muestran que se trata de algo más interno y que es parte de la microestructura del material formada desde el proceso de unión.

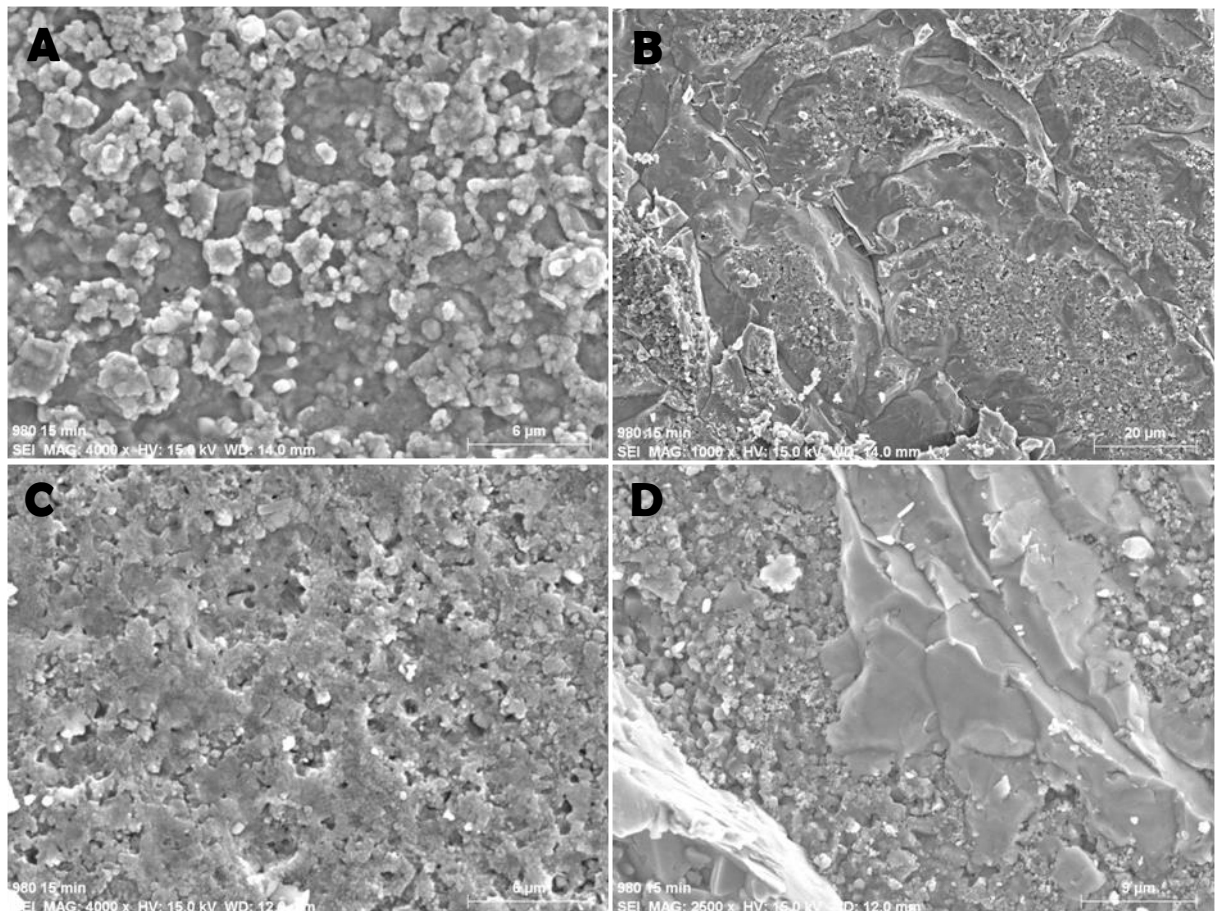


Figura 4.30 Fractografía de muestra unida a 980 °C por 15 minutos de tiempo de permanencia. Las fractografías se tomaron de cuatro zonas diferentes (A, B, C y D) de la Figura 4.30, por lo que la fractografía A pertenece a la zona A, y B, C y D pertenecen a las zonas B, C, y D.

Al igual que en los resultados reportados por Beeranur y col. [74], en la mayoría de las uniones alúmina/Ti-Cu/acero inoxidable del presente trabajo, a las cuales se les realizaron pruebas de resistencia al corte, la fractura ocurrió del lado de la alúmina. Lo anterior fue atribuido por Beeranur y col. [74] al estrés residual causado por los desajustes en los coeficientes de

expansión térmica presentes en la interfase de la unión. El estrés residual generado en la interfase de la unión, también fue reportado por Sun y col. [61] en uniones alúmina/Ag28Cu3Ti/1Cr18Ni9Ti, pudiendo ser generado en la superficie cerámica durante el proceso de enfriamiento deteriorando las propiedades mecánicas de la unión. Mediante el método de elementos finitos ellos pudieron predecir la distribución del estrés residual en las uniones obteniendo los resultados que se muestran en la Figura 4.31.

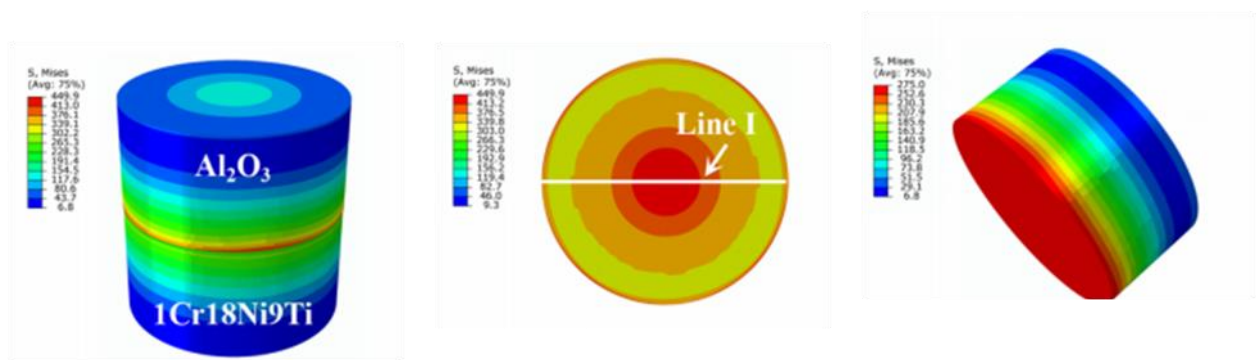


Figura 4.31 Mapas de estrés residual de uniones alúmina/ Ag28Cu3Ti/1Cr18Ni9Ti [61].

4.7 Difracción de rayos X en la interfase de muestras fracturadas mediante pruebas mecánicas

Como ya se mencionó antes, se realizó la caracterización mediante difracción de rayos X en la interfase de muestras que fueron sometidas a pruebas de resistencia al corte. Los patrones de difracción de la Figura 4.32 corresponden al lado del acero de la muestra unida a 980 °C por 15 minutos de tiempo de permanencia. La indexación de los picos se llevó a cabo en el programa Expert, donde las fases encontradas son Ti₄Cu₂O de tarjeta 00-005-0699, Ti₄Fe₂O de tarjeta 01-075-0402, TiO de tarjeta 03-065-2900, CuAl₂O₄ de tarjeta 00-002-1414, FeTi de tarjeta 03-065-9140 y Fe de la tarjeta 00-001-1262. De acuerdo con los análisis químicos puntuales realizados mediante microscopía electrónica de barrido, y a los resultados obtenidos, existe la posibilidad de que la fase Ti₄Cu₂O se encuentre presente en la zona de reacción adyacente a la alúmina así como

en las manchas que se formaron en la interfase, cuyos componentes principales son el Ti y el Cu; mientras que la fase Ti_4Fe_2O es posible que se encuentra presente en la zona de reacción adyacente al acero, debido a que los componentes principales encontrados mediante análisis puntuales fueron el Ti y el Fe.

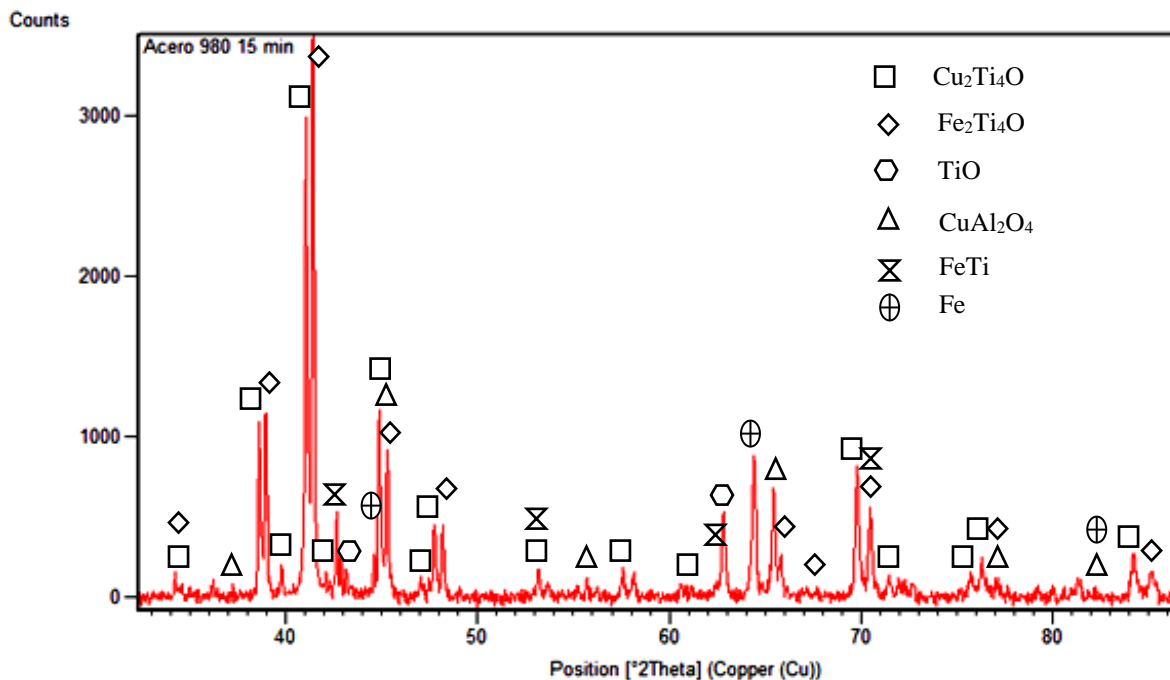


Figura 4.32 Difractograma de la interfase del lado del acero de la muestra unida a 980 °C con 15 minutos de tiempo de permanencia.

En la Figura 4.33 se muestran los patrones de difracción de la interfase de la misma muestra anterior (980 °C 15 minutos) pero ahora del lado de la alúmina. Los patrones de difracción concordaron con una fase $\alpha-Al_2O_3$ con orientación preferencial en el plano (104), los cuales corresponden a la tarjeta 01-071-1126. El motivo por el cual en este lado de la muestra no aparezcan fases conteniendo Cu y Ti o Ti y Fe, es porque la mayor parte de la interfase se quedó adherida en el lado del acero.

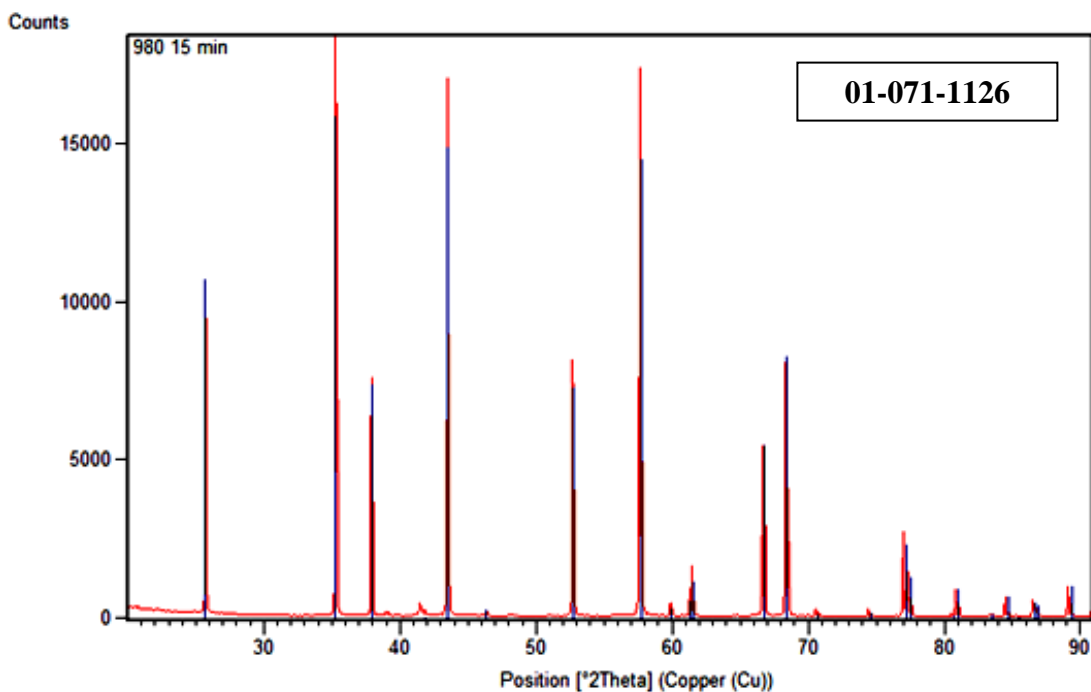


Figura 4.33 Patrones de difracción de la fractura del lado de la alúmina de muestra unida a 980 °C por 15 minutos.

Los patrones de difracción de la Figura 4.34, corresponden a la muestra unida a 980 °C por 25 minutos, los cuales también fueron indexados mediante el programa Expert donde las fases encontradas corresponden nuevamente a Ti_4Cu_2O de la tarjeta 01-081-1611 y $Ti_4Fe_2O_{0.4}$ de la tarjeta 01-084-1687, Fe_2O_3 de la tarjeta 00-005-0637, $FeTi$ de la tarjeta 00-019-0636, TiO de la tarjeta 00-008-0117, además, pequeñas proporciones de la fase FeO de la tarjeta 00-006-0711.

El análisis de difracción de rayos x se llevó a cabo nuevamente en el lado del acero, ya que la mayor parte de la interfase se quedó adherida a este. Por lo que tampoco es posible asegurar en qué parte exactamente se encuentra presente cada una de las fases encontradas. Sin embargo, basados nuevamente en los análisis químicos puntuales realizados mediante microscopía electrónica de barrido y los resultados obtenidos; es muy probable que la fase Ti_4Cu_2O se encuentre presente en la zona de reacción adyacente a la alúmina así como en las manchas presentes en la interfase; mientras que la fase $Ti_4Fe_2O_{0.4}$, es posible que se encuentre presente en la zona de reacción adyacente al acero.

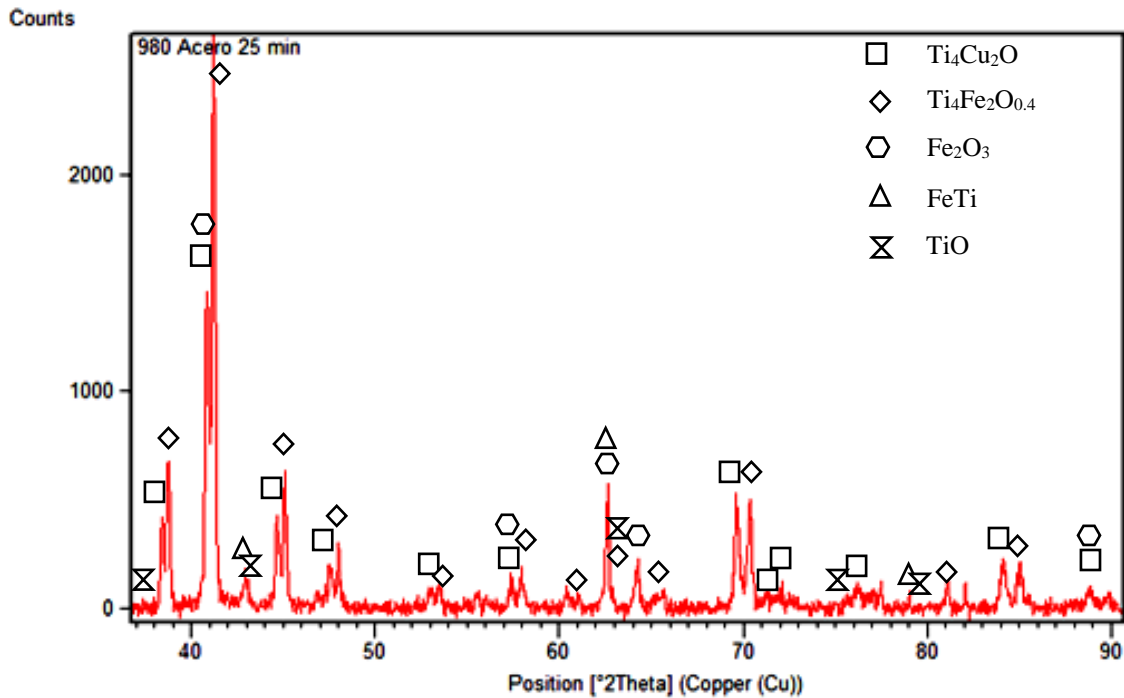


Figura 4.34 Difractograma de la interfase del lado del acero de la muestra unida a 980 °C con 25 minutos de tiempo de permanencia.

La Figura 4.35 muestra el difractograma de la interfase fracturada del lado de la alúmina y, al igual que en la muestra anterior de la Figura 4.33, se observa que la fase presente es una fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que corresponde a la tarjeta 01-071-1125. La orientación preferencial en esta muestra, a diferencia de la muestra de la Figura 4.33, se encuentra en el plano (113). Nuevamente, la presencia de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la falta de otros elementos como Cu, Fe y Ti, puede deberse a que la mayor parte de la interfase se quedó del lado del acero al momento de la fractura durante las pruebas mecánicas.

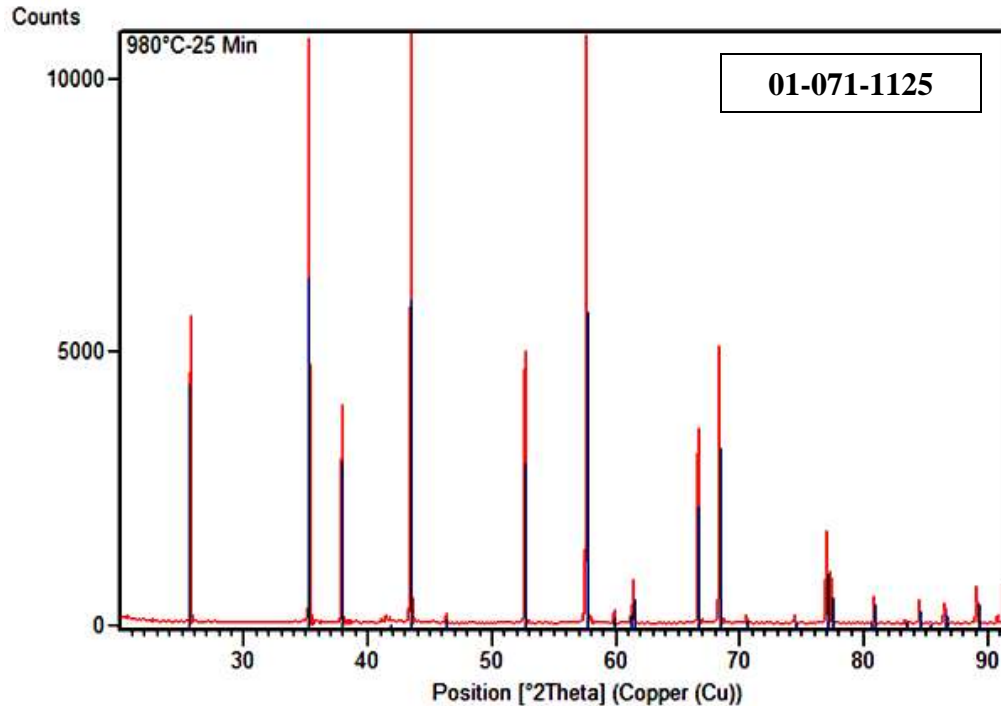


Figura 4.35 Patrones de difracción de la fractura del lado de la alúmina de muestra unida a 980 °C por 25 minutos.

De acuerdo con los resultados de difracción de rayos x, las fases Ti_4Cu_2O y Ti_4Fe_2O pertenecen a compuestos intermetálicos que han sido reportadas también por Beeranur y col. [74], a las cuales ellos atribuyeron una drástica disminución de la resistencia de la unión.

Como conclusión general, mediante las uniones $Al_2O_3/Cu-Ti/AISI 410S$ realizadas a diferentes temperaturas y tiempos, fue posible realizar un análisis de la evolución microestructural en la interfase de la unión mediante microscopía electrónica de barrido. Mediante fractografías y análisis lineales se observaron interfases con separación de fases y la formación de una zona de reacción adyacente a la alúmina compuesta principalmente de Cu y Ti y otra adyacente al acero compuesta principalmente de Fe y Cu. Mediante los análisis puntuales y lineales se observó una alta difusión del Fe hacia la interfase y la presencia de este en la zona de reacción adyacente al a alúmina desde tiempos y temperaturas bajos.

El efecto de la temperatura sobre la difusión del Fe hacia la interfase se observó mediante los análisis lineales, concordando con el diagrama de fase Ti-Fe donde se observa que cuando el Ti sufre un cambio de fase de (α -Ti) a (β -Ti) y con esto un cambio en la estructura cristalina (de HCP a BCC), la solubilidad del Fe en el Ti incrementa drásticamente. Se observó también la alta interacción del Ti con el Cu en la superficie cerámica y en las manchas oscuras que se distribuyeron en la interfase. El efecto del tiempo en la evolución microestructural también fue analizado, sin embargo este fue menor que el de la temperatura.

Por otro lado, se evaluaron las propiedades mecánicas de las uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Ti/AISI 410S}$, donde la máxima resistencia mecánica promediada fue para las uniones realizadas a $980\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos de tiempo de permanencia. La máxima resistencia media fue de 6.4 MPa con una desviación estándar de 0.6. Mientras que la mínima fue de 0.6 MPa para las uniones realizadas a 35 minutos y su desviación estándar fue de 0.8 MPa. Se observó que a medida que el tiempo de permanencia se incrementó, la desviación estándar también lo hizo, siendo cada vez más dispersos los resultados de las resistencias mecánicas evaluadas respecto a sus medias.

Mediante análisis de rayos X en las muestras fracturadas mediante pruebas mecánicas, se encontraron las fases $\text{Ti}_4\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ y $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.4}$. De acuerdo con los análisis puntuales, es posible que la fase $\text{Ti}_4\text{Cu}_2\text{O}$ esté presente en la zona de reacción adyacente a la alúmina y en las manchas oscuras. Por otro lado, las fases $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ y $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.4}$ muy posiblemente se encuentren en la zona de reacción adyacente al acero, ya que los elementos que componen esta zona son principalmente el Fe y el Ti.

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES

Se produjeron uniones de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Ti/AISI 410S}$ mediante el método de soldadura fuerte (*brazing*) variando tiempo y temperatura con el fin de evaluar la evolución microestructural en la interfase de la unión y la resistencia al corte.

- Se obtuvieron uniones exitosas a diferentes temperaturas y tiempos, donde se observó que la unión fue posible gracias a una interacción química en la interfase de la unión. Se observó la formación de una zona de reacción adyacente a la alúmina compuesta principalmente por Cu y Ti al igual que manchas que se distribuyen en la interfase.
- Se observaron interfases no bien definidas, agrietadas o despegadas y agrietamiento en el cerámico en uniones realizadas a 1000 y 1010 °C.
- La difusión del Fe hacia el elemento de unión fue observada desde temperaturas y tiempos bajos, lo cual fue atribuido a la afinidad de este con el Ti, ya que se observó en la superficie cerámica a las diferentes temperaturas y tiempos.
- El efecto tanto de la temperatura como del tiempo sobre la microestructura se observó tanto en la difusión del Fe hacia la superficie cerámica como en la interacción química en la interfase de la unión. Sin embargo, el efecto de la temperatura fue mayor que el efecto del tiempo.
- Al evaluar la resistencia mecánica en función del tiempo para las uniones realizadas a 980 °C, se observó que a medida que el tiempo se incrementó la resistencia decreció. De acuerdo con los datos estadísticos la máxima resistencia promediada fue para las muestras unidas a 5 minutos, además, estas muestras presentaron una desviación estándar menor a 1, mientras que a mayores temperaturas la desviación estándar estuvo muy distante de la media.
- Los resultados bajos en la resistencia mecánica de las uniones es atribuido a la presencia de las fases $\text{Ti}_4\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ y $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.4}$ en las uniones, las cuales fueron encontradas mediante análisis de rayos X.

CAPÍTULO 6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Rodríguez J, Castro L, Martínez J. *Procesos industriales para materiales metálicos*. Madrid. Vision Net. 2006.
- [2] Askeland D R, Fulay P P, Wright W J. *The Science and Engineering of Materials* Canadá. CENGAGE Learning. 2010.
- [3] Nicholas M G. *Joining Processes*. Netherlands Kluwer Academic Publishers 1998.
- [4] Barroso S, Ibáñez J. *Introducción al conocimiento de materiales*. Madrid. Universidad Nacional de Educación a Distancia. 2014.
- [5] Reimanis I E, Henager Jr C H, Tomsia A P. *Ceramic Joining* Westerville, Ohio. The American Ceramic Society. 1997.
- [6] Jacobson D M, Humpston G. *Principles of Brazing*. Ohio. ASM International. 2005.
- [7] Niu G B, Wang D P, Yang Z W, Wang Y. *Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃ ceramic and TiAl alloy joints brazed with Ag–Cu–Ti filler metal*. **Ceramics International**. 42(6), 6924-6934,2016.
- [8] Xin C, Yan J, Li N, Liu W, Du J, Cao Y, Shi H. *Microstructural evolution during the brazing of Al₂O₃ ceramic to kovar alloy by sputtering Ti/Mo films on the ceramic surface*. **Ceramics International**. 42(11), 12586-12593,2016.
- [9] Askeland D R, Fulay P P, Wright W J. *The Science and Engineering of Materials*. United States of America. Cengage Learning. 2010.
- [10] Rolls-Royce. TURBORREACTOR 200 - 300 KN / + 300 KG / PARA AVIÓN DE LÍNEA [en línea]. Disponible en: <https://www.aeroexpo.online/es/prod/rolls-royce/product-170415-818.html> [Consultado el 01 de Diciembre del 2019]
- [11] Cefrey H. *Super Jumbo Jets por dentro y por fuera*. New York. Editorial Buenas Letras. 2002.
- [12] sectoriales C. *Metalmecánica* [en línea]. Disponible en: <https://www.interempresas.net/MetalMecanica/Articulos/259918-Prismacim-ofrece-Solid-Edge-Portal-la-herramienta-de-colaboracion-en-la-nube.html> [Consultado el 01 de Diciembre del 2019]
- [13] Cuevas A C, Becerril E B, Martínez M S, Ruiz J L. *Metal Matrix Composites*. Suiza. Springer. 2018.
- [14] Lemus J. *Notas del curso Métodos Avanzados de unión de materiales*. 2010.
- [15] Schwartz M M. *Ceramic Joining* Michigan. Asm International. 1990.
- [16] Doran R F. *Glass to metal seal*. **United States Patent Office**. 1951.
- [17] James W Underwood. *Ceramic-to-Metal seal*. **United States Patent Office**. 1942.
- [18] Nolte H J. *Metalized ceramic*. **United States Patent Office**. 1954.
- [19] Pulfrich H. *Ceramic to metal seal*. **United States Patent Office**. 1939.
- [20] Cao Y, Yan J, Li N, Zheng Y, Xin C. *Effects of brazing temperature on microstructure and mechanical performance of Al₂O₃/AgCuTi/Fe–Ni–Co brazed joints*. **Journal of Alloys and Compounds**. 650, 30-36,2015.
- [21] Lemus-Ruiz J, Guevara-Laureano A O, Zarate-Medina J, Arellano-Lara A, Ceja-Cárdenas L. *Interface behavior of Al₂O₃/Ti joints produced by liquid state bonding*. **Applied Radiation and Isotopes**. 98, 1-6,2015.
- [22] Schwartz M M. *Brazing* United States of America. ASM International. 2003.

- [23] Kozlova O, Braccini M, Voytovych R, Eustathopoulos N, Martinetti P, Devismes M F. *Brazing copper to alumina using reactive CuAgTi alloys*. **Acta Materialia**. 58(4), 1252-1260,2010.
- [24] Paulasto M, van Loo F J J, Kivilahti J K. *Thermodynamic and experimental study of Ti-Ag-Cu alloys*. **Journal of Alloys and Compounds**. 220(1), 136-141,1995.
- [25] Kane J W, Sternheim M M. *Física*. España. Editorial Reverté. 2000.
- [26] Wenzel R N. *RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER*. **Industrial & Engineering Chemistry**. 28(8), 988-994,1936.
- [27] Cassie A B D, Baxter S. *Wettability of porous surfaces*. **Transactions of the Faraday Society**. 40(0), 546-551,1944.
- [28] Calvimontes A. *Thermodynamic equilibrium in the wetting of rough surfaces*. Alemania. Lulu Press, Inc. 2014.
- [29] Eral H B, 't Mannetje D J C M, Oh J M. *Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications*. **Colloid and Polymer Science**. 291(2), 247-260,2013.
- [30] Ranabothu S R, Karnezis C, Dai L L. *Dynamic wetting: Hydrodynamic or molecular-kinetic?* **Journal of Colloid and Interface Science**. 288(1), 213-221,2005.
- [31] Kohli R, Mittal K L. *Developments in surface contamination and cleaning*. United States of América. El Sevier. 2016.
- [32] Gu H, Wang C, Gong S, Mei Y, Li H, Ma W. *Investigation on contact angle measurement methods and wettability transition of porous surfaces*. **Surface and Coatings Technology**. 292, 72-77,2016.
- [33] de Gennes P G. *The dynamics of reactive wetting on solid surfaces*. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**. 249(1), 196-205,1998.
- [34] Dezellus O, Eustathopoulos N. *Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals*. **Journal of Materials Science**. 45(16), 4256-4264,2010.
- [35] Aksay I A, Hoge C E, Pask J A. *Wetting under chemical equilibrium and nonequilibrium conditions*. **The Journal of Physical Chemistry**. 78(12), 1178-1183,1974.
- [36] Bormashenko E. *Apparent contact angles for reactive wetting of smooth, rough, and heterogeneous surfaces calculated from the variational principles*. **Journal of Colloid and Interface Science**. 537, 597-603,2019.
- [37] Laine R M, Marchal J C, Sun H P, Pan X Q. *Nano- α -Al₂O₃ by liquid-feed flame spray pyrolysis*. **Nature Materials**. 5, 710,2006.
- [38] Aman Y, Rossignol C, Garnier V, Djurado E. *Low temperature synthesis of ultrafine non vermicular α -alumina from aerosol decomposition of aluminum nitrates salts*. **Journal of the European Ceramic Society**. 33(10), 1917-1928,2013.
- [39] Li Z, Zhang A, Li Z, Zhu Y, Liu L, Xiang H. *A novel low temperature synthesis technique of sol-gel derived nanocrystalline alumina abrasive*. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. 57(1), 24-30,2011.
- [40] Karagedov G R, Lyakhov N Z. *Preparation and sintering of nanosized α -Al₂O₃ powder*. **Nanostructured Materials**. 11(5), 559-572,1999.
- [41] Suchanek W L. *Hydrothermal Synthesis of Alpha Alumina (α -Al₂O₃) Powders: Study of the Processing Variables and Growth Mechanisms*. **Journal of the American Ceramic Society**. 93(2), 399-412,2010.
- [42] Davis K. *Material Review: Alúmina (Al₂O₃)*. 2), 6,2010.
- [43] Naka M, Hafez K M. *Applying of ultrasonic waves on brazing of alumina to copper using Zn-Al filler alloy*. **Journal of Materials Science**. 38(16), 3491-3494,2003.

- [44] Tamura Y, Zapata-Solvas E, Moshtaghioun B M, Gómez-García D, Domínguez-Rodríguez A. *Grain-boundary diffusion coefficient in α -Al₂O₃ from spark plasma sintering tests: Evidence of collective motion of charge disconnections*. **Ceramics International**. 44(15), 19044-19048,2018.
- [45] Cao W, Mao X, Li L, Wang B, Guo Q, Li J. *Sintering of α -Al₂O₃ nanocrystalline ceramic from large α -Al₂O₃ polycrystalline nanoparticles*. **Ceramics International**. 43(1, Part B), 1378-1382,2017.
- [46] Cao W, Mao X, Yuan Y, Li L, Zhao L, Li J. *Sintering kinetics of disperse ultrafine equiaxed α -Al₂O₃ nanoparticles*. **Journal of the European Ceramic Society**. 37(13), 4005-4013,2017.
- [47] Echeberria J, Tarazona J, He J Y, Butler T, Castro F. *Sinter-HIP of α -alumina powders with sub-micron grain sizes*. **Journal of the European Ceramic Society**. 22(11), 1801-1809,2002.
- [48] Krell A. *A new look at the influences of load, grain size and grain boundaries on the room temperature hardness of ceramics*. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**. 16(4), 331-335,1998.
- [49] Krell A. *Comment: The Effect of Grain Size on the Mechanical and Optical Properties of Spark Plasma Sintering-Processed Magnesium Aluminate Spinel MgAl₂O₄ (Rothaman et al.)*. **International Journal of Applied Ceramic Technology**. 12(S1), E174-E175,2015.
- [50] Krell A, Blank P, Ma H, Hutzler T, Nebelung M. *Processing of High-Density Submicrometer Al₂O₃ for New Applications*. **Journal of the American Ceramic Society**. 86(4), 546-53,2003.
- [51] Krell A, Schädlich S. *Nanoindentation hardness of submicrometer alumina ceramics*. **Materials Science and Engineering: A**. 307(1), 172-181,2001.
- [52] Krell A, Blank P. *The Influence of shaping method on the grain size dependence of strength in dense submicrometre alumina*. **Journal of the European Ceramic Society**. 16(11), 1189-1200,1996.
- [53] Fang J, Thompson A M, Harmer M P, Chan H M. *Effect of Yttrium and Lanthanum on the Final-Stage Sintering Behavior of Ultrahigh-Purity Alumina*. **Journal of the American Ceramic Society**. 80(8), 2005-2012,1997.
- [54] Lamouri S, Hamidouche M, Bouaouadja N, Belhouchet H, Garnier V, Fantozzi G, Trelkat J F. *Control of the γ -alumina to α -alumina phase transformation for an optimized alumina densification*. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**. 56(2), 47-54,2017.
- [55] Kliauga A M, Travessa D, Ferrante M. *Al₂O₃/Ti interlayer/AISI 304 diffusion bonded joint: Microstructural characterization of the two interfaces*. **Materials Characterization**. 46(1), 65-74,2001.
- [56] Naka M, Hafez K M. *Applying of ultrasonic waves on brazing of alumina to copper using Zn-Al filler alloy*. **Kluwer Academic Publishers**. 38(16), 3491-3494,2003.
- [57] Kar A, Ghosh M, Ray A K, Ray A K. *Effect of interfacial thickness and residual stress on the mechanical property of the alumina–stainless steel braze joint interface*. **Materials Science and Engineering: A**. 498(1), 283-288,2008.
- [58] Ali M, Knowles K M, Mallinson P M, Fernie J A. *Microstructural evolution and characterisation of interfacial phases in Al₂O₃/Ag–Cu–Ti/Al₂O₃ braze joints*. **Acta Materialia**. 96, 143-158,2015.

- [59] Yang M, Lin T, He P. *Cu+TiB₂ composite filler for brazing Al₂O₃ and Ti-6Al-4V alloy*. **Journal of Alloys and Compounds**. 512(1), 282-289,2012.
- [60] Zhu W, Chen J, Jiang C, Hao C, Zhang J. *Effects of Ti thickness on microstructure and mechanical properties of alumina-Kovar joints brazed with Ag-Pd/Ti filler*. **Ceramics International**. 40(4), 5699-5705,2014.
- [61] Sun R, Zhu Y, Guo W, Peng P, Li L, Zhang Y, Fu J, Li F, Zhang L. *Microstructural evolution and thermal stress relaxation of Al₂O₃/1Cr18Ni9Ti brazed joints with nickel foam*. **Vacuum**. 148, 18-26,2018.
- [62] Fu W, Hu S P, Song X G, Jin C, Li J X, Zhao Y X, Cao J, Wang G D. *Effect of Ti content on the metallization layer and copper / alumina brazed joint*. **Ceramics International**. 43(16), 13206-13213,2017.
- [63] Fu W, Song X G, Hu S P, Chai J H, Feng J C, Wang G D. *Brazing copper and alumina metallized with Ti-containing Sn0.3Ag0.7Cu metal powder*. **Materials & Design**. 87, 579-585,2015.
- [64] Luigia Muolo M, Ferrera E, Morbelli L, Passerone A. *Wetting, spreading and joining in the alumina-zirconia-Inconel 738 system*. **Scripta Materialia**. 50(3), 325-330,2004.
- [65] Niu G B, Wang D P, Yang Z W, Wang Y. *Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃/TiAl joints brazed with B powders reinforced Ag-Cu-Ti based composite fillers*. **Ceramics International**. 43(1, Part A), 439-450,2017.
- [66] Kozlova O, Voytovych R, Eustathopoulos N. *Initial stages of wetting of alumina by reactive CuAgTi alloys*. **Scripta Materialia**. 65(1), 13-16,2011.
- [67] Shang J, Yan J, Li N. *Brazing W and Fe-Ni-Co alloy using Ag-28Cu and Ag-27Cu-3.5Ti fillers*. **Journal of Alloys and Compounds**. 611, 91-95,2014.
- [68] Buck R W. *Method for metalizing ceramic*. **United States Patent**. 1974.
- [69] Nolte H J. *Method of metalizing a ceramic member*. **United States Patent Office** 1954.
- [70] Nolte H J. *Metalizing ceramics*. **United States Patent Office**. 1959.
- [71] Ruiz J L. *Notas del curso Métodos avanzados de unión de materiales*. 2011.
- [72] Bansal N P, Lamon J. *Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology*. Canada. The American Ceramic Society. 2015.
- [73] William D. Callister J, Rethwisch D G. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. United States. JOHN WILEY & SONS, ING. 2008.
- [74] Beeranur R, Waghmare K K, Singh R k. *Characterization of Vacuum Brazing of SS 304 and Alumina Ceramic with Active Brazing Alloy*. **Procedia Materials Science**. 5, 969-977,2014.
- [75] Torrecillas R, Molla J S. *Mecánica de fractura en materiales cerámicos frágiles. II. Propagación subcrítica de grietas* **Sociedad Española de Cerámica y Vidrio** 28(4), 275-283,1989.
- [76] Cacciamani G, De Keyzer J, Ferro R, Klotz U E, Lacaze J, Wollants P. *Critical evaluation of the Fe-Ni, Fe-Ti and Fe-Ni-Ti alloy systems*. **Intermetallics**. 14(10), 1312-1325,2006.
- [77] Kar A, Mandal S, Venkateswarlu K, Ray A K. *Characterization of interface of Al₂O₃-304 stainless steel braze joint*. **Materials Characterization**. 58(6), 555-562,2007.
- [78] *Norma ASTM C373: Standart Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific of Fired Whiteware Products*.

- [79] Company S S. Aleación 410S [en línea]. Disponible en: <https://www.sandmeyersteel.com/spanish/410S.html> [Revisado el 12 de Diciembre del 2019]
- [80] Dronskowski R, Kikkawa S, Stein A. *Handbook of Solid State Chemistry*. Alemania. Wiley VCH. 2017.
- [81] Almécija A M, García J M, Acosta A P. *Tamaño de muestra y precisión estadística*. España. Universidad de Almería. 2004.
- [82] Othman R, Sreekantan S. *Materials: Leading the Path of Engineers*. Malaysia. Penerbit Universiti Sains Malaysia. 2016.
- [83] Sutton A P. *Electronic Structure of Materials*. New York. Oxford Science Publications. 1993.
- [84] William D. Callister J. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales 1*. España. Editorial Reverté. 2007.
- [85] Fernández G. Radio atómico e iónico [en línea]. Disponible en: <http://www.quimicafisica.com/radios-atomicos-e-ionicos.html> [21 de enero del 2020]
- [86] Leyens C, Peters M. *Titanium and titanium alloys. Fundamentals and applications*. Germany. Wiley-VCH. 2003.
- [87] Morales T G, Navarro J M, Casado E Á, Jiménez J L G. *Estructuras del Vehículo*. España. Ediciones Paraninfo, SA. 2016.
- [88] Committees A I A P D a t H. *Alloy Phase Diagrams*. United States of America. ASM International. 1992.
- [89] Delgado R C. Diagramas de Ellingham [en línea]. Disponible en: <https://es.scribd.com/document/379329877/Diagramas-de-Ellingham> [10 de febrero del 2020]