



**UNIVERSIDAD MICHOCANA DE  
SAN NICOLAS DE HIDALGO**



---

---

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALURGICAS

**“ESTUDIO DE LA UNION DE NITRURO DE SILICIO A UN ACERO  
INOXIDABLE AISI 304 EMPLEANDO Cu-Zn COMO ELEMENTO  
DE UNION ”**

**TESIS**

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

PRESENTA:

**Ing. Fernando Alcázar Ceja**

ASESOR:

**Dr. José Lemus Ruiz**

MORELIA, MICH. Marzo 2007.

## CONTENIDO

	PAGINA
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>2. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA</b> .....	7
2.1 Propiedades de los materiales.....	7
a) Propiedades Mecánicas.....	7
b) Propiedades Físicas.....	7
c) Propiedades Químicas.....	8
2.2 Nitruro de silicio.....	9
2.2.1 Propiedades del nitruro de silicio.....	10
2.2.2 Aplicaciones del nitruro de silicio.....	10
2.3 Latones.....	13
2.3.1 Aleación 70Cu-30Zn.....	15
2.4 Acero inoxidable.....	16
2.4.1 Aceros inoxidables ferríticos.....	17
2.4.2 Aceros inoxidables martensíticos.....	18
2.4.3 Aceros inoxidables austeníticos.....	18
2.5 Técnicas de unión en materiales cerámicos.....	19
2.5.1 Uniones mecánicas.....	19
2.5.2 Uniones directas.....	20
2.5.3 Uniones indirectas.....	22
2.6 Brazing .....	23
2.6.1 Parámetros de unión en brazing.....	24
2.6.2 Ventajas y desventajas del brazing.....	25
2.6.3 Unión de materiales cerámicos por brazing.....	26
2.7 Interacciones cerámicos-metal.....	28
2.8 Problemas de la unión cerámico-metal.....	30
2.8.1 Esfuerzos residuales de origen térmico.....	32
2.9 Evaluación mecánica de la unión.....	34
2.10 Efectos de la corrosión en la unión.....	37
2.10.1 Tipos de corrosión.....	38
2.11 Antecedentes de uniones cerámico-metal y cerámico-cerámico.....	38
<b>3. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	42
3.1 Materiales de inicio.....	42
3.2 Análisis termodinámico.....	43
3.3 Caracterización de los materiales de inicio.....	44
3.4 Proceso de unión.....	45
3.4.1 Preparación de las muestras.....	45
3.4.2 Arreglo de la unión.....	46
3.4.3 Proceso de unión.....	47
3.5 Caracterización de la unión.....	49
3.6 Pruebas de corrosión.....	52
3.7 Evaluación mecánica.....	53

<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>56</b>
4.1 Análisis termodinámico.....	56
4.2 Caracterización de los materiales de inicio.....	57
a) Nitruro de silicio( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).....	57
b) Acero inoxidable AISI 304.....	59
c) Aleación 70Cu-30Zn.....	60
4.3 Resultados de la unión.....	61
a) Primera etapa de unión.....	61
b) Segunda etapa de unión.....	63
4.3.1 Caracterización de la unión.....	64
4.3.1.1 Microscopía óptica.....	64
4.3.1.2 Microscopía electrónica de barrido.....	69
4.3.2 EPMA.....	75
4.4 Pruebas de corrosión .....	81
4.5 Evaluación mecánica.....	87
<b>5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>91</b>
<b>6 REFERENCIAS.....</b>	<b>95</b>

## INDICE DE FIGURAS

		PAGINA
Figura 1.1	Uniones de cerámico-metal en componentes de motor y turbinas	6
Figura 2.1	Bolas de nitruro de silicio empleadas en válvulas de retención	11
Figura 2.2	Rodillos de nitruro de silicio empleados en motores de combustión interna	12
Figura 2.3	Diferentes piezas empleadas en la industria aeroespacial	13
Figura 2.4	Rodillos empleados en la fabricación de rodamientos	13
Figura 2.5	Diagrama de fases Cu-Zn	14
Figura 2.6	Estructura granular del acero inoxidable	17
Figura 2.7	Sección del diagrama de fases He-Cr-Ni-C a un contenido constante de 18%Cr-8%Ni	18
Figura 2.8	Técnicas de unión en materiales cerámicos	20
Figura 2.9	Clasificación de las técnicas de brazing de acuerdo a la temperatura y elemento de unión	24
Figura 2.10	Fuerzas superficiales actuando entre un líquido en equilibrio descansando sobre un sólido	27
Figura 2.12	Esquema ilustrativo de varios defectos en uniones cerámico-metal	31
Figura 2.13	Ilustración esquemática de esfuerzos térmicos en la interfase de unión	32
Figura 2.14	Esquemización del esfuerzo residual desarrollado durante el proceso de unión	33
Figura 2.15	Esquema de varios métodos de evaluación mecánica realizados sobre uniones cerámico-metal	36
Figura 3.1	Diagrama de flujo del desarrollo experimental	42
Figura 3.2	Muestras de los materiales empleado en las uniones	46
Figura 3.3	Arreglo y montaje de las muestras en dado de grafito	47
Figura 3.4	Equipo empleado y preparación de las muestras	48
Figura 3.5	Proceso de calentamiento	49
Figura 3.6	Equipo empleado para el corte de muestras	50
Figura 3.7	Montaje y corte de las muestras unidas	50
Figura 3.8	Esquema representativo del proceso de pulido de la zona de unión	51
Figura 3.9	Muestras empleadas para pruebas mecánicas	53
Figura 3.10	Montaje de la probeta para su evaluación mecánica	54
Figura 3.11	Esquema representativo de la prueba de corte	55
Figura 4.1	Micrografías de una muestra de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> atacada con HF por 25 minutos	58
Figura 4.2	Patrón de difracción de una muestra 147-31N Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	58
Figura 4.3	Micrografías de una muestra de AISI 304 atacada con Nital por 7 minutos	59
Figura 4.4	Análisis de área (EPMA) del elemento de unión (70Cu-30Zn)	60

Figura 4.5	Micrografías ópticas de uniones realizadas a 1000°C por 5 min., 1000x	65
Figura 4.6	Micrografías ópticas de uniones realizadas a 1000°C por 10 min., 1000x	66
Figura 4.7	Micrografías ópticas de uniones realizadas a 1000°C por 15 min., 1000x	67
Figura 4.8	Micrografías ópticas de uniones realizadas a 1000°C por 30 min., 1000x	68
Figura 4.9	Micrografías a diferentes aumentos por microscopía electrónica de barrido a uniones realizadas a 1000°C por 5 min.	69
Figura 4.10	Micrografías a diferentes aumentos por microscopía electrónica de barrido a uniones realizadas a 1000°C por 10 min.	71
Figura 4.11	Micrografías a diferentes aumentos por microscopía electrónica de barrido a uniones realizadas a 1000°C por 15 min.	72
Figura 4.12	Micrografías a diferentes aumentos por microscopía electrónica de barrido a uniones realizadas a 1000°C por 30 min	74
Figura 4.13	Análisis puntual de las diferentes zonas mostradas en la zona de reacción de la unión realizada a 1000°C por 15 min	76
Figura 4.14	Análisis químico lineal a unión de 1000°C por 15min	77
Figura 4.15	Análisis químico lineal a unión de 1000°C por 30min	78
Figura 4.16	Mapeo de muestras de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Cu-Zn/AISI 304 unidas a 1000°C por 30 minutos	80
Figura 4.17	Curvas de polarización de la aleación 70Cu-30Zn en agua destilada y en solución 3.5% de NaCl	82
Figura 4.18	Curvas de polarización de muestras de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Cu-Zn/AISI 304 unidas a 1000°C por 10 minutos en agua destilada y en solución 3.5% de NaCl	83
Figura 4.19	Curvas de polarización de muestras de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Cu-Zn/AISI 304 unidas a 1000°C por 20 minutos en agua destilada y en solución 3.5% de NaCl	84
Figura 4.20	Curvas de polarización de muestras de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Cu-Zn/AISI 304 unidas a 1000°C por 30 minutos en agua destilada y en solución 3.5% de NaCl	84
Figura 4.21	Curvas de polarización de muestras de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Cu-Zn/AISI 304 unidas a 1000°C por 35 minutos en agua destilada y en solución 3.5% de NaCl	85
Figura 4.22	Curvas de polarización de muestra de AISI 304 después de tratamiento por 35 minutos a 1000°C en agua destilada y en solución 3.5% de NaCl	85
Figura 4.23	Muestra cilíndrica unida para prueba al corte	87

Figura 4.24	Muestra sometida al corte en el equipo utilizado para la evaluación	87
Figura 4.25	Gráfica de resultados de resistencia al corte	89

## INDICE DE TABLAS

	PAGINA	
Tabla 1.1	Propiedades físicas y mecánicas de algunos materiales cerámicos y metales	3
Tabla 2.1	Propiedades del nitruro de silicio.	10
Tabla 2.2	Efecto del zinc sobre las propiedades de las aleaciones de cobre	15
Tabla 2.3	Composición y propiedades de algunos aceros inoxidables	16
Tabla 3.1	Materiales de inicio	43
Tabla 3.2	Propiedades de los materiales	43
Tabla 4.1	Resultados de la primera etapa de unión	62
Tabla 4.2	Resultados de la segunda etapa de unión	63
Tabla 4.3	Resultados de las pruebas de corrosión	86
Tabla 4.4	Resultados de pruebas al corte de muestras unidas a 1000°C	88
Tabla 4.5	Resultados de resistencia al corte reportados en la literatura	90

## RESUMEN

El nitruro de silicio es un cerámico con excelentes propiedades mecánicas tales como dureza, resistencia al desgaste y estabilidad dimensional, razón por la cual es ampliamente utilizado en la industria en diferentes componentes mecánicos tales como partes de válvulas, rodamientos, partes de motores, etc. En otros casos componentes de nitruro de silicio llegan a formar parte de maquinas fabricadas en acero lo cual ha incrementado el estudio de la interacción de estos dos materiales. Una forma efectiva de aprovechar cada una de las características antes mencionadas es desarrollar técnicas que nos permitan obtener uniones funcionales de este material con materiales más dúctiles y que además sean resistentes a diferentes medios corrosivos, y así poder lograr la formación de piezas complejas con buenas propiedades mecánicas y químicas partiendo de la unión de piezas de formas simples.

El reto en este tipo de uniones es lograr el acoplamiento de dos materiales con propiedades muy diferentes para lo cual se toma como proceso de unión para este trabajo el método Brazing el cual consiste en usar un material con punto de fusión menor al de los dos materiales a unir como elemento de unión. Por otro lado, dado que el nitruro de silicio presenta una excelente resistencia a la corrosión, se busca que el acero al que será unido presente también esta característica con el fin de poder someter la unión propuesta a medios corrosivos, razón por la cual se lleva a cabo la unión del nitruro de silicio a un acero inoxidable AISI 304 el cual presenta buena resistencia a la corrosión y además es ampliamente usado en la industria.

Para llevar a cabo la unión de los materiales se realizó primeramente la caracterización de estos, posteriormente se procedió a la preparación de las muestras a unir la cual consiste en el corte de pastillas y pulido de las caras que estarán en contacto para posteriormente unir las en una atmósfera inerte y finalmente caracterizar la zona de reacción. La unión de las muestras se llevó a

cabo en dos etapas, la primera que consistió en determinar la temperatura mínima de unión realizando corridas de 10, 20, y 30 minutos a temperaturas de 950°C, 980°C y 1000°C, encontrando que solo a 1000°C fue posible la unión de éstos materiales. Para la segunda etapa se realizan corridas a 1000°C por tiempos de 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 minutos para determinar con esto los tiempos favorables para la unión de los materiales. Posteriormente las muestra unidas son cortadas de forma transversal a la zona de reacción y se caracterizan interfacialmente por microscopia electrónica de barrido (MEB), prueba de microanálisis electrónica (EPMA) y distribución atómica de elementos (Mapeo).

Además de la caracterización interfacial de las muestras se realizó también pruebas de corrosión para lo cual las muestras se sometieron a polarización potenciodinámica en dos electrolitos, agua destilada y en solución 3.5% en peso de NaCl. Para los ensayos electroquímicos se utilizó un potenciostato / galvanostato EG&G modelo Varsat, controlado por computadora; la celda electroquímica fue la convencional de tres electrodos: el de trabajo (pieza 304 – Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia y un alambre de platino como contra electrodo.

Los resultados obtenidos demuestran que es factible producir uniones de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a AISI 304 utilizando la aleación Cu-Zn como elemento de unión en una atmósfera de argón a 1000°C a diferentes tiempos de unión. La caracterización interfacial reveló que la unión se lleva a cabo mediante la formación de una zona de reacción entre el cerámico y el metal formada por diferentes componentes entremezclados. Se observa también que a tiempos de 30 minutos y mayores presenta fracturas posiblemente ocasionadas por la formación de gases durante el proceso de unión (gases de Zn y N<sub>2</sub>) aunados a los esfuerzos residuales generados por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica, por lo cual, a medida que se incrementa el tiempo de unión ésta se vuelve más débil.

Con los resultados de las pruebas de corrosión se puede determinar que la unión de éstos materiales no produce un sistema resistente a la corrosión en la solución de cloruro de sodio ya que se observa una corrosión severa en las muestras en que la difusión no ha sido la suficiente como para que el elemento de unión no aparezca como cinta, siendo éste el primer afectado por una disolución selectiva del zinc, seguida por la disolución del cobre y finalmente corrosión localizada por hendiduras y picaduras del acero AISI 304.

La evaluación mecánica de las uniones producidas se efectuó mediante la técnica por corte o de cizallamiento. Los resultados de las pruebas de resistencia fueron de un máximo de 6.66 MPa de muestras unidas durante 5 minutos a 1000°C. Mientras que la resistencia más baja fué de 1.31 MPa para muestras unidas durante 15 minutos a la misma temperatura. Cabe mencionar que además de las condiciones del proceso de unión, otro factor que afecta a la resistencia son las propiedades de los materiales de inicio, las cuales son variables que en éste caso no podemos controlar.

## 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad un gran número de materiales empleados en la industria de procesos, en la industria aeroespacial, así como en la medicina y otras áreas de desarrollo tecnológico, son de origen sintético presentándose de manera importante el uso de los cerámicos.

Tradicionalmente, los materiales cerámicos han sido basados en arcillas con o sin la adición de otros minerales<sup>[1]</sup>. Sin embargo, a finales de los años 80's y en los años 90's, la necesidad de los programas de defensa militar, aunados al deseo de compañías grandes de reducir sus costos operacionales, generaron un rápido crecimiento en el desarrollo de nuevas tecnologías aplicadas a la producción de los llamados cerámicos avanzados, los cuales están basados en óxidos, carburos, nitruros y boruros.

El progreso de estos materiales durante los últimos 15 años, ha revolucionado en forma dramática la industria, así como la ciencia de los materiales y el campo de la tecnología; debido a la variedad de usos actuales y al gran potencial de crecimiento en los sectores industriales de la economía mundial, las compañías japonesas y europeas se incorporan al mercado estadounidense con sus propios subsidios o creando empresas de riesgo compartido. En la actualidad existen una variedad de nuevos usos para los cerámicos avanzados que nunca fueron pensados anteriormente y una lista cada vez mayor de composiciones de estos materiales así como de sus procesos de fabricación. El resultado de esto fomenta el mejoramiento de productos existentes y el nacimiento de nuevas tecnologías<sup>[1, 2]</sup>.

Las tecnología se ha enfocado en el desarrollo de procesos de unión que facilitan el uso de los materiales cerámicos unidos a metales para su aplicación en una área determinada, debido a las propiedades que presenta cada uno en particular, sin embargo, existen muchas otras razones para desear la unión de componentes metálicos y cerámicos como lo podrían ser la complejidad en la

manufactura de componentes debido a su diseño y el factor económico. De tal forma, que el producir uniones que conlleven hacia un mejor aprovechamiento de las propiedades de ambos materiales, nos permitirá incrementar el potencial práctico y funcional de éstos.

Para poder llevar a cabo una unión disímil exitosa entre estos dos tipos de materiales se requiere que se cumplan con las siguientes condiciones:

- a) Favorecer un contacto íntimo entre los elementos a unir.
- b) Transformar el área de contacto en una superficie unida a nivel atómico.
- c) Disminuir la posibilidad de que se generen esfuerzos residuales en la zona de unión generados durante el enfriamiento después de la fabricación o por los cambios de temperatura en la condiciones de operación, esto debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica.

Para lograr el cumplimiento de estas condiciones se requiere de información que es característica de cada material, como el coeficiente de expansión térmica, el modulo elástico, la resistencia a la fractura, etc., la cual nos permitirá hacer un análisis de la unión y poder establecer el alcance de las mismas<sup>[1]</sup>. A continuación en la Tabla 1.1 se muestran algunas propiedades características de los cerámicos y metales donde se puede observar las diferencias que existen entre ambos<sup>[3]</sup>.

Las técnicas y métodos de unión se han desarrollado minuciosamente por varios años, no únicamente en la unión de metales a cerámico, sino también en la unión de cerámicos a cerámicos. El ensamble de materiales disímiles se ha investigado durante mucho tiempo no solamente en la combinación cerámica-metal, sino también para un número de combinaciones tales como cristal/metal y cristal-de cerámica/metal. Ensamblados de Cristal/metal, por ejemplo, se realizaron en el año de 1800 debido a la invención del bulbo de luz eléctrica. La construcción del dispositivo dependió de ensamblar un bulbo de cristal a un metal para cerrar

un contacto eléctrico. Este tipo de empalme fue mejorado entre 1950 y 1970 y ahora se emplea en gran parte en la industria electrónica así como en la fabricación de equipo médico (los marcapasos del corazón y las bombas de la insulina) y militar. <sup>[33]</sup>

**Tabla 1.1 Propiedades físicas y mecánicas de algunos materiales cerámicos y metales<sup>[3]</sup>.**

<i>Material</i>	<i>Temperatura de Fusión (°C)</i>	<i>Densidad Teórica (g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Coefficiente de Expansión Térmica (10<sup>-6</sup>/°C)</i>	<i>Máxima Cedencia (MPa)</i>	<i>Módulo Elástico (GPa)</i>
HfB <sub>2</sub>	3200	11.2	7.6	100	---
B <sub>4</sub> C	2350	2.5	5.6	350	470
SiC	2700	3.2	4.5	650	430
TiC	3100	4.9	8.6	700	430
WC	2800	15.8	5.2	600	700
<b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	<b>1900*</b>	<b>3.14</b>	<b>3.1</b>	<b>700 - 1000</b>	<b>310</b>
TiN	2900	5.4	8.1	---	250
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050	3.98	7.2 - 8.6	550	380
ZrO <sub>2</sub>	2960	5.6	7.5	180	140
Al	660	2.7	22.4	200	70
Cu	1083	9.0	16.4	220	130
<b>Fe</b>	<b>1536</b>	<b>7.9</b>	<b>12.6</b>	<b>260</b>	<b>210</b>
W	3387	19.3	4.66	550	410
Ni	1453	8.908	13.3	400	210

*\*Temperatura de descomposición en una atmósfera de nitrógeno*

Actualmente, las técnicas de unión aunadas a las características especiales con que cuentan los materiales cerámicos avanzados (alta resistencia, buen comportamiento al desgaste, estabilidad dimensional, etc.), han logrado extender su uso, para remplazar a materiales existentes, además de emplearse en aplicaciones donde los metales no han logrado satisfacer necesidades de diseño, cobrando gran importancia en las diferentes áreas del sector industrial como son:<sup>[1,4]</sup>

**Electrónica:** La industria electrónica esta avanzando en muchos aspectos y esto se debe en gran medida a la disponibilidad de los materiales cerámicos avanzados, principalmente el uso de óxidos puros y mezclados para componentes electrónicos. Por otro lado, la viabilidad de producir sustratos y empaquetamientos de multicapas creando metalizados superficiales y aplicando técnicas de unión (soldering, brazing, etc.) para formar circuitos integrados. Actualmente, el uso de estos materiales se ha extendido en los transformadores y sensores fisicoquímicos<sup>[1, 5]</sup>.

**Automotriz:** A sido importante, el potencial de aplicación de estos materiales en unidades de poder dentro de la industria automotriz. No obstante, esta industria ha usado cerámicos por muchos años en varias aplicaciones, actualmente sigue en desarrollo y se está considerando su empleo en motores de combustión interna ya que estos materiales presentan ventajas en cuanto a su coeficiente de dilatación y fricción, además de la reducción de las fuerzas de inercia. Por lo que, ya son realidad algunos componentes como válvulas en motores diesel donde insertos de SiC y Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> resistentes al desgaste son unidos a una aleación Nimonic 80A (aleación Ni-Cr-Fe-Ti-Co)<sup>[1, 4, 6]</sup>. La reducción del peso y los aumentos de temperaturas de funcionamiento son metas de los fabricantes de motores de combustión y de turbinas, así como también tienen como objetivo incrementar la eficiencia termodinámica en la conversión de energía <sup>[36, 37]</sup>. Los ejemplos de las piezas de cerámica usadas en turbinas y motores se ilustran en la figura 1.1

**Intercambiadores de calor:** El uso en intercambiadores de calor es debido a la gran estabilidad térmica y a la buena resistencia a la corrosión de estos materiales<sup>[4]</sup>.

**Industria aeroespacial:** En esta área los cerámicos avanzados se empezaron a utilizar en estructuras espaciales, componentes de propulsión de aviones, helicópteros y cohetes, Además, es interesante la utilización de

componentes cerámicos en turbocargadores, como el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  el cual es unido a una flecha metálica con la finalidad de disminuir los complejos maquinados, y por otro lado, la utilización del SiC en turbinas de gas<sup>[1, 4, 6]</sup>.

**Aplicaciones médicas:** La ventaja que aporta este tipo de materiales es la mejor bio-compatibilidad de estos frente a los tradicionales, encontrando sus usos como prótesis óseas, dentales y válvulas.

**Blindaje:** Se utilizan en protecciones de balística, debido a que un factor fundamental en el diseño de este tipo de protecciones es el peso, además que estos materiales aportan otras ventajas como su gran dureza, su elevada resistencia mecánica, su alto módulo elástico y su baja densidad, su empleo como elemento de protección suele ser en forma de placas, unidas a una base dúctil que puede ser el aluminio o un material compuesto.

**Nuclear:** Por muchos años han sido atractivas las propiedades inertes que presentan los materiales cerámicos para su uso potencial en reactores nucleares y aplicaciones que involucran altas temperaturas y medios ambientes corrosivos. Actualmente, la unión de tubos de BeO son una realidad, y el seguir experimentando ensambles, es una necesidad que permite obtener la mayor parte de estas propiedades atractivas en la fabricación de un diseño funcional<sup>[4]</sup>.

**Herramientas de corte:** Es muy común, que este tipo de herramientas estén expuestas a ambientes abrasivos y corrosivos por la utilización de un refrigerantes y las virutas que quedan atrapadas durante el corte, por lo cual, se requiere de un material duro que conserve sus propiedades a elevadas temperaturas, que tenga una resistencia a la compresión extremadamente alta y buena resistencia al desgaste. Para esto se emplea un cerámico ensamblado a un portaherramientas, el cual debe asegurar que el material este sujeto rígidamente para poder soportar un rango de avances y velocidades apropiadas para el material<sup>[4, 7]</sup>.

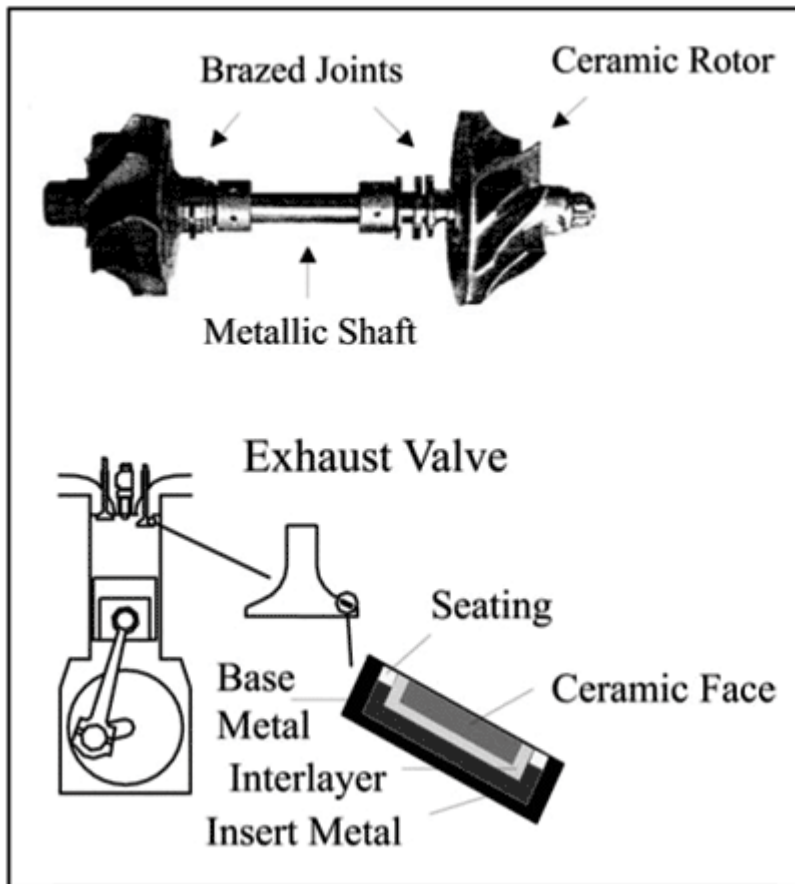


Figura 1.1 Uniones de cerámico - metal en componentes de motor y turbinas<sup>[37,38]</sup>

## **2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Propiedades de los materiales**

Las propiedades de los materiales determinan el desempeño y por lo tanto la aplicación de cada uno de ellos, es decir, el éxito de una operación esta determinado por el comportamiento del material cuando se sujeta a fuerzas, temperaturas u otros parámetros físicos particulares. Estas propiedades se pueden dividir de manera general en:

#### **a) Propiedades Mecánicas**

Estas determinan el comportamiento de un material al someterlo a esfuerzos mecánicos. Estas propiedades incluyen el módulo de elasticidad, ductilidad, dureza y varias medidas de resistencia. Las propiedades mecánicas son importantes en el diseño, porque el funcionamiento y desempeño de los productos dependen de su capacidad para resistir deformaciones bajo esfuerzos que enfrentan en el servicio, esto es, que el producto resista estos esfuerzos sin cambios significativos en su geometría.

#### **b) Propiedades Físicas**

Las propiedades físicas de un material están determinadas por el comportamiento de éste al ser sometido a otras fuerzas físicas además de las mecánicas, estas incluyen propiedades volumétricas, térmicas, eléctricas, magnéticas, ópticas y electroquímicas. Los componentes de un producto necesitan hacer algo más que simplemente soportar esfuerzos mecánicos, deben conducir la electricidad o prevenir su conducción, permitir el escape de calor, transmitir la luz, etc.

### **c) Propiedades Químicas**

Determinan el comportamiento de un material al ser sometido a medios agresivos ya sea básicos, ácidos, altamente oxidantes, etc., al diseñar un material o determinar una aplicación específica para éste, además de considerar las cargas mecánicas a las que estará sometido y el comportamiento físico que le será demandado, se debe considerar el medio ambiente de trabajo.

Las propiedades físicas y químicas de un material se deben principalmente a su estructura atómica, esto es, la distribución de los electrones alrededor del núcleo del átomo. Por otro lado, las propiedades mecánicas de los materiales se deben principalmente a su arreglo atómico que es la organización de los átomos en el espacio.

En la actualidad, los metales tienen una gran importancia tecnológica y comercial, debido a que presentan propiedades que satisfacen una amplia variedad de requerimientos de diseño, además de que existe una gran variedad y disponibilidad de metales a un costo relativamente bajo, así como una gran diversidad de procesos de manufactura que transforman a los metales en productos útiles. Sin embargo, en años recientes los materiales cerámicos han cobrado una importancia considerable como materiales industriales de uso general debido a su amplia gama de propiedades mecánicas y físicas que los caracterizan, así como a la abundancia que existe en la naturaleza de las materias primas que los componen. Así también, en las últimas décadas se han mejorado las técnicas de procesamiento en el desarrollo de los materiales cerámicos avanzados, lo cual ha suministrado un gran control sobre su estructura y propiedades.<sup>[8, 9]</sup>

## 2.2 Nitruro de silicio

La importancia de los materiales cerámicos se basa en la abundancia de las materias primas en la naturaleza y en sus propiedades físicas y mecánicas, que son muy diferentes a las de los metales. Un material cerámico es un compuesto inorgánico que consiste en un metal (o semimetal) y uno o más de no metales.

Las propiedades generales de los productos cerámicos que los hacen útiles como materiales de ingeniería son alta dureza, buenas propiedades de aislamiento térmico y eléctrico, estabilidad química y altas temperaturas de fusión, todo esto es debido al tipo de enlace químico que los forma, iónico y covalente, ambos más fuertes que los enlaces metálicos. Los cerámicos presentan generalmente estructuras más complejas que las de los metales y esto es debido principalmente a que las moléculas cerámicas están formadas por átomos que difieren bastante en tamaño; por otra parte, las cargas iónicas también son diferentes en muchos de los materiales cerámicos comunes. Ambos factores tienden a formar arreglos físicos más complicados en los átomos de la molécula y en la estructura cristalina resultante.

Los materiales cerámicos se pueden clasificar en:

- Cerámicos avanzados.
- Cerámicos tradicionales.

Los cerámicos tradicionales están basados en los silicatos minerales, la sílice y los óxidos minerales, mientras que los cerámicos avanzados son desarrollados sintéticamente con composiciones químicas más simples y mediante técnicas de procesamiento con las cuales se tiene un mejor control sobre la estructura y propiedades del material. Algunos de estos materiales cerámicos avanzados son principalmente óxidos, carburos, nitruros y sales de boro.

## 2.2.1 Propiedades del nitruro de silicio

Los nitruros cerámicos importantes son el nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), el nitruro de boro (BN) y el nitruro de titanio. El nitruro de silicio presenta aplicaciones estructurales potenciales a altas temperaturas ya que descompone químicamente cerca de los  $1900^\circ\text{C}$  en una atmósfera de nitrógeno, tiene propiedades como baja expansión térmica y buena resistencia a los choques térmicos, a la termofluencia y a la corrosión por metales no ferrosos fundidos. Estas características han permitido la aplicación de este material en turbinas de gas, motores de cohetes y crisoles para fundición<sup>[9]</sup>. La tabla 2.1 muestra las principales propiedades del nitruro de silicio obtenido por diferentes procesamientos.

Tabla 2.1 Propiedades del nitruro de silicio.<sup>[39]</sup>

Propiedades	Ceralloy 147-1B	Ceralloy 147-31E	Ceralloy 147-31N	Ceralloy 147-A	Ekatherm
Proceso	Reacción química	Sinterizado	Sinterizado	Prensado en caliente	Sinterizado con presión de gas
% Densidad Teórica	70	>99.5	>99.5	>99.5	>99.5
Pureza (% $\text{Si}_3\text{N}_4$ )	>98	>92	92	>99.4	>92
Resistencia a la flexión (MPa) <sub>@RT</sub>	190	700	700 – 800	700	700
Modulo elástico (GPa)	175	310	310	310	310
Relación de Poisson	0.21	0.28	0.27	0.23	0.25
Coefficiente de expansión térmica $10^4/^\circ\text{C}$ ; (RT-1000 $^\circ\text{C}$ )	3.2	3.1	3.1	3.2	3.6

\*El material utilizado en esta investigación es el 147-31N el cual emplea ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) como aditivo.

## 2.2.2 Aplicaciones del nitruro de silicio

Algunas de las aplicaciones del nitruro de silicio son en la industria aeroespacial, automotriz, papelera y petroquímica, la medicina, blindajes tanto personales como en vehículos; para cada una de estas se puede encontrar en diferentes presentaciones.

En el campo de la petroquímica y algunas otras áreas industriales se fabrican esferas que forman parte de válvulas de retención, éste material es utilizado en este caso debido a su alta resistencia a la fractura, dureza y resistencia a la erosión química, incrementando con esto la vida útil de los equipos disminuyendo costos por mantenimiento y operación.



Figura 2.1 Bolas de nitruro de silicio empleadas en válvulas de retención

Rodillos de nitruro de silicio son utilizados en el tren de válvulas de motores diesel y en algunas otras partes donde la presión y temperatura generadas no puede ser soportada por materiales metálicos. El nitruro de silicio fue seleccionado para estas aplicaciones por las siguientes razones: su resistencia de la fatiga es superior a la de los aceros; el coeficiente de fricción es perceptiblemente más bajo que el de un acero; y el peso es el 40% que el del acero lo que reduce el momento de inercia generado por los rodillos. El resultado era la eliminación de los problemas significativos de la garantía asociados al tren de válvula, un aumento en la vida de la leva y a la capacidad de motores de resolver nuevas regulaciones de las emisiones.



Figura 2.2 Rodillos de nitruro de silicio empleados en motores de combustión interna.

En la industria aeroespacial el nitruro de silicio ha sido utilizado debido a su resistencia a altas temperaturas, su excelente resistencia a la fractura, alta dureza y además por sus características tribológicas, es decir, se tiene una mayor confiabilidad en cuanto a resistencia mecánica y desgaste. Este material se utiliza también como aislante en las bujías de jet ya que presenta una alta fuerza dieléctrica y una resistencia excepcional al choque térmico.



Figura 2.3 Diferentes piezas empleadas en la industria aeroespacial

El nitruro de silicio también es utilizado en rodillos y bolas de rodamientos debido a que es un material ligero y muy resistente lo cual ofrece una mayor confiabilidad a cargas y velocidades altas además de tener un coeficiente de fricción bajo y ser un material no magnético, lo que le permite trabajar con una lubricación reducida.

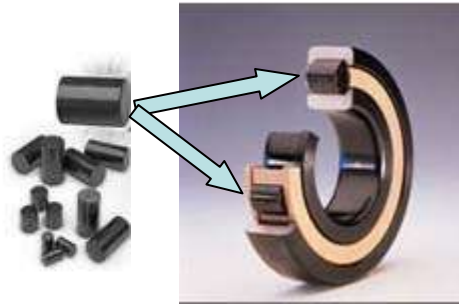


Figura 2.4 Rodillos empleados en la fabricación de rodamientos

### 2.3 Latones

El cobre es aleado con el zinc en proporciones variables para producir un rango amplio de latones, algunos de los cuales tienen pequeñas cantidades de otros elementos, como plomo, estaño y aluminio. Las variaciones en composición dan como resultado las características de color, resistencia, ductilidad, maquinabilidad, resistencia a la corrosión deseadas o una combinación de tales propiedades.

Los latones comerciales de acuerdo al diagrama de fase Cu-Zn (ver Figura 2.5), y al tipo de trabajado se pueden dividir en dos grupos:

## Latones para trabajo en frío (latones $\alpha$ )

Usualmente contienen 70% de cobre y 30% de zinc. Con este tipo de aleaciones trabajadas en frío se pueden conseguir piezas bastante complicadas y, aún así resistentes a la corrosión.

## Latones para trabajado en caliente (latones $\alpha+\beta$ )

Generalmente contienen 60% de cobre y 40% zinc, son producidas por rolado en caliente; estampado en caliente y vaciado. Este tipo de latones son fáciles de maquinar, poseen un buen acabado superficial y tienen buena resistencia a la corrosión.<sup>[11, 12]</sup>

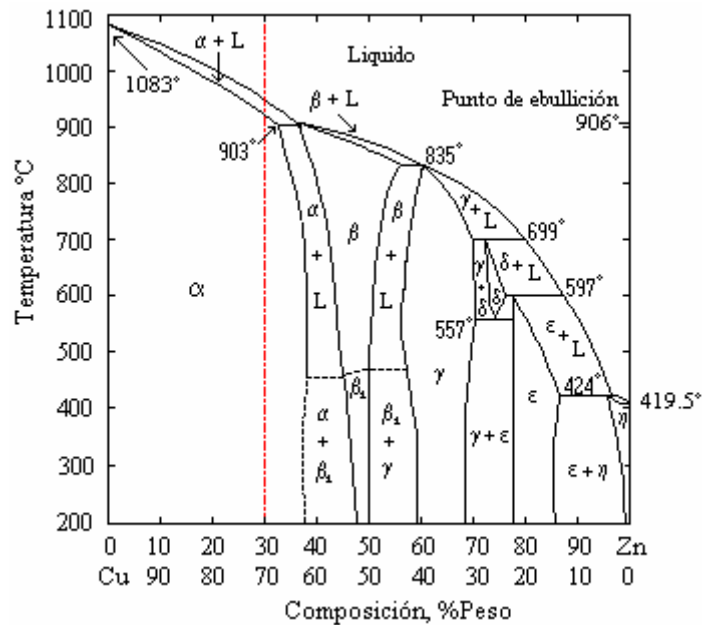


Figura 2.5 Diagrama de fases Cu-Zn<sup>[10]</sup>.

Cabe mencionar que en la mayoría de los casos, la adición de elementos de solución sólida tienden a disminuir la ductilidad conforme aumenta la resistencia, en el caso de los latones, la adición de zinc en cobre incrementa la ductilidad junto con la resistencia. Como se muestra en la Tabla 2.1. La mejor combinación de resistencia y ductilidad se obtiene en un latón Cu70-Zn30<sup>[11]</sup>.

Tabla 2.2 Efecto del zinc sobre las propiedades de las aleaciones de cobre<sup>[13]</sup>.

<i>% Zn</i>	<i>Resistencia a la Tensión (MPa)</i>	<i>Elongación (% EN 50.8 mm.)</i>	<i>Dureza (BHN) 10mm. 500 Kg.</i>
0	220	46	38
5	248	49	49
10	283	52	54
15	290	56	58
20	296	59	56
25	310	62	54
<b>30</b>	<b>317</b>	<b>65</b>	<b>55</b>
35	317	60	55
40 (+β <sub>1</sub> )	372	45	75

*Datos tomados del Chase Brass & Copper Co. Para aleaciones comerciales con moderado tamaño de grano.*

### 2.3.1 Aleación 70Cu–30Zn

La aleación 70Cu-30Zn es un latón muy blando y dúctil, usado en forma de tubos, tiras y láminas. Variando las condiciones de temperatura durante la manufactura, se pueden producir en clase suave, medio duro y duro. Este tipo de latones pueden ser ablandados siendo calentados a 600 °C y luego enfriados, pero no pueden ser endurecidos por tratamiento térmico.

El calentamiento a temperaturas mayores de 750°C tenderá a hacerlo quebradizo, lo cual ocasionará una falla por fractura, esto generalmente ocurre cuando el latón es trabajado en frío hasta el exceso. Los esfuerzos internos en el

metal se manifiestan en condiciones tales como medios corrosivos, agua de mar o atmósferas ácidas por la aparición de grietas. Para prevenir lo anterior el metal es sujeto a liberación de esfuerzos en procesos térmicos a baja temperatura: las partes son calentadas a 240°C y enfriadas en aire, esto no afecta la dureza original del latón. Por otro lado, pequeñas adiciones de níquel mejoran la resistencia a la corrosión de la aleación<sup>[12]</sup>.

## 2.4 Acero Inoxidable

Los aceros inoxidable son ampliamente utilizados en la industria por su excelente resistencia a la corrosión. Todos los aceros inoxidable contienen un mínimo de 12% de cromo, lo que permite la formación de una delgada capa protectora de óxido de cromo cuando el acero se expone al oxígeno. Existen en el mercado diferentes tipos de aceros inoxidable basadas en la estructura cristalina y el mecanismo de endurecimiento. En la tabla 2.2 se incluyen ejemplos y propiedades de cada tipo y se muestran microestructuras típicas en la Figura 2.6.

Tabla 2.3 Composición y propiedades de algunos aceros inoxidable<sup>[31]</sup>

<i>Acero</i>	<i>% C</i>	<i>% Cr</i>	<i>% Ni</i>	<i>Otros</i>	<i>Resistencia a la tensión (psi)</i>	<i>Esfuerzo de fluencia (psi)</i>
<b>Austenítico</b>						
201	0.15	16–18	3.5–5.5	5.5–7.5% Mn	95,000	45,000
304	0.08	18–20	8.0–10.5		75,000	30,000
304L	0.03	18–20	8–12		75,000	30,000
321	0.08	17–19	9–12	Ti (5 × % C)	85,000	35,000
347	0.08	17–19	9–13	Nb (10 × % C)	90,000	35,000
<b>Ferrítico</b>						
430	0.12	16–18			65,000	30,000
442	0.12	18–23			75,000	40,000
<b>Martensítico</b>						
416	0.15	12–14		0.60% Mo	180,000	140,000
431	0.20	15–17	1.25–2.50		200,000	150,000
440C	0.95–1.2	16–18		0.75% Mo	285,000	275,000

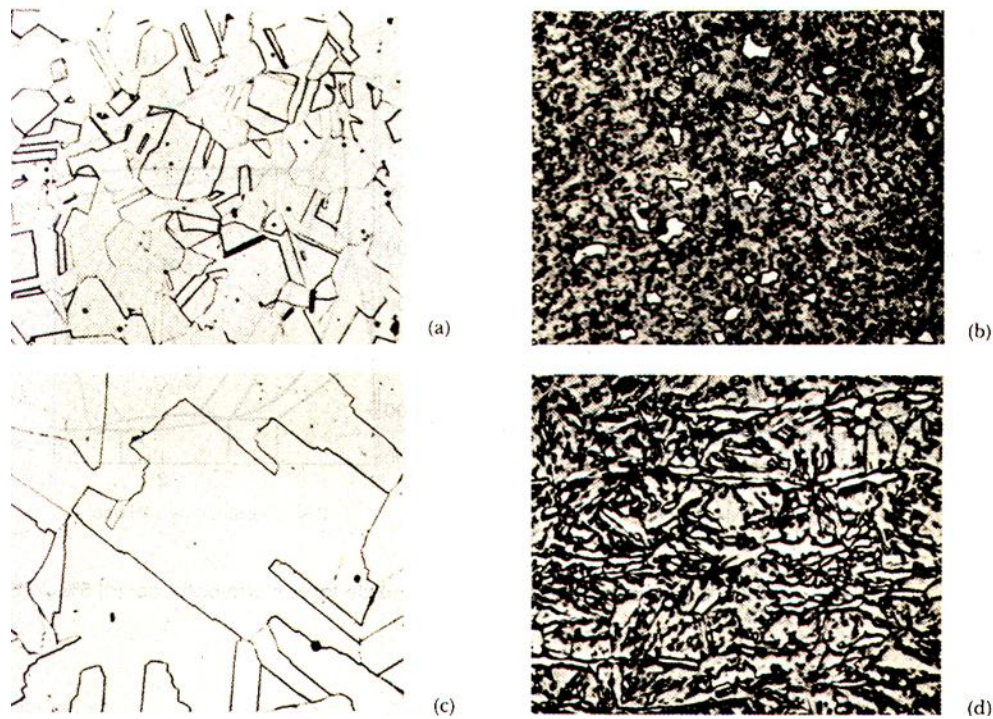


Figura 2.6 Estructura granular del acero inoxidable: (a) Acero inoxidable ferrítico recocido. (b) Acero inoxidable martensítico que contiene carburos primarios grandes y carburos pequeños formados durante el revenido. (c) Acero inoxidable austenítico. (d) Acero inoxidable endurecido por precipitación con placas de ferrita en una matriz martensítica. <sup>[31]</sup>

#### 2.4.1 Aceros inoxidables ferríticos.

Estos aceros contienen más de 30% de cromo y menos de 0.12% de carbono. Debido a su estructura cúbica centrada en el cuerpo, los aceros inoxidables ferríticos tienen buena resistencia mecánica y moderada ductilidad derivada del endurecimiento por solución sólida y el endurecimiento por deformación. Cuando los contenidos de carbono o de cromo son ambos altos, la precipitación de partículas de carbono proporciona un endurecimiento por dispersión, pero también fragiliza la aleación. <sup>[31]</sup>

## 2.4.2 Aceros inoxidables martensíticos.

Estos aceros se obtienen de un acero con una estructura 100% austenita la cual se transforma en martensita con un proceso de templado. La martensita es luego revenida para producir altas durezas y resistencias manteniendo una adecuada resistencia a la corrosión. El contenido de cromo usualmente es menor al 17% lo que permite que el contenido de carbono varíe de aproximadamente 0.1% a 1.0%, permitiendo que se produzcan martensitas de diferentes durezas. [31]

## 2.4.3 Aceros inoxidables austeníticos.

El níquel es un elemento estabilizador de austenita, incrementa el tamaño del campo de austenita pero casi elimina la ferrita de las aleaciones hierro – cromo – carbono. Si el contenido de carbono es inferior al 0.03%, los carburos no se forman y el acero es casi todo austenítico a temperatura ambiente. Los aceros austeníticos con estructura cristalina cúbica centrada en las caras tienen excelente ductilidad, conformabilidad y resistencia a la corrosión. Estos aceros pueden ser trabajados en frío para obtener resistencias mayores que las de los aceros inoxidables ferríticos, además, tienen excelentes propiedades al impacto a bajas temperaturas, puesto que no presentan temperatura de transición frágil – dúctil. Otra de las propiedades de los aceros inoxidables austeníticos es que no son ferromagnéticos como los ferríticos y martensíticos. [31]

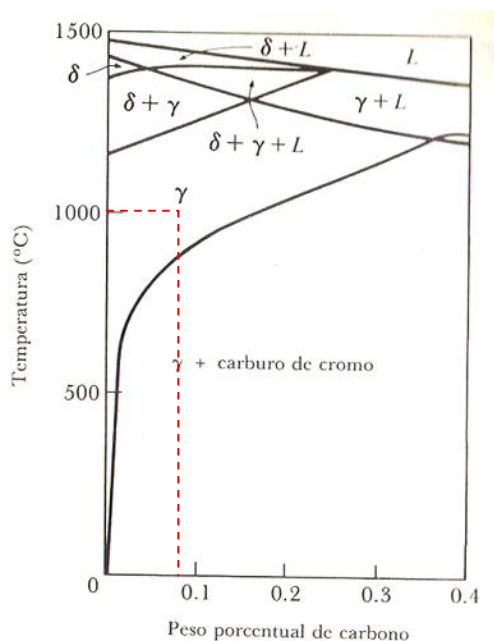


Figura 2.7 Sección del diagrama de fases Fe–Cr–Ni–C a un contenido constante de 18% de Cr – 8% Ni [31]

## 2.5 Técnicas de unión en materiales cerámicos

Entre las propiedades atractivas de los materiales cerámicos avanzados están su estabilidad dimensional y que son materiales inertes químicamente a elevadas temperaturas, sin embargo, estas características hacen que los cerámicos sean muy difíciles de unir<sup>[13]</sup>. Por consiguiente, para incrementar el potencial práctico de los materiales cerámicos es necesario desarrollar técnicas de unión viables que nos permitan a partir de la fabricación de uniones de formas simples, poder producir componentes de formas complejas en situaciones donde la maquinaria tiene un elevado costo o en aplicaciones donde se requiera la unión de materiales cerámicos de diferente composición<sup>[1,6]</sup>.

La evolución de los procesos de unión ha permitido que los cerámicos puedan ser usados en combinación con los metales en la manufactura de un gran número de dispositivos híbridos. Una variedad de procesos de unión metal/cerámico han sido desarrollados, los cuales dependen de los materiales a unir así como el uso que se dará al dispositivo obtenido. Los cerámicos y metales se pueden unir por procesos mecánicos, en forma directa o indirecta.<sup>[32]</sup>

Actualmente, existen componentes donde por sus restricciones de diseño y aplicación, requieren propiedades de un cerámico combinadas con las propiedades de un metal, ya que ambas son esenciales para el funcionamiento del componente o mecanismo. De ahí, que en la actualidad se este tratando de aplicar las técnicas de unión de materiales a componentes cerámicos sinterizados que tienen que ser unidos a partes metálicas.

La selección apropiada de una técnica de unión depende de los materiales a unir, del diseño de la unión y de las condiciones de servicio a las que va ser sometido el componente una vez unido. Existen muchas técnicas usadas en la unión de cerámicos a metales, sin embargo estas pueden ser divididas en tres grupos básicos, como se esquematiza en la figura 2.8.

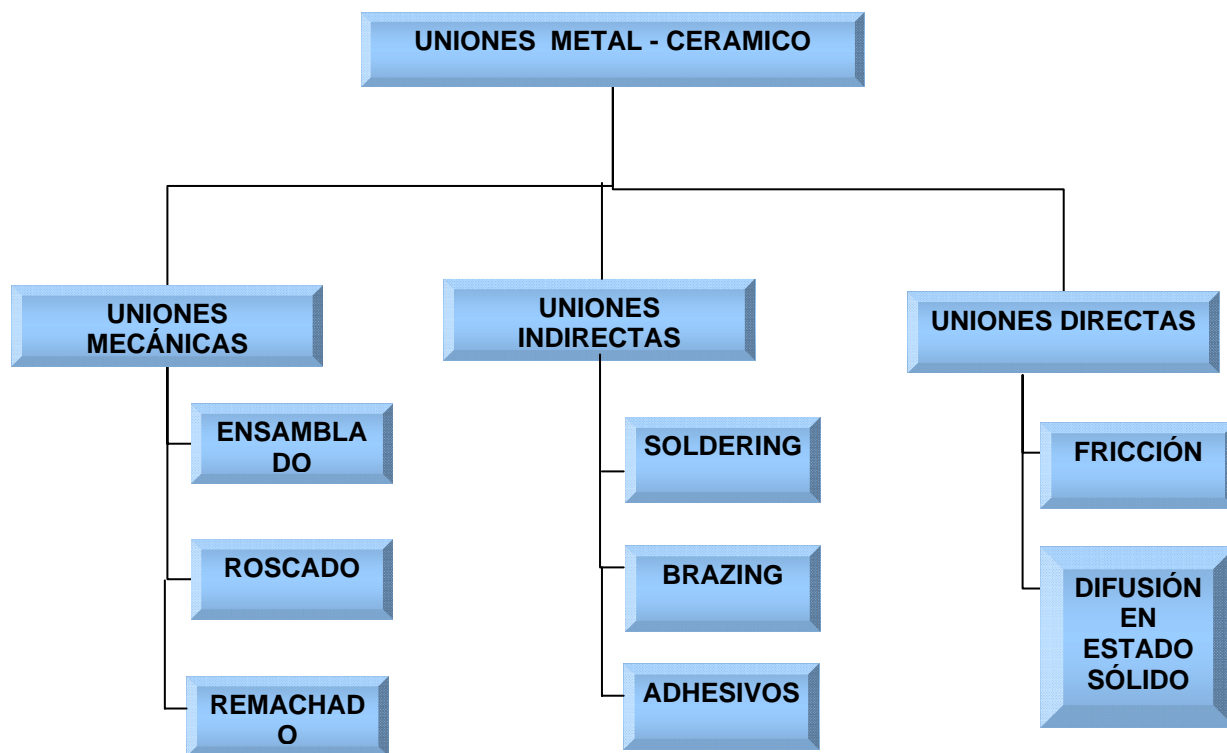


Figura 2.8 Técnicas de unión en materiales cerámicos<sup>[32]</sup>.

### 2.5.1 Uniones mecánicas.

En esta técnica se hace necesario la utilización de un tercer elemento (*remache, tornillo ó perno*), para realizar el ensamble cerámico-metal. Desafortunadamente, es una técnica en la cual existen algunas desventajas asociadas con las restricciones de diseño del ensamble, además que la utilización de estos elementos para llevar a cabo la unión hacen necesario la elaboración de barrenos o roscados en el cerámico, los cuales usualmente son procesos de manufactura que resultan costosos y que debido a la nula ductilidad del cerámico ocasiona la presencia de puntos de alta concentración de esfuerzos, lo cual incrementa la probabilidad de falla del componente cerámico<sup>[6, 14, 32]</sup>.

### 2.5.2 Uniones directas.

Las uniones directas incluyen procesos donde el cerámico es unido al metal sin la utilización de intercapas. La *soldadura por fricción* y la *difusión en estado sólido* son los ejemplos más comunes.

En la *soldadura por fricción*, uno de los componentes a unir se mantiene inmóvil (*usualmente el cerámico*), mientras el otro se encuentra sometido a la aplicación de una carga axial y rotando rápidamente, lo cual promueve una fricción entre las superficies de los componentes a unir, generando después de un periodo preestablecido (el cual suele ser inferior a los 25 seg.) el calor necesario para iniciar la soldadura, entonces cesa la rotación del componente y la presión se mantiene o se incrementa hasta completar la unión, el tiempo efectivo de caldeo y soldeo se encuentra alrededor de los 2 seg. En este proceso no existe fusión del metal, dada la gran brevedad del calentamiento y, por ello, las zonas afectadas por el calor son muy estrechas, sin embargo, su utilización es costosa y se limita a unir materiales redondos y tubos a superficies planas<sup>[6, 8, 32]</sup>.

La unión por *difusión en estado sólido* es un proceso que resulta de la aplicación de presión y calor, por lo general en una atmósfera controlada, durante un tiempo suficiente para que ocurra la difusión y la coalescencia entre los materiales, es decir, implica la migración de átomos a través de la interfase entre las superficies que hacen contacto. Regularmente, este proceso utiliza tiempos que van desde unos minutos hasta varias horas, a la vez temperaturas que están por debajo de los puntos de fusión de los materiales a unir las cuales oscilan entre 0.6 y 0.9  $T_m$ , donde  $T_m$  es el punto de fusión absoluto del material base. Sin embargo, para llevar a cabo la unión es necesario establecer un contacto íntimo entre las dos superficies a unir para lo cual se requiere una preparación y una limpieza completa de las superficies con la finalidad de eliminar o remover la presencia de películas químicas, gases, aceites y similares

que prohíban tal proximidad entre las superficies. Este proceso no implica una fusión de los materiales a unir por lo que los materiales que rodean la unión conservan sus propiedades originales. Además, por lo general toda la interfase de contacto entre las dos partes se encuentra unida y no solo en algunos puntos localizados como llega a ocurrir en los procesos donde existe fusión<sup>[6, 9, 14, 32]</sup>.

### **2.5.3 Uniones indirectas.**

Esta técnica es usada para producir uniones cerámico-metal e implica la utilización de un material (*adhesivo, cemento, aleación metálica, etc.*) entre las superficies a unir, el cual está sujeto a ciertos parámetros de temperatura, presión, atmósfera y tiempo.

La utilización de *adhesivos* presenta un conjunto de ventajas evidentes ya que es un método que no requiere personal muy especializado para su aplicación y además es barato. En su mayoría los adhesivos tienen temperaturas de endurecimiento muy bajas, y algunos que endurecen a temperatura ambiente. Es un proceso que no requiere una ardua preparación de la superficies a unir, ya que la adherencia se puede dar con una película de óxido interpuesta y las superficies rugosas son benéficas porque aumentan el área de contacto, sin embargo, tiene inconvenientes ya que las temperaturas de servicio de estas uniones están limitadas, debido a que los adhesivos no son estables por temperaturas superiores a los 180°C., además el tiempo de curado de los adhesivos suele demorarse en comparación con otros procesos alternativos<sup>[8]</sup>.

En las uniones llevadas a cabo con los *cementos*, se presentan las mismas ventajas como con los adhesivos pero también son afectadas por la temperatura, ya que a medida que ésta se incrementa se ve afectada la expansión térmica del cemento dando lugar a una mala unión.

Una alternativa viable en los procesos de unión cerámico-metal es la utilización de una *cinta metálica* llamada “*braze*”, esta técnica es conocida como *Brazing*<sup>[14,32]</sup>.

## 2.6 Brazing

El brazing ha sido definido por la sociedad americana de la soldadura (AWS) como un proceso de unión que ocurre sobre los 450°C, usando metales o aleaciones como elementos de unión los cuales funden y fluyen debido a la acción capilar entre las superficies y su temperatura de fusión es más baja que la temperatura de *solidus* de los materiales a unir. Los metales o las aleaciones que se emplean como elementos de unión se deben adherir a la superficie de las materiales a unir<sup>[32]</sup> (Figura 2.9). Para poder obtener un proceso exitoso se requiere del empleo de en una atmósfera controlada o al vacío (para evitar la formación de óxidos metálicos) favoreciendo el llenado de las irregularidades y poros que se pueden encontrar en las superficies de los materiales a unir y así promover la unión mediante una reacción química o por difusión<sup>[15]</sup>.

El estándar alemán DIN 8505 clasifica al brazing en tres categorías: suave (o soldering), fuerte y brazing de alta temperatura. El criterio toma en cuenta la temperatura de proceso, el tipo de aleación del elemento de unión y la atmósfera en que se lleva a cabo el proceso.<sup>[33, 34, 35]</sup> La figura 2.9 muestra una clasificación del proceso brazing en función de tipo y temperatura del proceso especificando algunos de los elementos de unión comúnmente empleados.

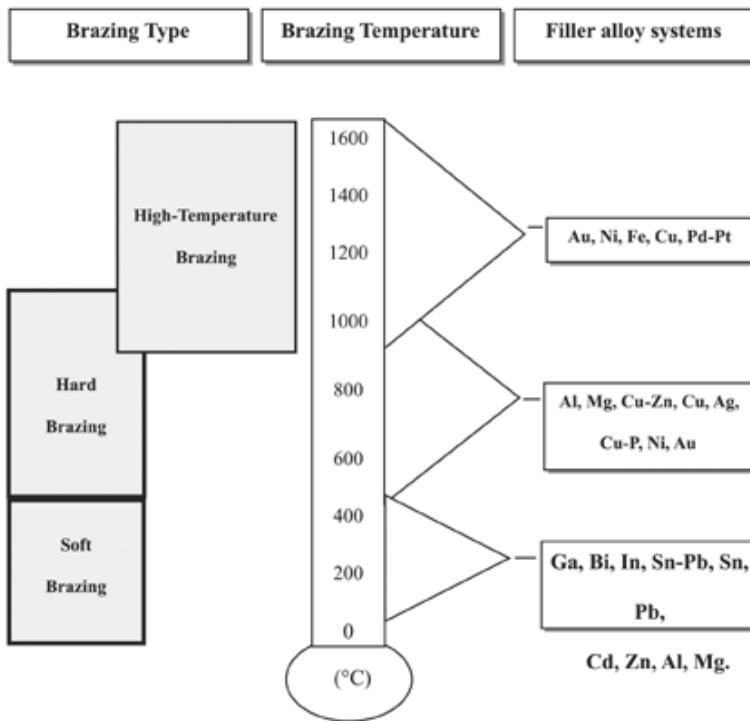


Figura 2.9: Clasificación de las técnicas del brazing de acuerdo a la temperatura y elemento de unión [33, 34, 35]

### 2.6.1 Parámetros de unión en brazing

Las siguientes variables deben ser consideradas, ya que son factores importantes que intervienen para que la unión se pueda realizar:

**Temperatura.** Es un parámetro importante ya que cualquier variación puede afectar la cinética del proceso<sup>[3]</sup>, sin embargo, se debe garantizar que a la temperatura utilizada, funda el material metálico o aleación que se utilice como elemento de unión.

**Atmósfera.** La selección y control del medio ha utilizar en el proceso de unión, es un aspecto importante, de esto depende en gran medida evitar la oxidación de las superficies a unir, así como del atrapamiento de gases o formación de fases no deseadas que afecten la unión. Por lo general, se utilizan atmósferas de bajo potencial de oxígeno como gases inertes (N<sub>2</sub>, Ar, He, etc.) o de

vacío<sup>[15]</sup>. Lo interesante de utilizar estos gases químicamente inertes es que existen diferencias físicas entre los mismos, lo que podría afectar su eficiencia durante el proceso de unión.

**Tiempo.** La unión de las superficies, puede darse en unos segundos, minutos o varias horas, dependiendo de la combinación cerámico-metal y de la temperatura de unión<sup>[3]</sup>.

**Rugosidad de la superficie.** Este proceso no exige una superficie con un pulido óptimo, debido a que el material de aporte funde y rellena las irregularidades o poros existentes en dichas superficies, sin embargo, es necesario tener superficies planas y libres de contaminantes, grasas, polvos, o materiales adheridos a la superficie<sup>[15]</sup>.

## 2.6.2 Ventajas y desventajas del brazing

Las uniones por *Brazing* tienen varias ventajas en comparación con otras soldaduras por fusión, como:

1. Se pueden unir materiales disímiles, es decir, como los materiales base no se funden, en realidad no importa si tienen distintos puntos de fusión.
2. Tomando en cuenta que los materiales base nunca funden, retienen sus propiedades mecánicas y físicas. Por lo cual, generalmente, existe poco o ningún efecto en la composición y microestructura del material base.
3. Las soldaduras con *Brazing*, son dúctiles, lo cual nos permite la unión de grandes áreas, distribuyendo los esfuerzos en la interfase.
4. Debido a la acción capilar entre el metal fundido y los materiales base a unir permite la unión de materiales porosos o con cierto grado de rugosidad en la superficie.

5. Existe muy baja distorsión y esfuerzos residuales, especialmente si el coeficiente de expansión térmica es similar entre los materiales a unir.
6. Se considera un proceso fácil y rápido de realizar, cuando se aplica apropiadamente, no hay necesidad de usar esmeril, rellenar o usar cualquier acabado mecánico, al completar el proceso<sup>[23]</sup>.

Este proceso puede adaptarse en operaciones de producción donde distintas partes de componentes pequeños desean ser unidos a un costo económico bajo, o donde ensambles complejos deben ser unidos por una operación simple<sup>[6]</sup>. Sin embargo las desventajas y limitaciones de este proceso son:

1. La estabilidad de la unión en servicio se ve limitada a la temperatura de fusión del material que se utilizó como elemento de unión.
2. La resistencia de la unión por *Brazing* es aceptable, sin embargo, es muy posible que sea menor que la de los materiales base.
3. Por lo general, el proceso de unión requiere de un buen control de la atmósfera de trabajo<sup>[15]</sup>.

### **2.6.3 Unión de materiales cerámicos por brazing**

El proceso de unión por *Brazing*, actualmente, se ha establecido para la unión de materiales cerámicos, ya sea en la unión de cerámico a cerámico ó de cerámico a metal. El principio para llevar a cabo este tipo de uniones consiste en que el elemento de unión metálico llamado “braze”, tiene que ser compatible con los materiales base, esto con la finalidad de tener una buena mojabilidad sobre las superficies que se desean unir.

La mojabilidad se lleva a cabo cuando un líquido (metal) puede ser disperso sobre una superficie sólida (substrato cerámico), y está indicada por un ángulo de contacto  $\theta$ , que se forma entre la gota líquida y el substrato sólido, como se muestra en la Figura 2.10.

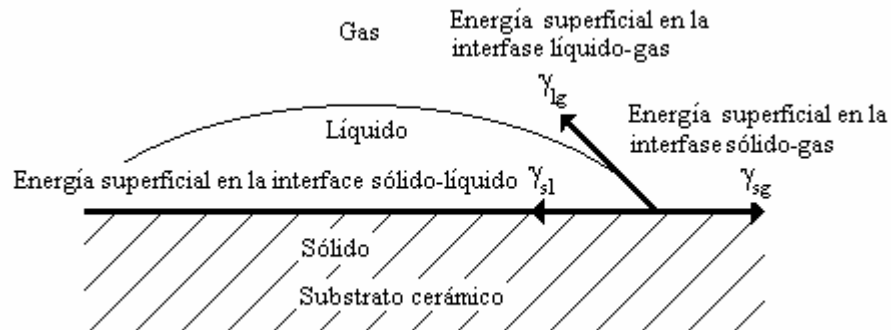


Figura 2.10 Fuerzas superficiales actuando entre un líquido en equilibrio descansando sobre un sólido<sup>[1]</sup>.

El ángulo  $\theta$ , es determinado por las fuerzas de energía superficial del sistema: energía superficial en la interfase sólido-líquido ( $\gamma_{sl}$ ), energía superficial en la interfase sólido-gas ( $\gamma_{sg}$ ) y energía superficial en la interfase líquido-gas ( $\gamma_{lg}$ ). Este balance de tensiones interfaciales caracteriza el equilibrio por medio la ecuación de Young:<sup>[16]</sup>

$$\gamma_{sl} - \gamma_{sg} + \gamma_{lg} \cos \theta = 0 \quad (2.1)$$

Por lo que:

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{sg} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lg}} \quad (2.2)$$

}

Como se puede observar en la ecuación anterior, el ángulo de contacto  $\theta$ , que se forma entre una gota líquida y la superficie sólida (substrato cerámico), esta relacionado con las tres energías superficiales, de ahí que cuando:

$\theta > 90^\circ$  *el metal no moja al cerámico*

$\theta < 90^\circ$  *el metal moja el cerámico*

Esto es más claramente observado en la Figura 2.11, en la cual se muestra el comportamiento de mojabilidad de los metales fundidos sobre substratos cerámicos, lo cual es un aspecto fundamental para producir satisfactoriamente uniones cerámico-metal<sup>[1, 6, 17]</sup>.

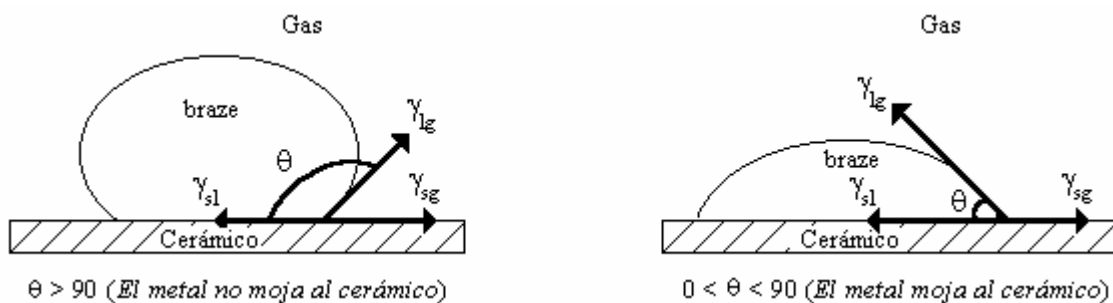


Figura 2.11 Condiciones de Mojado<sup>[6]</sup>.

Las mediciones del ángulo de contacto se realizan en forma experimental, directamente de fotografías tomadas durante el proceso.

## 2.7 Interacciones cerámico-metal

Las interacciones cerámico-metal son la base de una gran variedad de tecnologías, que se utilizan en la producción de materiales, como son los materiales compuestos de matriz metálica y los procesos de unión disímiles

(cerámico-metal), debido a esto los aspectos físicos y químicos de las interacciones en las interfases, están sujetas a un estudio teórico y experimental.

La primera condición para que exista interacción entre dos superficies, es decir, un cerámico y un metal, es establecer un contacto íntimo entre ellas, con la finalidad de promover la disminución en energía del sistema y así formar la interfase. La reducción de energía en el sistema, es asociada con la formación de la interfase, la cual, depende de las energías superficiales del cerámico y el metal, que son causadas por la unión física y la reacción química que activa la unión, la cual se da a nivel atómico, causando una baja en la energía del sistema, y por lo tanto, una disminución en la energía interfacial.

El manejo de fuerzas para producir la interacción física, es decir, no existe interacción química entre un cerámico y un metal, está dado por una reducción en la energía superficial, la cual ocurre cuando se establece un contacto íntimo entre las superficies, y el cual esta expresado por la ecuación de Young-Dupré.<sup>[46]</sup>

$$W_{ad} = \gamma_c + \gamma_m - \gamma_{cm} \quad (2.3)$$

Donde:

$W_{ad}$  = Trabajo de adhesión.

$\gamma_c$  = Energía superficial del cerámico.

$\gamma_m$  = Energía superficial del metal.

$\gamma_{cm}$  = Energía interfacial cerámico/metal.

La interacción que existe entre el metal líquido con el cerámico puede determinarse por medio del ángulo de contacto  $\theta$  y la ecuación de Young-Dupré:  
[46]

$$W_{ad} = \gamma_m (1 + \text{Cos } \theta) \quad (2.4)$$

Sin embargo, en sistemas de unión metal-cerámico reales, las superficies a unir no son perfectas, y los materiales tienen impurezas que pueden segregarse sobre las superficies, por lo tanto, cualquier interfase formada no será perfecta y requerirá energía para su estabilización.

Cabe mencionar, que en las uniones cerámico-metal existen un gran número de variables a controlar y sumado a la complejidad de las estructuras cerámicas, nos dificultan el desarrollo de una teoría aceptable que nos pueda predecir la unión cerámico-metal<sup>[17, 18]</sup>.

## **2.8 Problemas de la unión cerámico-metal**

Los factores que tienen influencia para la viabilidad de una unión cerámico-metal, pueden estar clasificados dentro de varias categorías. La Figura 2.12, muestra una ilustración esquemática de varios defectos importantes, los cuales pueden causar una propagación directa de esfuerzos. Desde el punto de vista macroscópico, la reacción estructural en la interfase se debe a la mojabilidad o por aspectos químicos y físicos entre dos fases, tales factores limitantes se verán reflejados en: una desunión o unión débil, aparición de islas sin unir ó poros, resultando finalmente en defectos sobre las interfases lo cual ocasionará una reducción substancial en la resistencia de unión<sup>[3]</sup>.

Por otro lado, desde el punto de vista microscópico, cuando el espesor de la capa de reacción crece, existe un agrietamiento en la misma, lo cual, frecuentemente influye en la resistencia de la unión<sup>[3, 19]</sup>.

Otro factor importante, especialmente cuando se utiliza al proceso *Brazing*, es la acumulación de esfuerzos residuales que resulta de la diferencia de coeficiente de expansión térmica entre los materiales y ocurre durante el proceso de enfriamiento, una vez lograda la unión<sup>[6]</sup>.

La meta para los investigadores es establecer una técnica capaz de producir una interfase fuerte, lo cual se consigue eliminando estos defectos y logrando un acomodo o distribución de los esfuerzos térmicos<sup>[3]</sup>.

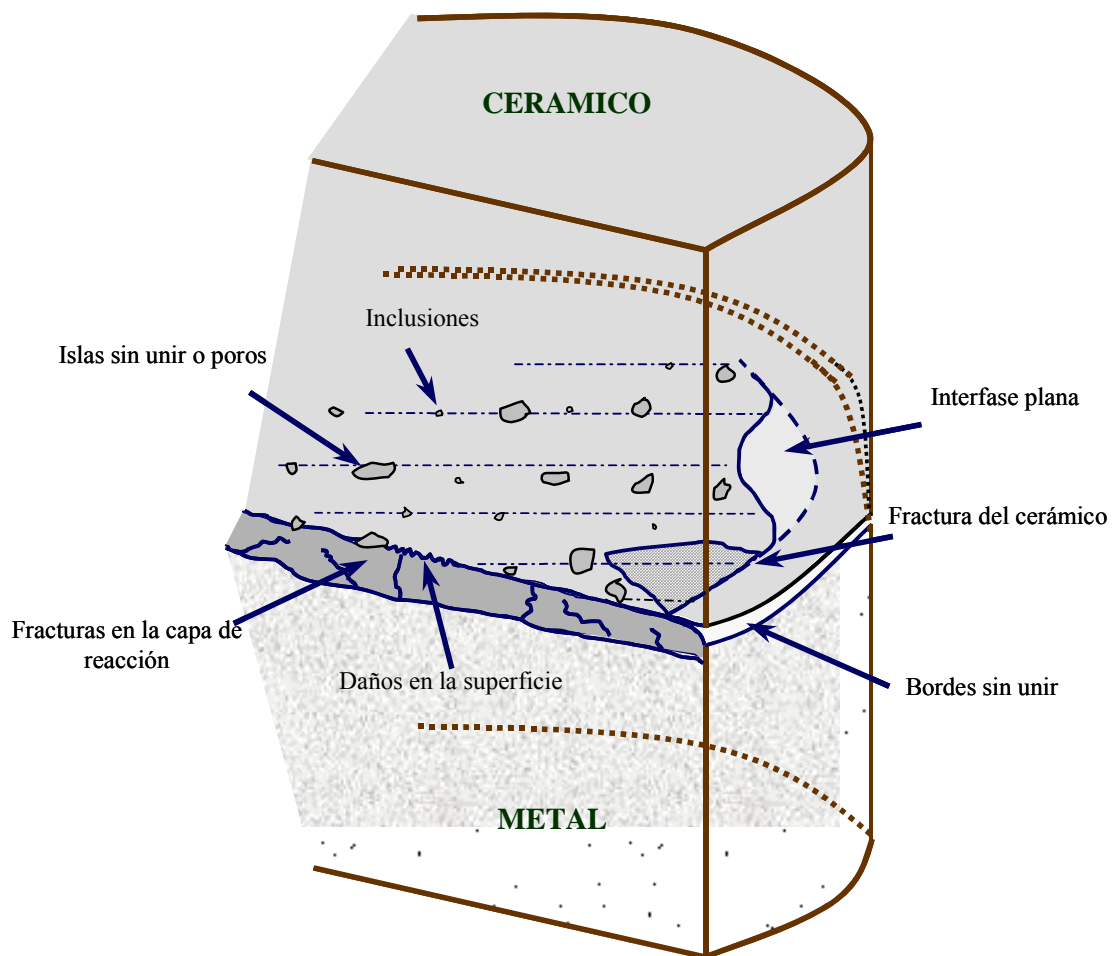


Figura 2.12 Esquema ilustrativo de varios defectos en uniones cerámico-metal<sup>[3]</sup>.

### 2.8.1 Esfuerzos residuales de origen térmico

Como se mencionó anteriormente, en uniones cerámico-metal la formación de esfuerzos residuales debido a la temperatura constituyen uno de los factores mas importantes dentro del proceso *Brazing* y estos pueden reducirse significativamente mediante la utilización de una intercapa que contenga aproximadamente el mismo coeficiente de expansión térmica que el metal y el cerámico. Otro método implica la utilización de un metal dúctil que fácilmente desarrolle una deformación plástica por arriba del esfuerzo térmico, esta reducción es muy importante sobre todo si nuestra unión disímil estará sometida en forma cíclica a choques térmicos a elevadas temperaturas, lo cual generaría una concentración de esfuerzos residuales que pueden introducirse en partes del cerámico<sup>[13, 19, 20, 21]</sup>.

En la Figura 2.13 se muestra de forma esquemática los esfuerzos térmicos en la interfase de unión y el modo de fractura debido a la diferencia del coeficiente de expansión térmica entre los materiales. Como el coeficiente de expansión térmica del cerámico es más pequeño que el del metal ( $\alpha_C < \alpha_M$ ), el cerámico esta sujeto a esfuerzos de tensión y agrietamiento en el borde de unión, figura 2.13.<sup>[21]</sup>

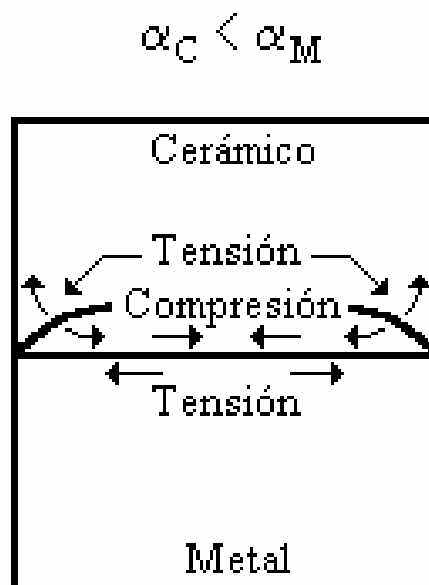


Figura 2.13. Ilustración esquemática de esfuerzos térmicos en la interfase de unión<sup>[21]</sup>.

La figura 2.14 muestra de forma esquemática la deformación de los materiales debido a sus diferentes coeficientes de expansión térmica, durante el proceso de unión.

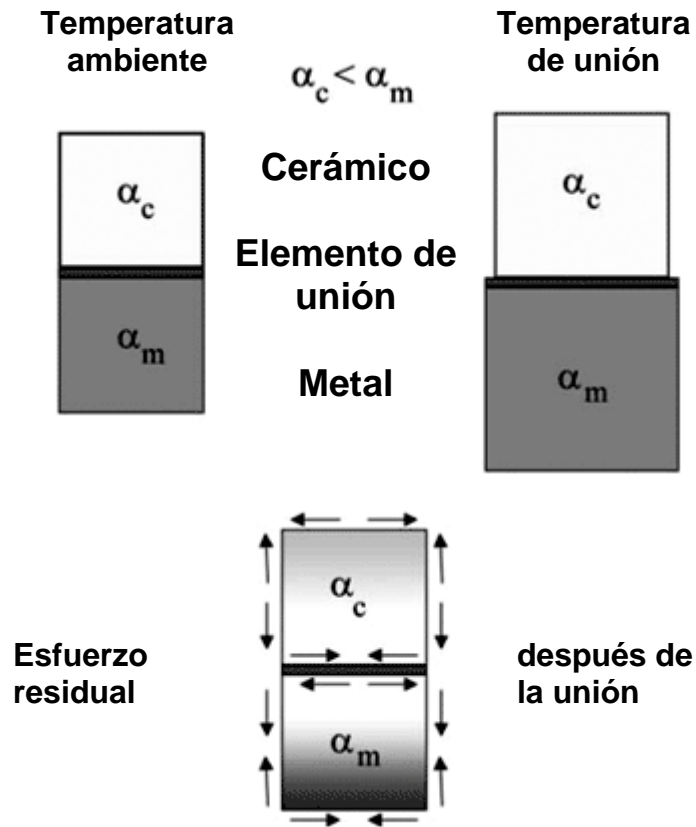


Figura 2.14 Esquemización del esfuerzo residual desarrollado durante el proceso de unión.

Por consiguiente, los esfuerzos residuales en altas concentraciones generalmente se encuentran cercanos a la interfase, además, la magnitud de estos esfuerzos residuales dependen de la forma y dimensión de la interfase. En muestras cilíndricas, la amplitud de esfuerzos se incrementa con el diámetro de la unión. Para muestras rectangulares, las esquinas de las fases de unión actúan como puntos de alta concentración de esfuerzos [3, 22, 23].

Finalmente, podemos concluir que un factor importante en la cantidad y distribución de esfuerzos residuales en una unión cerámico-metal depende de parámetros tales como: coeficiente de expansión térmica (CET), modulo elástico del metal y el cerámico. Pero también un factor que debe ser tomado en cuenta es la geometría de la unión, la temperatura de unión y el espesor de la capa de reacción que tiene una influencia importante <sup>[3]</sup>.

## **2.9 Evaluación mecánica de la unión**

Como el uso de materiales cerámicos avanzados para componentes estructurales se ha incrementado, la viabilidad de uniones cerámico-metal se vuelve una cuestión crítica. Por lo cual, para asegurar el desempeño de uniones cerámico-metal, es necesario elegir un medio capaz de predecir con un alto grado de certeza, sí se acepta o no, un componente para operar bajo ciertas condiciones típicas. Esto requiere una acertada descripción de los esfuerzos probables que puedan ser encontrados cuando la unión este en servicio, así como un conocimiento de las propiedades mecánicas de la misma.

Existen una variedad de propiedades que deben ser consideradas en la uniones cerámico-metal, por ejemplo; propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, etc. Dependiendo de la aplicación de la unión, algunas propiedades son más importantes que otras. Sin embargo, las propiedades mecánicas son de las más importantes que se deben tener en cuenta en cualquier tipo de unión. Las uniones que no soportan ninguna fuerza mecánica son consideradas como uniones no exitosas.

Para realizar la evaluación de las propiedades de la unión, es esencial establecer métodos apropiados de ensayo que nos permitan, oportunamente, detectar los efectos del proceso y, a su vez, que estos sean considerados en la producción de uniones cerámico-metal, por lo cual, las fuerzas soportadas por la

unión son un factor importante en el criterio para la selección de una técnica de unión apropiada.

Aunque, existe un estándar por la ASTM, para realizar pruebas de tensión en uniones metal/metal, la mayoría de investigadores podrían usar este método como propio para la evaluación de esfuerzos en una unión cerámico-metal. Pero no se usa debido a que el método normal de la ASTM requiere de probetas con formas complejas para poder realizar los ensayos de tensión.

La caracterización mecánica de una unión cerámico-metal es un problema complejo. De ahí la necesidad de establecer un método alternativo de evaluación en este tipo de uniones. Por lo tanto, es necesario adaptar un componente basado en aproximaciones de análisis de esfuerzos de unión, donde factores de diseño y no solo las propiedades mecánicas de la unión sean consideradas. Varios métodos han sido usados para medir la resistencia de unión. La Figura 2.15 presenta, los métodos más comunes que han sido utilizados, incluyendo el de tensión, doblez ó flexión, prueba de rigidez ó cizallamiento, donde el esfuerzo para fracturar la superficie unida es usado para caracterizar la unión.<sup>[3]</sup>

Generalmente, las pruebas de tensión se realizan en muestras de unión doble (cerámico/metal/cerámico), mientras que las pruebas de flexión en tres puntos y cuatro puntos se realizan para ambos sistemas de unión simple (cerámico/metal), y doble (cerámico/metal/cerámico). Las pruebas de rigidez ó cizallamiento pueden ser realizadas únicamente sobre uniones simples (cerámico/metal) debido a la geometría específica que se requiere.

La caracterización de los esfuerzos interfaciales tiene varias limitaciones. La primera esta relacionada con la variedad de técnicas usadas por diferentes grupos de investigadores, lo cual dificulta establecer una comparación mutua de resultados.

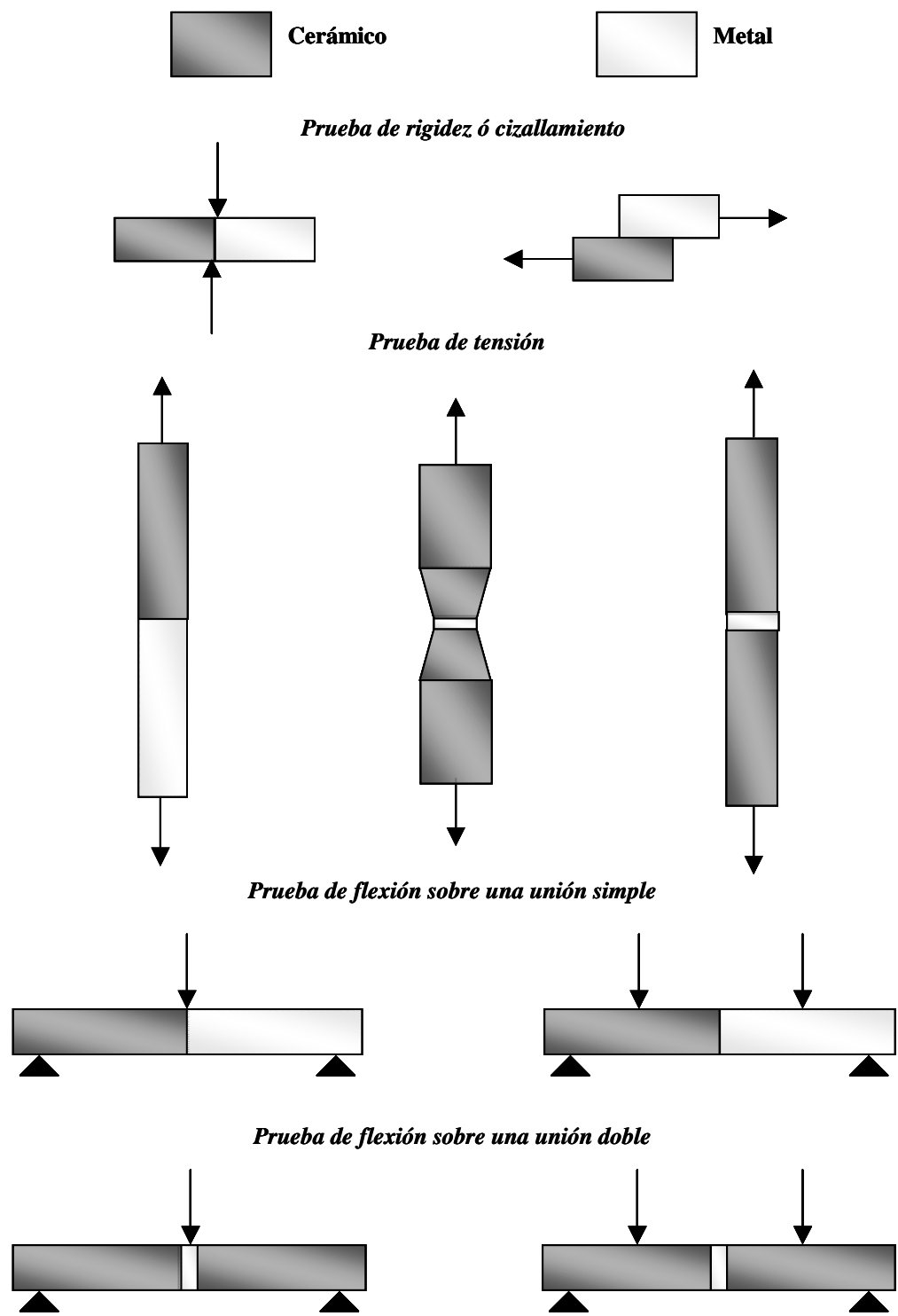


Figura 2.15 Esquema de varios métodos de evaluación mecánica realizados sobre uniones cerámico-metal<sup>[3]</sup>.

Las pruebas de rigidez ó cizallamiento proveen una vía alterna para valorar los esfuerzos mecánicos de la interfase, ya que las muestras son fácilmente producidas, pero los resultados por lo general son bajos, comparados con los que se obtiene por pruebas de flexión y tensión. La resistencia al corte o cizallamiento de uniones cerámico-metal puede ser calculada usando la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{P_{\max}}{A} \quad (2.5)$$

Donde:

$\tau$  = resistencia al corte (MPa)

$P_{\max}$  = carga de corte máximo (N)

$A$  = sección transversal de la muestra ( $\text{mm}^2$ )

## 2.10 Efectos de la corrosión en la unión

La corrosión es el deterioro de los metales por su interacción con el entorno. También se define como la transformación a través de reacciones químicas y electroquímicas de los materiales metálicos en sus óxidos, sales u otros compuestos. Una vez corroídos, los metales pierden resistencia, ductilidad y otras propiedades deseables. El medio corrosivo puede ser la atmósfera (rural, urbana, industrial o marina), los suelos y la mayoría de las soluciones acuosas. El efecto de la corrosión puede ser adelgazamiento generalizado de la pared metálica, la aparición de grietas, picaduras, huecos.

Una forma de disminuir los problemas causados por la corrosión es comprendiendo el proceso que la produce y consecuentemente previniéndola. La utilización de procedimientos de diseño y sistemas de protección adecuados garantizan equipo y estructuras de larga vida útil sin problemas. Una causa frecuente de fallas asociadas a corrosión en componentes y estructuras es el proceso de deterioro por agrietamiento inducido por corrosión electroquímica en combinación con cargas mecánicas. Las cargas mecánicas pueden ser sostenidas

o cíclicas, aplicadas o residuales. Pero todos estos tipos de corrosión se pueden prevenir desde el diseño y la construcción de los equipos con un plan que abarque una estructura bien proyectada que tienda a distribuir correctamente los esfuerzos de cada componente constitutivo, que no presente concentración de tensiones y finalmente aplicando un esquema de pintura de protección de buena calidad y espesor, contando con una adecuada preparación previa de la superficie <sup>[29]</sup>.

### **2.10.1 Tipos de corrosión**

La corrosión se puede clasificar en base a diferentes aspectos como: el mecanismo por el cual ocurre, el medio en el que se desarrolla y la morfología de cómo se presenta <sup>[30]</sup>. De acuerdo a los mecanismos se clasifican en: Corrosión Química y Corrosión Electroquímica. En base al medio en el que se presenta se clasifica como: Corrosión en Aguas, Corrosión en Suelos, Corrosión Atmosférica, Corrosión en Medios Químicos y Corrosión Bacteriana. De acuerdo a la manifestación morfológica la corrosión se puede clasificar en generalizada o uniforme y localizada.

### **2.11 Antecedentes de uniones cerámico-metal y cerámico-cerámico**

Diversas técnicas de unión, así como el estudio interfacial y la evaluación mecánica de uniones cerámico-metal y cerámico-cerámico han sido publicadas durante las últimas décadas por diversos investigadores activos en este campo. Actualmente, se sigue desarrollando diferentes estudios sobre dichos ensambles.

Es el caso de Z. Cheng y colaboradores (2004) quienes realizaron la unión cerámico-cerámico utilizando como intercapa de unión níquel puro (99.98 %wt ) y titanio (99.99 %wt) con espesores de 0.8 mm y 20  $\mu$ m respectivamente. El níquel fue utilizado como intercapa de unión debido a que es un material relativamente dúctil y puede reducir el nivel de esfuerzos residuales en la interfase de unión. Por

otro lado, se empleó el titanio porque es un elemento activo que ha tenido cierta afinidad con la mayoría de las estructuras de los cerámicos. El arreglo del ensamble fue del tipo sándwich  $\text{Si}_3\text{Ni}_4/\text{Ti}/\text{Ni}/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{Ni}_4$  y se realizó en una atmósfera de vacío, utilizando una presión de 6.67 MPa, variando la temperatura de unión en un rango de 1000 a 1150 °C y los tiempos de unión fueron de 15 a 120 minutos. Además se realizaron muestras con dimensiones de 3 mm x 4 mm x 38 mm, a las cuales se les realizaron pruebas de flexión por cuatro puntos, obteniéndose resistencias por arriba de los 100 MPa<sup>[24]</sup>.

P. He, J. C. Feng y H. Zhou (2005) realizaron uniones de una aleación  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , la cual es utilizada en la industria aeronáutica y espacial. Para dicho ensamble se empleó una lámina de 50  $\mu\text{m}$  de espesor de la aleación Ag-Cu34-Zn16 cuya temperatura de fusión oscila en un rango entre 690 y 775 °C. El arreglo de la unión fue del tipo sándwich  $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{AgCuZn}/\text{Ti}_3\text{Al}$ , en el cual se utilizó una temperatura de unión de 800 °C por un tiempo de 5 minutos y la máxima resistencia al corte fue de 165.4 MPa<sup>[25]</sup>.

Z. Cheng, y colaboradores (1997) unieron  $\text{Si}_3\text{Ni}_4$  a  $\text{Si}_3\text{Ni}_4$  empleando laminas Ti, Cu y Ni con espesores de 2, 30 y 800  $\mu\text{m}$  respectivamente, los cuales cuentan con purezas por arriba de 99.99 %wt. El arreglo de unión del tipo sándwich  $\text{Si}_3\text{Ni}_4/\text{Ti}/\text{Cu}/\text{Ni}/\text{Cu}/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{Ni}_4$ , se realizó en una atmósfera de vacío aplicando una presión de unión de 0.1 MPa, variando la temperatura de unión de 1050 °C por tiempos de 60 minutos y de 1120 °C por tiempos de 30 minutos. Además se realizaron muestras con dimensiones de 3 mm x 4 mm x 38 mm, a las cuales se les realizaron pruebas de flexión por cuatro puntos, obteniéndose resistencias por arriba de los 250 MPa<sup>[26]</sup>.

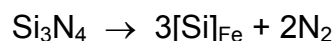
Por otro lado, la unión de  $\text{Si}_3\text{Ni}_4$  a  $\text{Si}_3\text{Ni}_4$  también fue realizada por M. I. Osendi y P. Miranzo (2003), quienes utilizaron laminas de níquel con 99.98 %wt de pureza y 50  $\mu\text{m}$  de espesor, las muestras producidas de  $\text{Si}_3\text{Ni}_4/\text{Ni}/\text{Si}_3\text{Ni}_4$  se realizaron en tamaños estándar (6 mm x 15 mm x 4mm) para poder ser evaluadas

mecánicamente por pruebas de corte, dichos ensambles se realizaron en una atmósfera de vacío, aplicando una presión de unión de 20 MPa, y una temperatura de 1050 °C por 30 minutos y 1150 °C por 120 minutos. La mayor resistencia fue de 80 MPa y se obtuvo para los ensambles unidos a 1050 °C, en cambio para las muestras unidas a 1150 °C se observa una notable disminución en la resistencia de 41 MPa, debido probablemente a una evidente porosidad que se observa en la interfase formada<sup>[27]</sup>.

Soon – Bok Lee, H. Kobayashi y J. W. Huh (Tokyo Institute of technology, 2-12-2 Ohokayama, Japan) unieron Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con AISI 304 utilizando una intercapa de Cu y una aleación Ti-Ag-Cu como elemento de unión encontrando que la resistencia a la fatiga fue de 107 ciclos y que la falla por fatiga inicia en la intercapa de Cu mientras que la falla por cargas estáticas inicia del lado del material cerámico.<sup>[40]</sup>

Abdulrahman Abed, Alan Hendry (Materials and Metallurgy Grup, Department of Mechanical Engineering, University of Strathclyde, UK), Patthi bin Hussain (SIRIM, Shah Alam, Kuala Lumpur, Malaysia), Issam S. Jalham (Industrial Engineering Department, University of Jordan, Jordan), February 2001. Utilizaron acero inoxidable austenítico (serie 3xx) como intercapa en la unión de dos cerámicos observando difusión del metal hacia el cerámico.<sup>[41]</sup>

R. Polanco, A. De Pablos (Instituto de cerámica y vidrio, CSIC, Campus Cantoblanco, Madrid, España, Agosto 2004). Unieron Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> usando intercapas de acero inoxidable de tres tipos AISI 304, 316 y 321 empleando una temperatura de 1100°C por 120 min. una extensa zona de reacción de aproximadamente 7µm fue formada en la región de contacto, fuera de esta región la fase austenítica muestra precipitados de nitruro de cromo. Además de los compuestos formados se observan también porosidades del lado del metal debidas al Nitrogeno producto de la disociación del nitruro de silicio de acuerdo a la siguiente reacción.



Esta reacción es termodinámicamente favorable a temperaturas de 636°C y a una presión parcial de 1 atm de N<sub>2</sub>, pero si el nitrógeno se disuelve en el metal como una fase [N]<sub>Fe</sub> la reacción comenzará a 1033 °C. Con la ayuda de XRD determinan que las fases formadas son Fe<sub>3</sub>Si y Cr<sub>2</sub>N. <sup>[42]</sup>

*K. Suganuma, T. Okamoto* (The institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Japan 1987) encontraron que en uniones de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con metal es mayor la generación de esfuerzos residuales en una muestra cuadrada que en muestras redondas. <sup>[43]</sup>

Además de estos autores, Dileramando Travessa, Mauricio Ferrante y Pert den Ouden (Department of Materials Engineering, Federal University of Sao Carlos, Sao Carlos, SP, Brazil, October 2001), llevaron a cabo la unión por difusión de óxido de aluminio a un acero AISI 304 usando intercalas de Ti, Cu o Mo, observando que el Ti se unía fácilmente tanto al cerámico como al metal obteniéndose una resistencia al corte de aproximadamente 20 MPa. Utilizando modelado por elemento finito para evaluar el estrés residual en las uniones, encontraron que con el uso de Mo o Cu se reduce el nivel de estrés. <sup>[44]</sup>

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se presentan los procesos de caracterización de los materiales, preparación de las muestras así como la unión y evaluación de las mismas de acuerdo al diagrama de la figura 3.1.

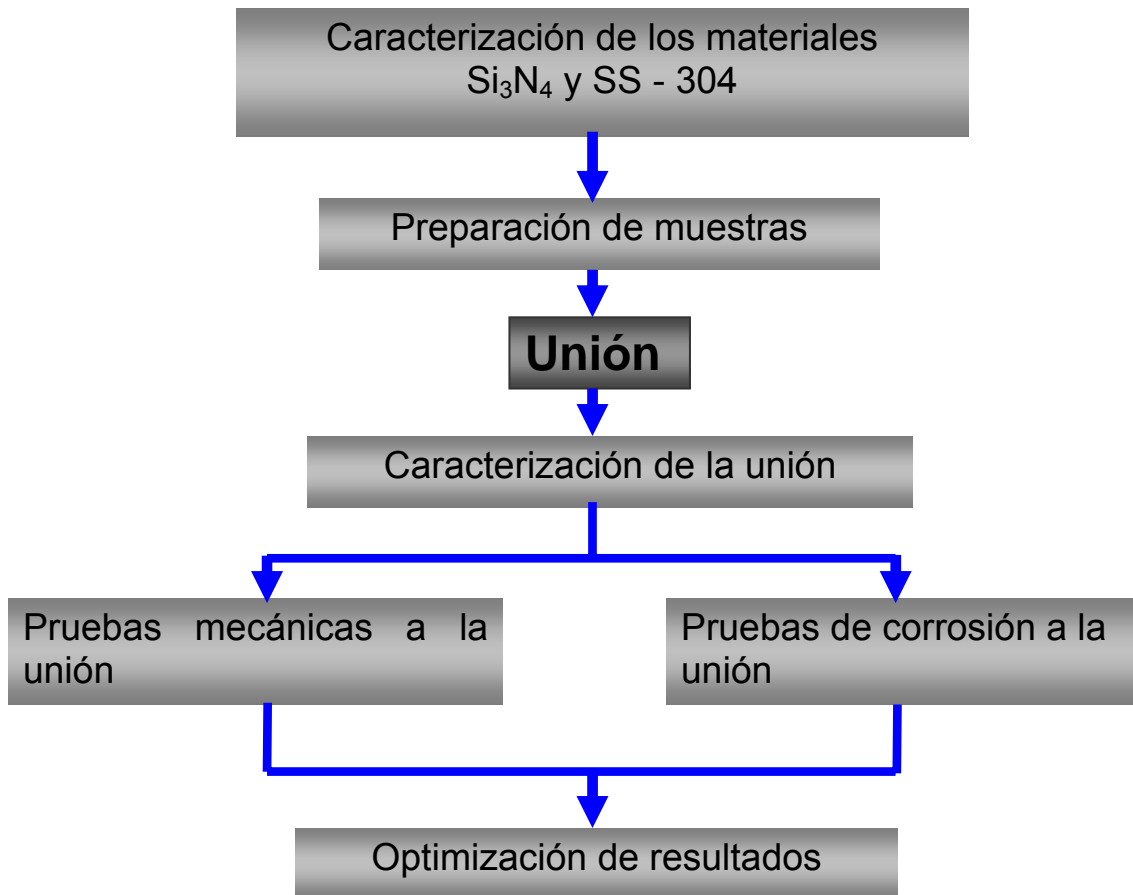


Figura 3.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental

#### 3.1 Materiales de inicio.

Los materiales empleados en la presente investigación son fabricados comercialmente y adquiridos directamente con el proveedor mismo que proporcionó en cada caso la constancia de composición de éstos. La presentación

de los materiales usados en el desarrollo experimental así como la relación de proveedores se muestran en la Tabla 3.1

Tabla 3.1 Materiales de inicio

Material	Forma	Diámetro	Espesor	Proveedor
Nitruro de Silicio (Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	Cilíndrica sólida	7.9 mm	25 mm	Ceradyne, Inc. Advanced Technical Ceramics
Aleación Cobre – Zinc (Cu70/Zn30)	Lámina	—	0.025 mm	Alfa Aesar a Jonson Matthey Company, Ward Hill, Ma. USA
Acero inoxidable AISI 304	Cilíndrica sólida	7.9 mm	25 mm	

Las principales propiedades a considerar se muestran en la tabla 3.2:

Tabla 3.2 Propiedades de los materiales<sup>[39,44]</sup>

PROPIEDADES	Nitruro de silicio (Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	Acero inoxidable AISI 304
Temperatura de fusión °C	1900 *	1400 - 1450
Densidad (gr / cm <sup>3</sup> )	3.21	8.027
Coefficiente de expansión térmica	3.1 X 10 <sup>-6</sup> / °C	22.5 x 10 <sup>-6</sup> / °C
Relación de Poisson	0.27	0.34

\*Temperatura de descomposición en una atmósfera de Nitrógeno

### 3.2 Análisis termodinámico

Con la finalidad de entender el comportamiento de los materiales a utilizar en el proceso experimental y de determinar las diferentes reacciones que pudieran llevarse a cabo con la descomposición del nitruro de silicio y su interacción con los materiales empleados a la temperatura de unión, se realizó un análisis

termodinámico usando el programa FACT (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics), el cual, cuenta con una base de datos completa integrada a la termoquímica, este programa es capaz de realizar cálculos termodinámicos, además, de proporcionar datos y propiedades como la entalpía ( $H$ ), entropía ( $S$ ), energía interna ( $U$ ) y energía libre de Gibbs ( $G$ ) de varios componentes estequiométricos y soluciones binarias<sup>[38]</sup>.

### **3.3 Caracterización de los materiales de inicio.**

Se realiza la caracterización de los materiales de inicio con la finalidad de corroborar la composición y estructura de éstos, y también para poder identificar los cambios que pudieran presentarse durante la experimentación.

Para observar la microestructura de la muestra cerámica ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), esto fue fracturada y atacada con ácido fluorhídrico (HF) durante 25 minutos suspendido en la solución. Fue limpiado con alcohol y aire para posteriormente ser observada por medio de un microscopio electrónico de barrido (JOEL SCANNING MICROSCOPE MODELO JSM-6400).

De la misma forma se empleó el equipo para realizar análisis químicos [Electrón Probe Micro-analysis (EPMA)] a muestras de acero inoxidable y a la aleación Cu – Zn. Para esto se realizaron cortes de aproximadamente 3 mm de longitud a las muestras de nitruro de silicio y acero inoxidable, utilizando una cortadora de disco de diamante ISOMET BUEHLER, las muestras se sometieron a una limpieza superficial con un disco abrasivo de diamante de 45  $\mu\text{m}$ , seguido por lijas de carburo de silicio grado F400 (17.3  $\mu\text{m}$ ) y F600 (9.3  $\mu\text{m}$ ), para posteriormente ser pulidas con suspensiones de diamante de 3  $\mu\text{m}$ . En el caso de la aleación Cu-Zn se le realizó una limpieza superficial con una solución de alumina de 0.05  $\mu\text{m}$ ; finalmente, a todas las muestras se les dio una limpieza utilizando la tina de ultrasonido BRANSON.

### **3.4 Proceso de unión**

El éxito de la unión de los materiales utilizando el método brazing depende en gran medida de la calidad y limpieza de las superficies, el eliminar residuos contaminantes en la superficie de la muestra para evitar que estos queden atrapados, así como establecer un contacto íntimo entre las superficies a unir durante el proceso, son dos de los aspectos importantes que deben ser controlados durante la unión.

#### **3.4.1 Preparación de las muestras**

El proceso de unión se inicia realizando cortes de aproximadamente 3 y 10 mm de longitud a las barras de 7.9 mm de diámetro de nitruro de silicio, utilizando una cortadora de precisión de disco de diamante ISOMET BUEHLER. Por otra parte, se prepararon las muestras de acero inoxidable cortando pastillas de 3 y 10 mm de espesor utilizando para esto un torno paralelo y rectificando en el mismo las caras a unir utilizando una velocidad de aproximadamente 1400 rpm.

Posteriormente se prepararon las superficies de las muestras de nitruro de silicio y de acero inoxidable, con la finalidad de eliminar imperfecciones y contaminantes que pudieran existir, además de controlar la rugosidad de las caras a unir, para lo cual se llevó acabo el siguiente procedimiento:

1. Se montaron las muestras en una resina en frío, con el propósito de facilitar el manejo de las mismas para su pulido.
2. Se utilizó una pulidora con un disco abrasivo de diamante de 45  $\mu\text{m}$  a una velocidad de rotación de 200 r.p.m. por un tiempo de 5 minutos.
3. Enseguida, se realizó el desmontaje de la muestra en una mufla a una temperatura de 150°C.

- Finalmente se realiza la limpieza de las muestras durante 5 minutos utilizando una tina de ultrasonido BRANSON.

Dado que la aleación que se empleará como elemento de unión se encuentra en forma de hoja de 25 micras de espesor, se recortan círculos de 7.9 mm de diámetro mismas que se someten también al proceso de limpieza por ultrasonido.

Cabe mencionar que se empleo el mismo procedimiento para todas las muestras, buscando la reproducibilidad de la unión, la figura 3.2 muestra fotografías de las diferentes muestras empleadas en la unión



Figura 3.2 Muestras de los materiales a emplear en las uniones.

### 3.4.2 Arreglo de la unión

Una vez realizada la limpieza de las muestras a unir, se realiza el arreglo de éstas el cual consiste en colocar el extremo de la superficie pulida del nitruro de silicio, al extremo de la superficie de la muestra de acero inoxidable, insertando entre ambas una lámina de la aleación Cu-Zn, este arreglo se monta en un dado de grafito el cual es cubierto previamente con polvo de nitruro de boro, el cual, tiene como objetivo evitar la contaminación de grafito hacia las muestras, así como realizar una distribución uniforme de la fuerza que se emplea para mantener fijas

dichas muestras como se muestra en la figura 3.3. Cabe hacer la aclaración de que la presión que genera el tornillo del dado de grafito el cual se observa en la parte superior, es únicamente para evitar el movimiento de las muestras y favorecer el contacto entre las superficies.

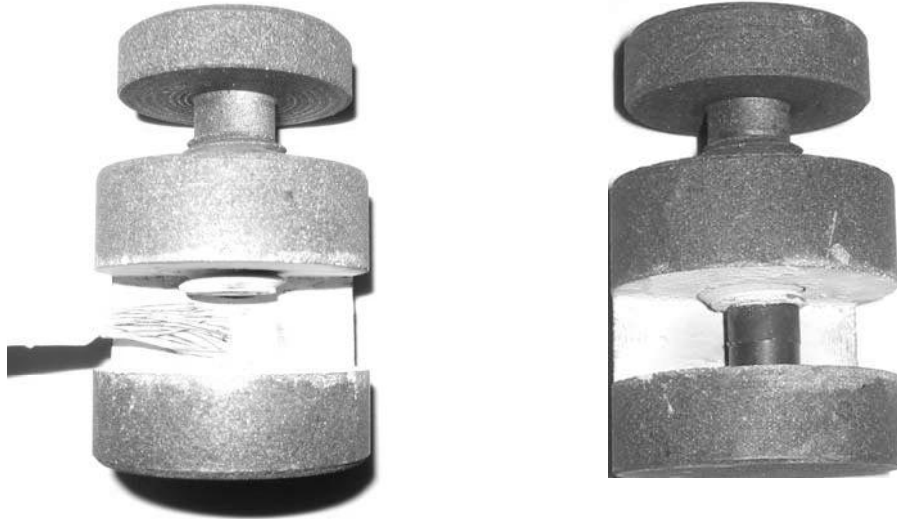


Figura 3.3 Arreglo y montaje de las muestras en dado de grafito.

### 3.4.3 Proceso de unión

El proceso brazing es una técnica de unión que utiliza un metal o aleación, la cual, se funde para interactuar en fase líquida con las superficies a unir. En base a esto el elemento de unión 70Cu-30Zn, el cual funde aproximadamente a 950°C según el diagrama de fase Cu-Zn (ver Figura 2.3) y con la finalidad de asegurar que dicha aleación se encuentre en fase líquida durante el proceso de unión, se decidió incrementar a 980°C la temperatura de unión. Sin embargo, como se observara posteriormente se intento llevar a cabo la unión a esta temperatura y a diferentes tiempos sin poder obtener un resultado exitoso razón por la cual, se incremento la temperatura de unión a 1000°C utilizando diferentes tiempos para determinar los rangos de unión manteniendo la temperatura constante.

El equipo utilizado para los experimentos de unión se muestra en la figura 3.4 y consiste básicamente en un horno con una cámara tubular de 8 cm de diámetro y 80 cm de longitud, esta cámara es calentada por resistencias que se encuentran en el exterior del la cámara y su temperatura es controlada por medio de un controlador electrónico de temperatura y un termopar colocado en la proximidad de las resistencias. Esta cámara tubular puede ser sellada y cuenta con una entrada y salida de gases por medio de las cuales se puede controlar la atmósfera del proceso. En este caso la atmósfera empleada fue de gas argón.

El dado de grafito junto con las muestras a unir se introducen dentro de la cámara del horno tal como se muestra en la figura 3.4.

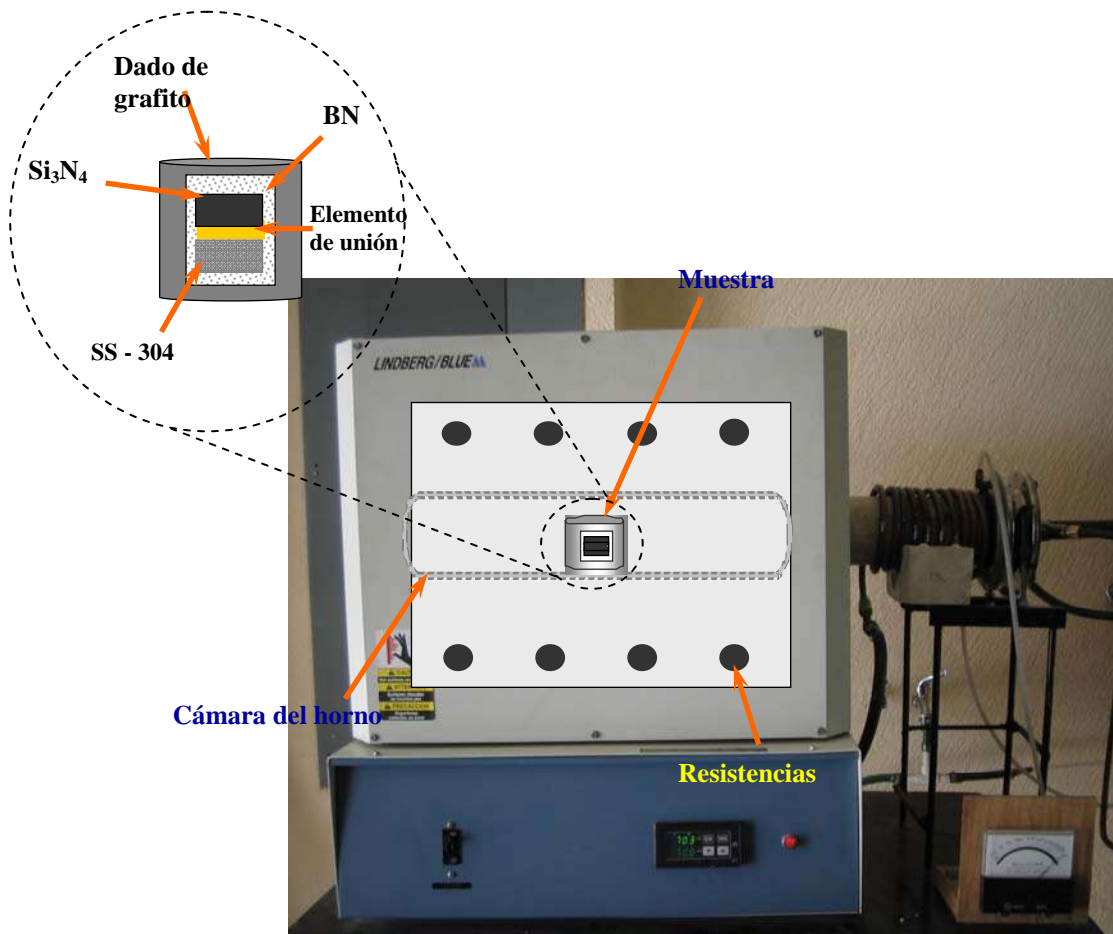


Figura 3.4 Equipo empleado y preparación de las muestras.

Los experimentos de la unión se realizaron previa verificación de las temperaturas en el interior del horno con respecto a la temperatura mostrada en la pantalla del controlador y de acuerdo al ciclo de calentamiento mostrado en la Figura 3.5, variando los tiempos de unión en un rango de 1 a 45 minutos. Para la verificación de la temperatura en el interior del horno se utilizó un indicador de temperatura T. M. Electronics, MM 2020, Handheld Thermometer, con un termopar tipo K (-200 a 1372°C) y manteniendo las condiciones de atmósfera y operación a las cuales se llevarían a cabo las uniones de las muestras.

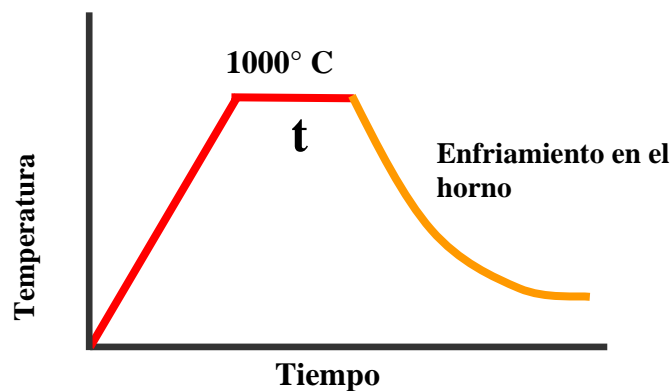


Figura 3.5 Proceso de calentamiento.

### 3.5 Caracterización de la unión

Las uniones producidas fueron montadas en resina y cortadas transversalmente (figura 3.7) utilizando la cortadora con disco de diamante de alta precisión ISOMET BUEHLER para obtener muestras en las que se pueda analizar y caracterizar la zona de unión, el equipo utilizado y el corte de las muestras se puede observar en la figura 3.6.



Figura 3.6 Equipo empleado para el corte de las muestras.



Figura 3.7 Montaje y corte de las muestras unidas.

Una vez cortadas las muestras unidas, se les dio un pulido y limpieza de acuerdo al siguiente procedimiento:

1. Se utilizó la pulidora con el paño y una suspensión de diamante de  $0.3 \mu\text{m.}$ , a una velocidad de 100 r.p.m. por un tiempo de 20 minutos.
2. Posteriormente, se utilizó una suspensión de diamante de  $0.1 \mu\text{m.}$ , a las mismas condiciones de pulido.

3. Finalmente, se efectuó una limpieza superficial con una solución de alumina de  $0.05\ \mu\text{m}$ ., a una velocidad de 100 r.p.m. por un tiempo de 5 minutos, seguido de una limpieza en la tina de ultrasonido BRANSON.

Cabe, señalar que la preparación de las muestras unidas requiere de cierta habilidad, ya que se trata de pulir una unión cerámico-metal y durante esta etapa se debe de utilizar velocidades lentas y tiempos prolongados, porque de lo contrario se ocasiona la fractura del cerámico o un rayado excesivo en el metal. Otra condición a cuidar es que la zona de reacción formada por la unión deberá ser paralela al desplazamiento de las partículas de alumina que se encuentran en el disco de paño, esto con la finalidad de evitar que elementos de los materiales base sean arrastrados hacia esta zona generando con esto un error en la caracterización.

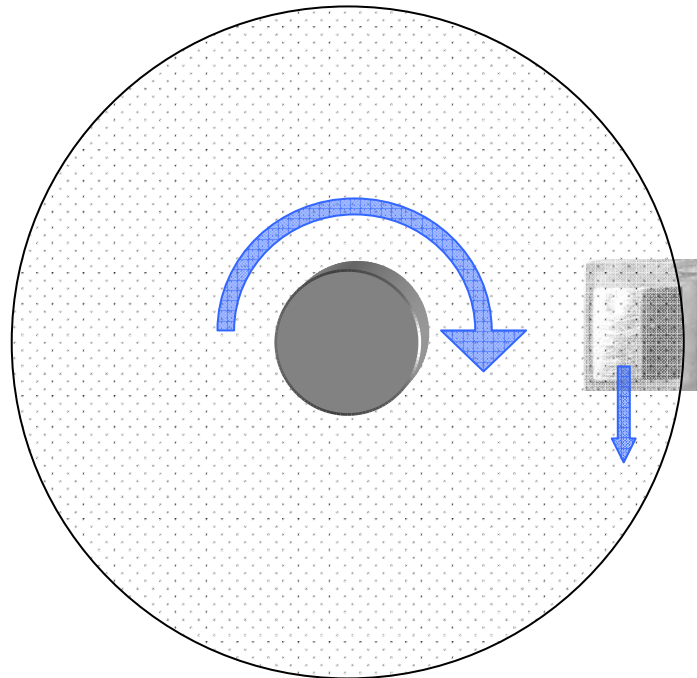


Figura 3.8 Esquema representativo del proceso de pulido de la zona de unión.

Las muestras unidas fueron observadas en su sección transversal con el propósito de evaluar la interacción cerámico/metal producidas durante el proceso de unión realizando micrografías y análisis puntual, por microscopía electrónica de barrido en el microscopio JSM modelo 6400 del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas. Además, se realizó a las muestras un análisis mediante la técnica de distribución atómica (mapeo), así como un barrido en línea en el microscopio electrónico de barrido del Instituto Tecnológico de Morelia (JEOL SCANNING MICROSCOPE MODELO 5910 LV). El cual es de bajo vacío y nos permite analizar muestras sin requerir de una metalización previa, lo cual nos proporciona imágenes de mejor calidad.

### **3.6 Pruebas de corrosión**

Otra de las características que se buscan en este tipo de uniones es la resistencia química, razón por la cual las muestras se sometieron a polarización potenciodinámica en dos electrolitos, agua destilada y en solución 3.5% en peso de NaCl, para esto, las uniones producidas fueron embebidas en resina para su preparación superficial. Para los ensayos electroquímicos se conectó por contacto un cable de cobre con la parte de acero inoxidable cubriendo también esta unión con resina con el fin de evitar la formación de un par galvánico durante los ensayos.

Se utilizó un potencióstato / galvanostato EG&G modelo Varsat, controlado por computadora; la celda electroquímica fue la convencional de tres electrodos: el de trabajo (pieza 304 –  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia y un alambre de platino como contra electrodo. Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un recipiente de vidrio de dos litros de capacidad.

### 3.7 Evaluación mecánica

Generalmente, una condición a la que está sometida la funcionalidad de una unión es su resistencia mecánica, por tal motivo, la resistencia interfacial de las uniones realizadas fue determinada por pruebas de corte o cizallamiento usando una máquina Instron-5500R universal de pruebas mecánicas con capacidad máxima de 10 Ton del Departamento de Graduados del Instituto Tecnológico de Morelia.

Para realizar las pruebas de corte fue necesario producir muestras de un tamaño diferente a las utilizadas para caracterizar la zona de unión. Estas muestras cambiaron solo en la longitud de cada uno de los materiales incrementándola a 10 milímetros pero manteniendo los mismos diámetros, la unión de estas muestras se realizó siguiendo el mismo procedimiento que para las muestras utilizadas para la caracterización interfacial.

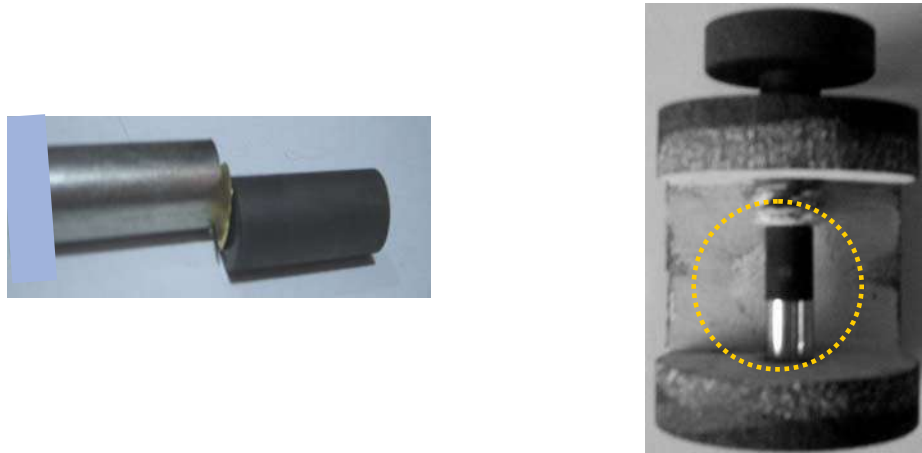


Figura 3.9 Muestras empleadas para pruebas mecánicas.

Para llevar a cabo la evaluación mecánica de las muestras preparadas fue necesario realizar un diseño de un porta muestras que permitiera sujetar las probetas con las medidas establecidas y que además pudiera ser ensamblado en

el equipo a utilizar para tales pruebas. En la figura 3.10a, se muestra una vista del portamuestras, donde se observa el orificio donde será colocada la muestra a evaluar, el tornillo opresor que sujetará la muestra para evitar cualquier movimiento de ésta y la guía que utilizará para desplazarse de forma paralela a la aplicación de la carga, esto con la finalidad de evitar errores en los resultados de las pruebas. En la figura 3.10b se puede observar el portamuestras ya con la muestra colocada y la dirección en que se aplicará la fuerza utilizada para la evaluación.

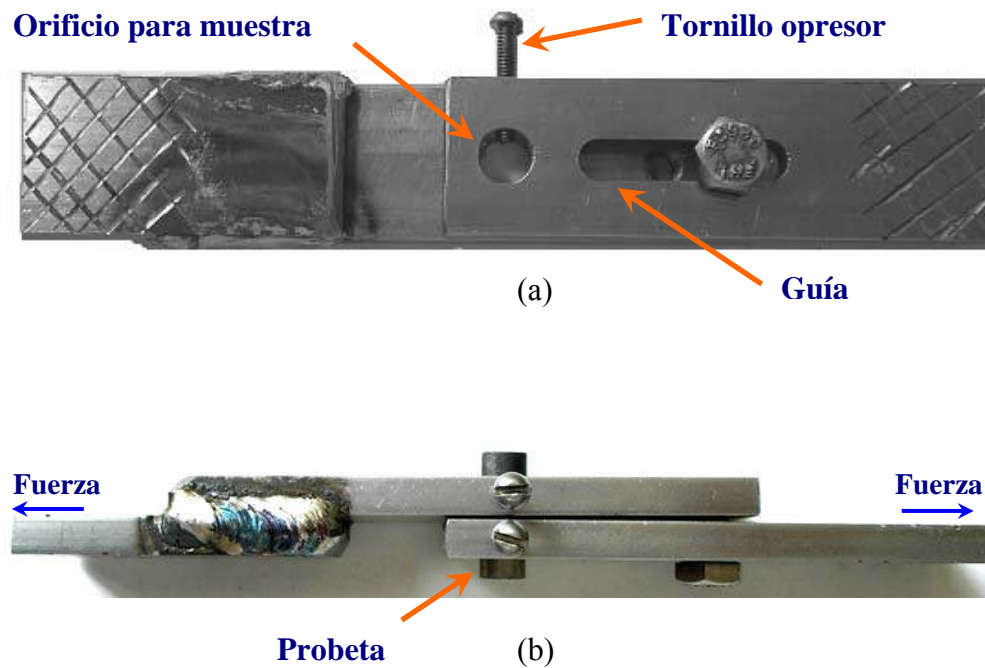


Figura 3.10. Montaje de la probeta para su evaluación mecánica.

Los ensayos mecánicos para todas las probetas, fueron llevadas a cabo mediante la aplicación de una carga axial sobre la muestra a una velocidad de 0.5 mm/min hasta lograr la fractura de la probeta. Dicha carga aplicada es activada mediante una computadora conectada al equipo Instron (figura 3.11), donde al mismo tiempo, registra los resultados obtenidos de cada una de las muestras con las especificaciones correspondientes, estos resultados serán analizados para

determinar la resistencia de las uniones y el comportamiento de estas según la variación en el proceso.

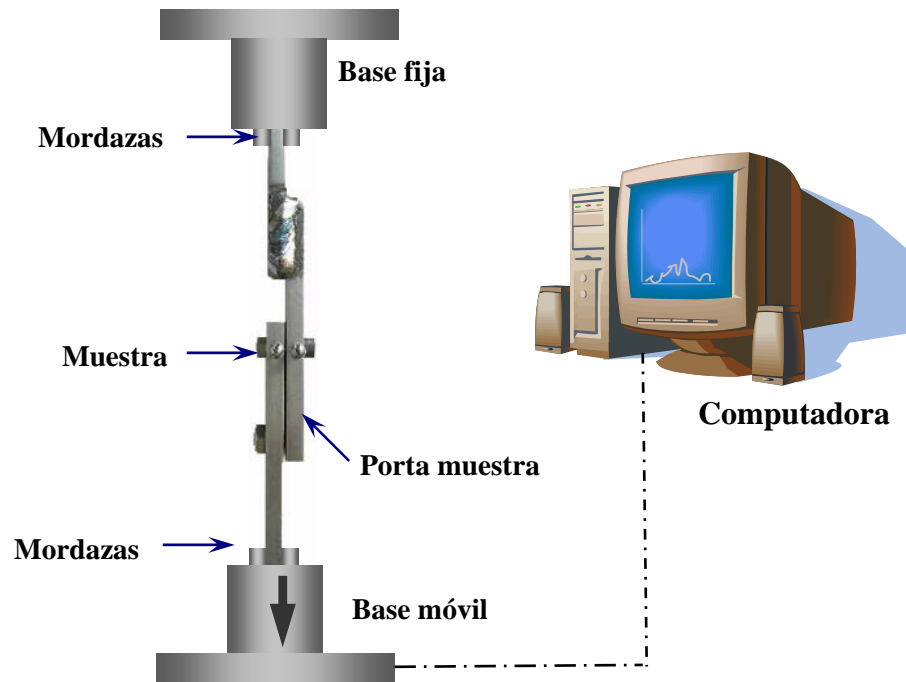


Figura 3.11. Esquema representativo de la prueba por corte.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como parte de los resultados obtenidos se presentan un análisis termodinámico del nitruro de silicio, la caracterización del nitruro de silicio, el acero inoxidable y la aleación utilizada como elemento de unión; así como también los resultados obtenidos durante las pruebas de unión, la caracterización interfacial de la zona de unión y la evaluación mecánica de las muestras unidas.

### 4.1 Análisis termodinámico.

Al analizar el comportamiento de los materiales a utilizar en el proceso experimental y determinar las diferentes reacciones que pudieran llevarse a cabo, se analizó la estabilidad del nitruro de silicio a la temperatura de unión, esto se realizó mediante un análisis termodinámico usando el programa FACT (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics), utilizando como datos de entrada el nitruro de silicio y los elementos que forman el acero inoxidable y la aleación utilizada como elemento de unión y así como la temperatura a la que se llevará a cabo el proceso, ya que aun cuando la temperatura de descomposición del cerámico es de 1900°C, R. Polanco (2004) reporta que el nitruro de silicio en contacto con acero inoxidable a alta temperatura, descompone en silicio y nitrógeno de acuerdo a la siguiente reacción:



Esta reacción es termodinámicamente favorable a temperaturas de 636°C y a una presión parcial de 1 atm de  $\text{N}_2$ , pero si el nitrógeno se disuelve en el metal como una fase  $[\text{N}]_{\text{Fe}}$  la reacción comenzará a 1033°C. <sup>[42]</sup>

Las reacciones arrojadas por el programa FACT para este proceso (1000°C, en gas inerte Ag) son las siguientes:



Además de la formación de estos compuestos se espera también la formación de gases de zinc.

#### 4.2 Caracterización de los materiales de inicio.

Con la finalidad de conocer la estructura de los materiales de inicio y de verificar su composición, se llevó a cabo la caracterización de cada uno de éstos por diferentes métodos.

##### a) Nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).

Para realizar la caracterización del nitruro de silicio se fracturó una muestra de éste la cual se atacó posteriormente en ácido fluorhídrico (HF) con la intención de eliminar la fase formada por los aditivos durante el proceso de sinterizado el cual se encuentra recubriendo los granos de nitruro de silicio y manteniéndolos unidos. Después de haber atacado la muestra por un tiempo de 25 minutos, ésta fue limpiada con alcohol y secada con aire para posteriormente ser observada en un microscopio electrónico de barrido (JOEL SCANNING MICROSCOPE MODELO JSM-6400).

En la figura 4.1 las micrográficas muestran la distribución aleatoria de los granos de nitruro de silicio en forma de agujas hexagonales características de este cerámico.

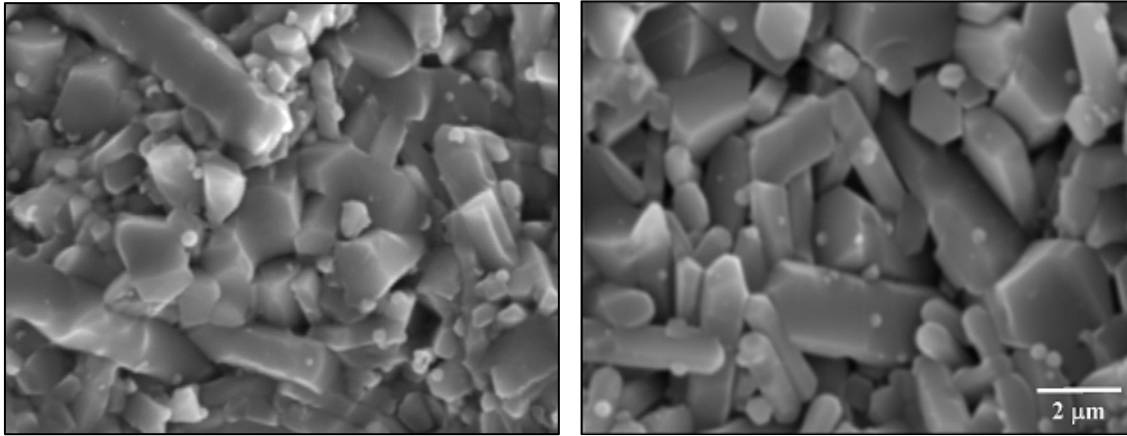


Figura 4.1. Micrográficas de una muestra de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  atacada con HF por 25 minutos.

Por otra parte, se caracterizó también la probeta mediante difracción de rayos-X, el espectro correspondiente se presenta en la figura 4.2.

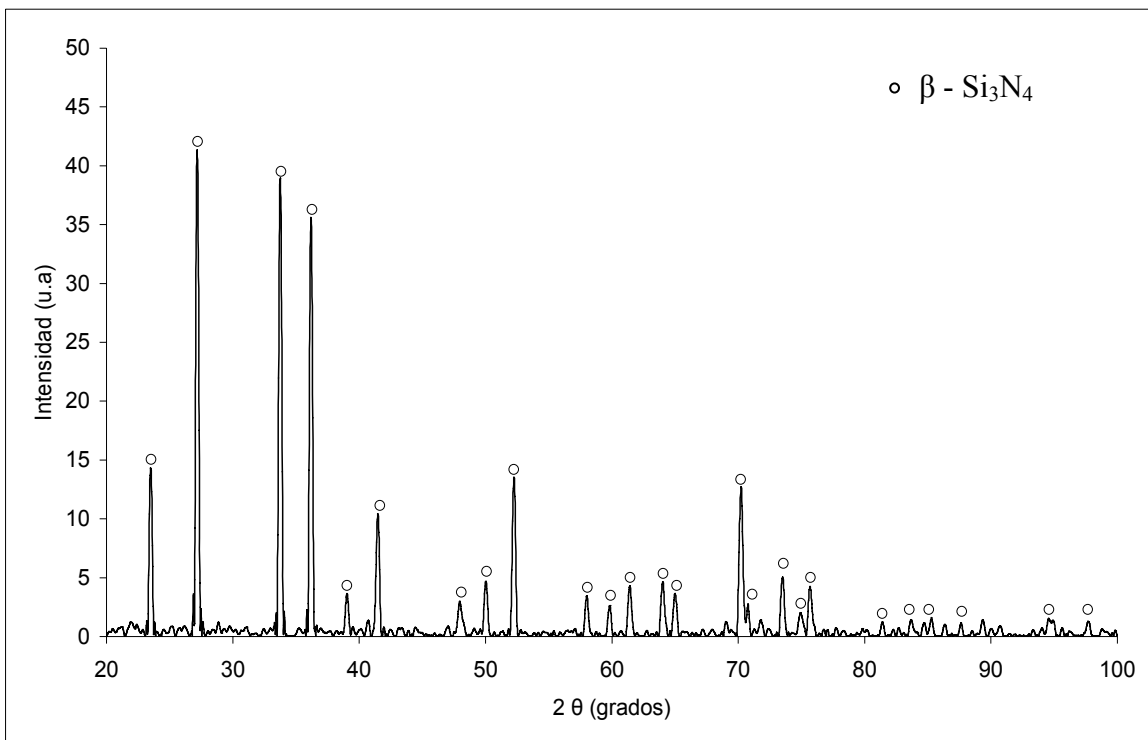


Figura 4.2 Patrón de difracción de una muestra 147-31N  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

El espectro del difractograma muestra los picos característicos correspondientes al cerámico nitruro silicio ( $\text{Si}_3\text{Ni}_4$ ), no encontrándose picos adicionales que pudieran intervenir en la etapa de enlace, o fases producto de los elementos de aditivos, como lo es la fase intergranular identificada como N-melilita reportada por J. Lemus (Agosto 2000)

#### **b) Acero inoxidable AISI 304**

Con la finalidad de revelar la estructura granular del acero empleado durante la experimentación se prepararon muestras de éste para poder ser observadas, las muestras se sometieron a una limpieza superficial con un disco abrasivo de diamante de  $45\ \mu\text{m}$ , seguido por lijas de carburo de silicio grado F400 ( $17.3\ \mu\text{m}$ ) y F600 ( $9.3\ \mu\text{m}$ ), para posteriormente ser pulidas con suspensiones de diamante de  $3\ \mu\text{m}$  y obtener un acabado “espejo”, posteriormente se atacaron con Nital durante 7 minutos lo que permite revelar la microestructura y observarla por microscopia óptica a 200X.

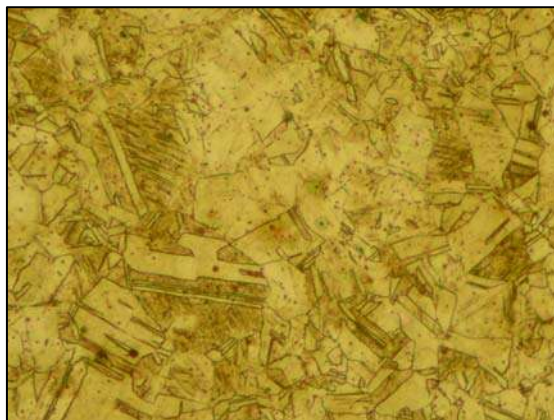


Figura 4.3 Micrográficas de una muestra de AISI 304 atacada con Nital por 7 minutos.

Además de observar la microestructura se realizó un análisis puntual (EPMA) para determinar el porcentaje en peso de los principales elementos que forman este material y que se ven involucrados en las reacciones de los compuestos que se espera sean formados, obteniendo el siguiente resultado:

**Composición del AISI 304: 1.02% Si, 18.39% Cr, 8.17% Ni, 70.92% Fe**

Lo cual coincide de forma aproximada con los datos que presenta el fabricante, que marca: 1.0% Si, 18 a 20% Cr, 8 a 10.5% Ni.

**c) Aleación 70Cu-30Zn**

La caracterización del elemento de unión se realizó mediante un análisis de área EPMA y difracción de rayos-X (RDX) con los cuales se confirmó que los elementos que la constituyen son muy próximos a los mencionados por el fabricante y en las cantidades especificadas. Tales resultados se muestran en las siguientes figuras.

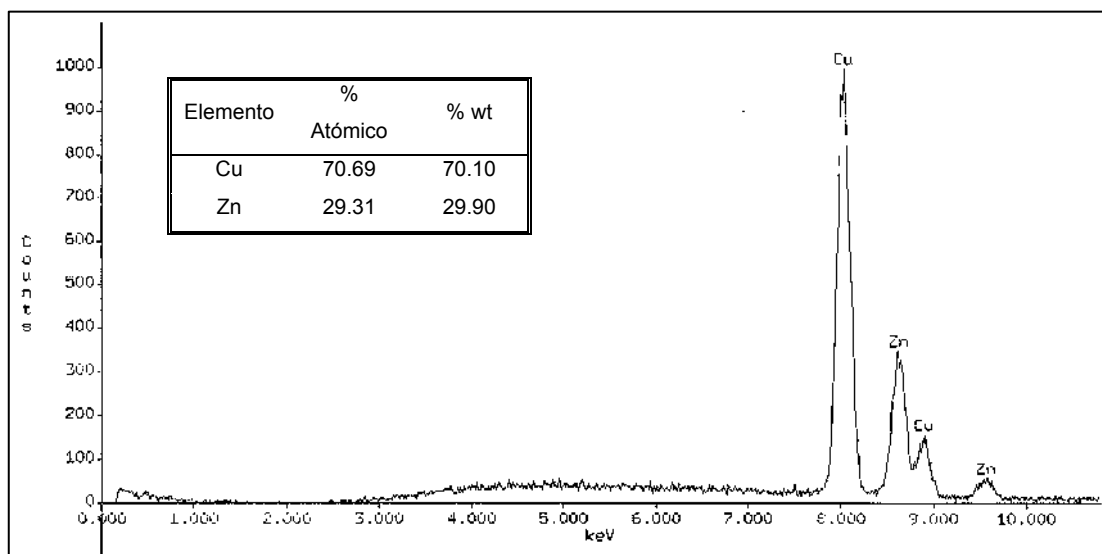


Figura 4.4 Análisis de área (EPMA) del elemento de unión (70Cu-30Zn).

### **4.3 Resultados de la unión**

Una vez caracterizados los materiales a utilizar para el desarrollo de la experimentación, se procedió a preparar las superficies de cada uno de ellos tal como se mencionó en el desarrollo experimental para posteriormente llevar a cabo las uniones en las diferentes condiciones.

Dado que la unión por el método brazing depende de la mojabilidad de los dos materiales a unir con respecto al elemento de unión y de la interacción de los materiales involucrados para formar una zona de reacción, así como del tiempo necesario para llevar a cabo la formación de esta zona de reacción, fue necesario efectuar la experimentación en dos etapas: la primera enfocada a determinar la temperatura mínima de unión y la segunda etapa para determinar el rango de tiempo en el que se puede lograr la unión manteniendo la temperatura encontrada en la primera etapa. Los experimentos de unión se realizaron en una atmósfera inerte empleando un gas de Ar, esto con el fin de bajar el potencial de oxígeno del ambiente.

#### **a) Primera etapa de unión**

Conociendo que uno de los objetivos del empleo del método brazing es llevar a cabo la unión de dos materiales a temperatura moderada ( $>450^{\circ}\text{C}$ ) mediante la fundición del elemento de unión pero sin llegar a la temperatura de fusión de los materiales a unir, se tomó como referencia la temperatura de fusión de la aleación 70Cu – 30Zn para iniciar la primera etapa de unión, esta temperatura es de  $950^{\circ}\text{C}$  aproximadamente y se puede observar en el diagrama de fases Cu – Zn (fig. 2.5). Otra de las condiciones que se busca cumplir en este proyecto es obtener tiempos de unión cortos (no mayores a 45 minutos) con referencia a los reportados en la literatura en la unión de estos dos materiales sin

el uso del elemento de unión (120 minutos) <sup>[42]</sup>, razón por la cual se realizaron corridas de 10, 20 y 30 minutos sin que se pudiera llevar a cabo la unión.

Posteriormente se incremento la temperatura a 980°C para realizar corridas a éstos mismos tiempos sin tener éxito en la unión, razón por la cual se toma la decisión de incrementar la temperatura a 1000°C realizando corridas en los mismos tiempos (10, 20 y 30 minutos) observándose la unión de los materiales en cada uno de los experimentos. La tabla 4.1 presenta un resumen de los resultados encontrados a las diferentes condiciones de unión tratadas. Cabe mencionar que no es factible realizar un diseño experimental debido a la poca información disponible en relación al proceso de unión de éstos materiales y el efecto de las variables de la unión para el sistema. Sin embargo se utiliza la información disponible en la literatura para obtener puntos de referencia.

**Tabla 4.1 Resultados de la primera etapa de unión**

<b>Temperatura de unión</b>	<b>Tiempo de unión</b>	<b>Unión de Muestra 1</b>	<b>Unión de Muestra 2</b>
<b>950°C</b>	<b>10 min</b>	X	X
	<b>20 min</b>	X	X
	<b>30 min</b>	X	X
<b>980°C</b>	<b>10 min</b>	X	X
	<b>20 min</b>	X	X
	<b>30 min</b>	X	X
<b>1000°C</b>	<b>10 min</b>	✓	✓
	<b>20 min</b>	✓	✓
	<b>30 min</b>	✓	✓

## b) Segunda etapa de unión

Una vez determinada la temperatura mínima a la cual es factible llevar a cabo la unión en un rango de tiempo, se tomó esta temperatura como constante quedando como variable para la segunda etapa de unión únicamente el tiempo, por lo cual, se procedió a realizar corridas a 1000°C a diferentes tiempos con el fin de determinar el rango de tiempo para el cual fuera factible unir nuestros materiales a ésta temperatura.

Los tiempos empleados fueron a partir de un minuto ya que es el mínimo tiempo al que operativamente es posible realizar la experimentación y el tiempo máximo empleado para las corridas fue de 45 minutos, ya que a este tiempo ya no se logró la unión de los materiales. La tabla 4.2 presenta los resultados de unión observados para los diferentes tiempos empleados para una temperatura de unión de 1000°C. Debe mencionarse que los experimentos de unión se realizaron por duplicado para analizar la reproducibilidad de la unión.

**Tabla 4.2 Resultados de la segunda etapa de unión**

<b>Temperatura de unión</b>	<b>Tiempo de unión</b>	<b>Unión de Muestra 1</b>	<b>Unión de Muestra 2</b>
<b>1000°C</b>	1 min	X	X
	5 min	X	X
	<b>10 min</b>	✓	✓
	<b>15 min</b>	✓	✓
	<b>20 min</b>	✓	✓
	<b>25 min</b>	✓	✓
	<b>30 min</b>	✓	✓
	<b>35 min</b>	✓	✓
	40 min	X	X
	45 min	X	X

### **4.3.1 Caracterización de la unión**

#### **4.3.1.1 Microscopía óptica**

Una vez efectuada la unión se procedió a realizar un corte transversal a las muestras con el fin de llevar a cabo la caracterización de la zona interfacial y poder determinar el mecanismo de unión y realizar también pruebas de corrosión, en la zona de unión.

Inicialmente se realizaron micrografías a 1000x usando microscopía óptica, y así poder observar la distribución de la zona de unión a los diferentes tiempos, verificando la existencia de esta zona en la cual se pueden observar regiones con coloración típica de la aleación empleada como elemento de unión con una distribución no uniforme.

En las micrografías que se realizaron a las muestras unidas a 1000°C y un tiempo de cinco minutos mostrados en la figura 4.5 se pueden observar zonas en las que aparentemente no existen rastros del elemento de unión lo que puede explicarse como la posibilidad de que exista un corrimiento del mismo para concentrarse en zonas específicas o la completa descomposición de éste difundiendo hacia los materiales a unir (figura 4.5a). Se observan también regiones donde el elemento de unión está difundiendo hacia el acero ya que se aprecian unas pequeñas islas o manchas del mismo color que presenta el acero AISI 304 (zona clara) cercanas al cerámico desplazando al elemento de unión mismo que se observa en una distribución muy compacta, figura 4.5b y 4.5c respectivamente.

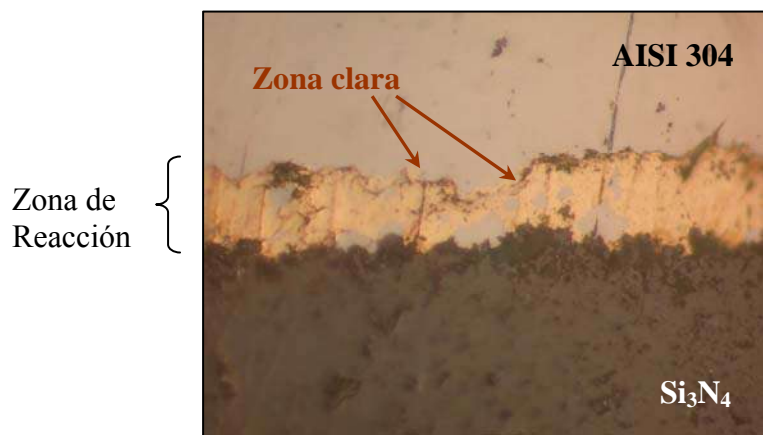
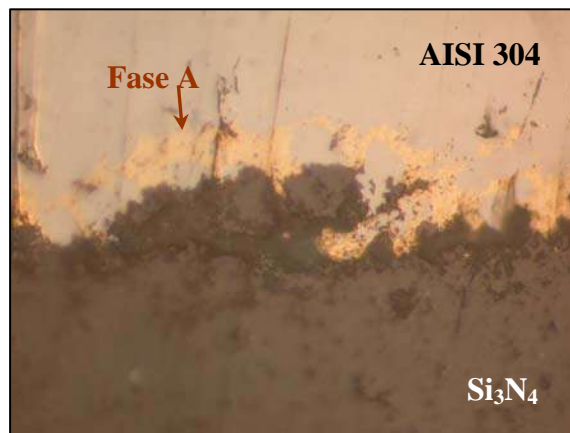
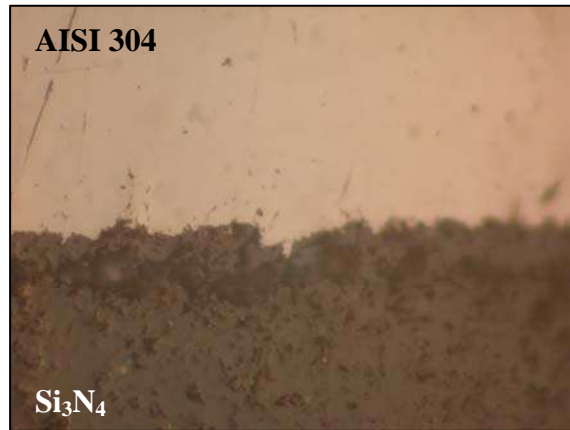
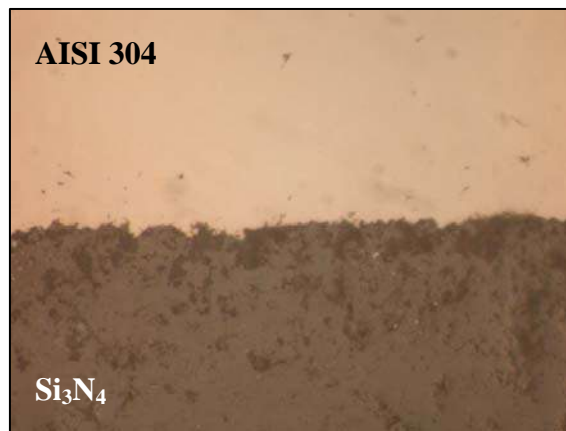
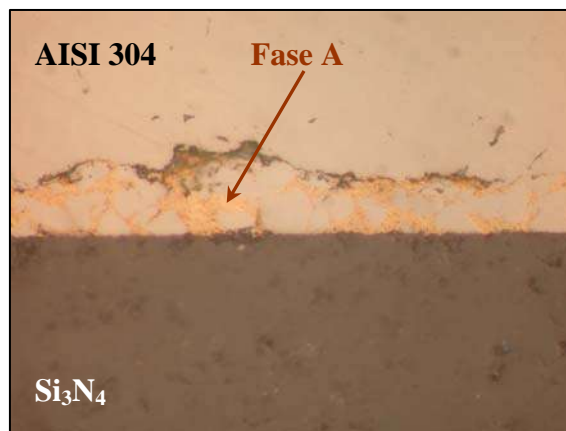


Figura 4.5 Micrografías ópticas de uniones realizadas a  $1000^\circ\text{C}$  por 5 min., 1000x.

En las micrografías tomadas a las muestras unidas a la temperatura de 1000°C por un tiempo de 10 minutos se observa también una región donde aparentemente no existe el elemento de unión, observándose únicamente la interacción entre el acero y el nitruro de silicio (figura 4.6a). En las regiones donde si se puede observar la coloración típica del elemento de unión se observa también el crecimiento de las islas que aparentemente son de AISI 304 generando que aún cuando el elemento de unión se observe con cierta continuidad, su distribución se vea menos compacta (figura 4.6b).



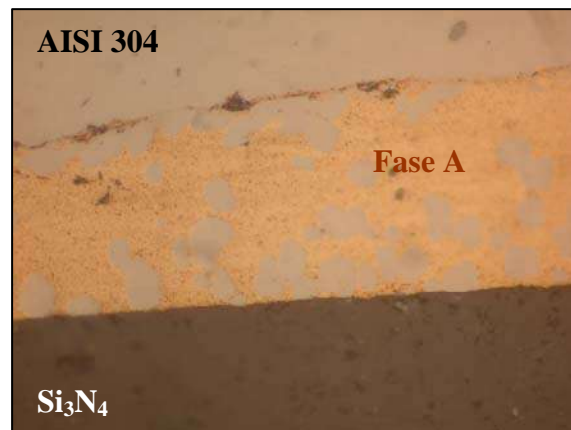
( a )



( b )

Figura 4.6 Micrografías ópticas de uniones realizadas a 1000°C por 10 min., 1000x.

En la figura 4.7a se puede observar un comportamiento de una muestra unida por un tiempo de 15 minutos muy similar al de la figura 4.6b, mas sin embargo en otra región de la misma muestra (figura 4.7b) se observa la fase A la cual se presume que es el elemento de unión, muy alejada del cerámico, lo cual nos indica que a medida que se incrementa el tiempo de unión, el elemento de unión o uno de sus componentes difunde hacia el AISI 304 dando la pauta para poder anticiparse a que efectivamente las islas formadas y mostradas en las uniones anteriores como una fase clara entre el acero y el cerámico, efectivamente podría ser el mismo acero.



( a )



( b )

Figura 4.7 Micrografías ópticas de uniones realizadas a 1000°C por 15 min., 1000x.

En las micrografías de la figura 4.8 se revela nuevamente que la fase A se expande más hacia el acero a medida que se incrementa el tiempo de unión mostrándose en algunas regiones ya no como una fase continua sino como islas dentro del otro material.

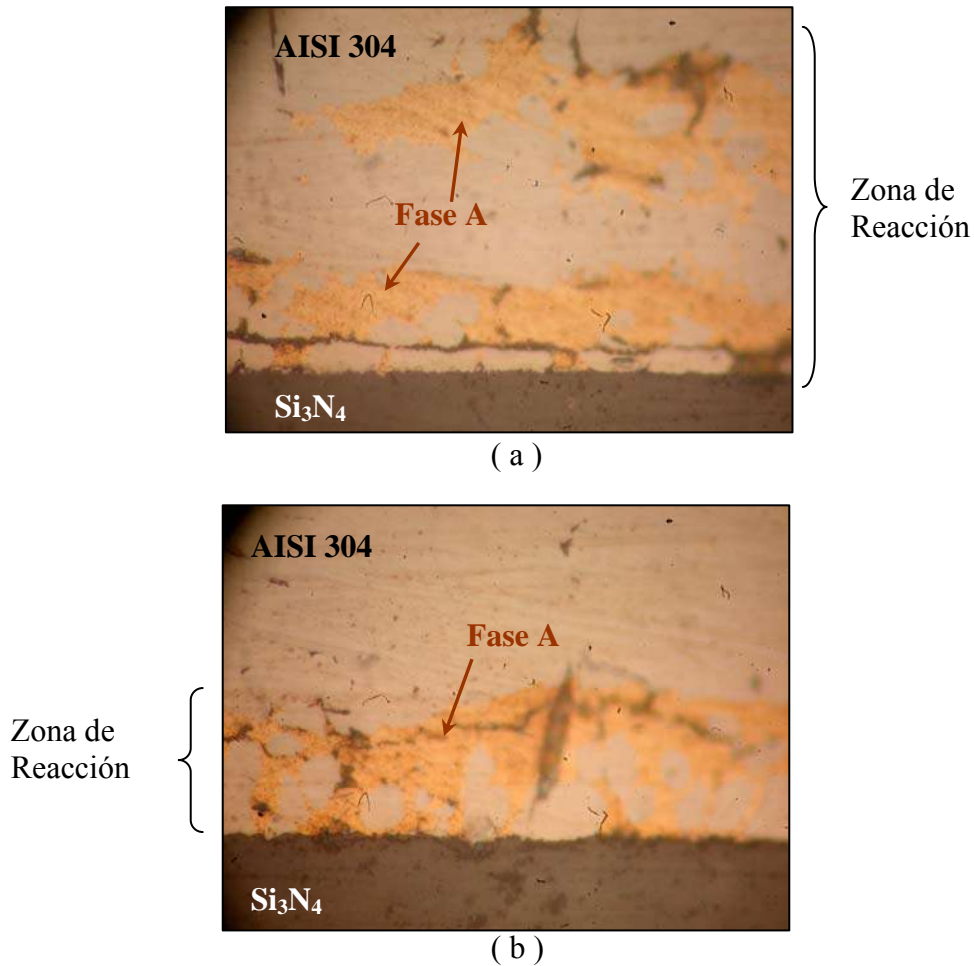


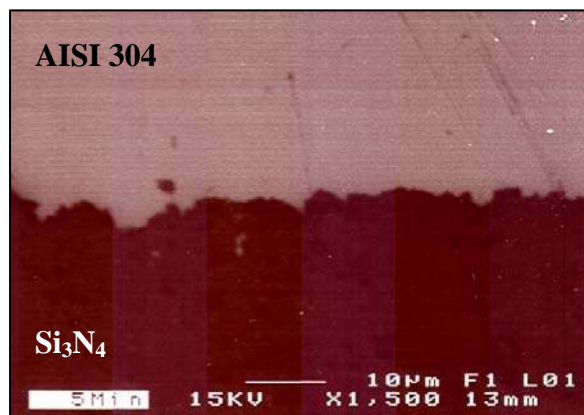
Figura 4.8 Micrografías ópticas de uniones realizadas a 1000°C por 30 min., 1000x.

En las micrografías que se tomaron a 1000x solo se observa una fase, llamada hasta el momento como Fase A ya que se desconoce la composición, el resto del material, aparentemente el acero inoxidable y el nitruro de silicio, con la finalidad de determinar si existe alguna otra fase que no haya sido observada por microscopía óptica, se procedió a tomar micrografías en un microscopio electrónico de barrido a diferentes aumentos, tanto para determinar la existencia de fases adicionales en la zona de reacción así como para identificar el límite de

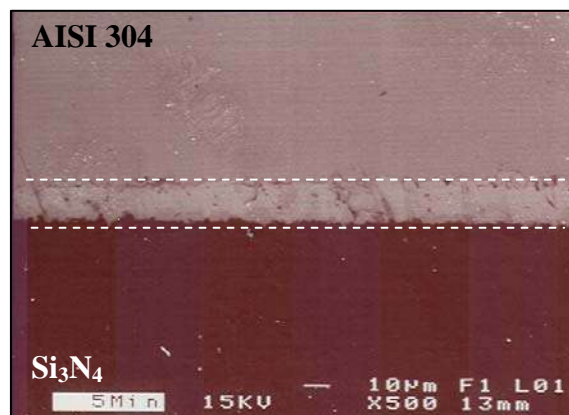
esta zona y su dimensión, ya que con el equipo anterior no fue posible obtener imágenes reveladoras a otros aumentos.

#### 4.3.1.2 Microscopía electrónica de barrido

Al observar las muestras por microscopía electrónica de barrido, es posible analizar detalles de la zona de reacción difíciles de observar por microscopía óptica. En las muestras unidas por tiempos de 5 minutos se verificó que efectivamente existen regiones donde no se puede observar la Fase A (figura 4.9a), solamente se observa la interacción entre el acero inoxidable y el nitruro de silicio, pero en la mayor parte de la zona de unión se observa una zona de reacción de un espesor uniforme mostrando solamente los dos materiales a unir, la fase A y las islas claras dentro de ésta (figura 4.9b).



(a)



(b)  
69

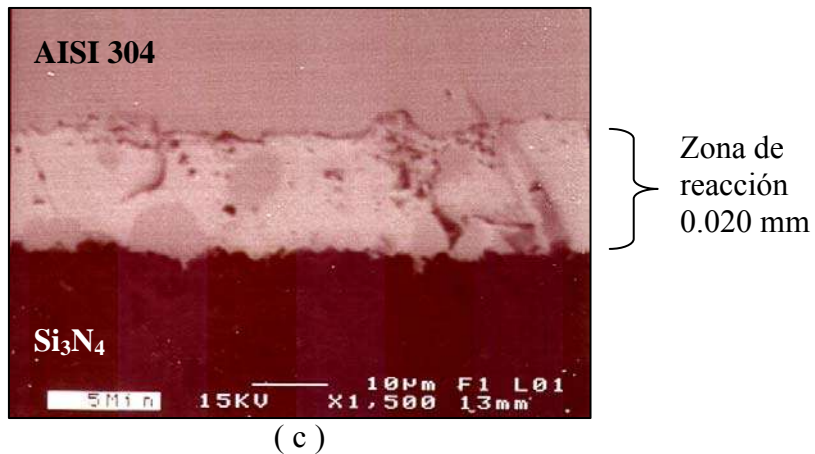
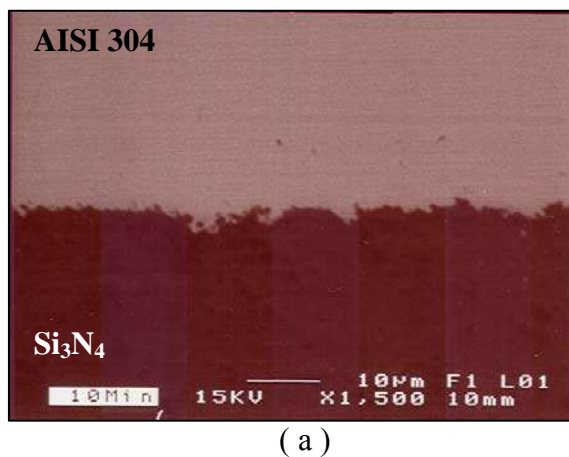
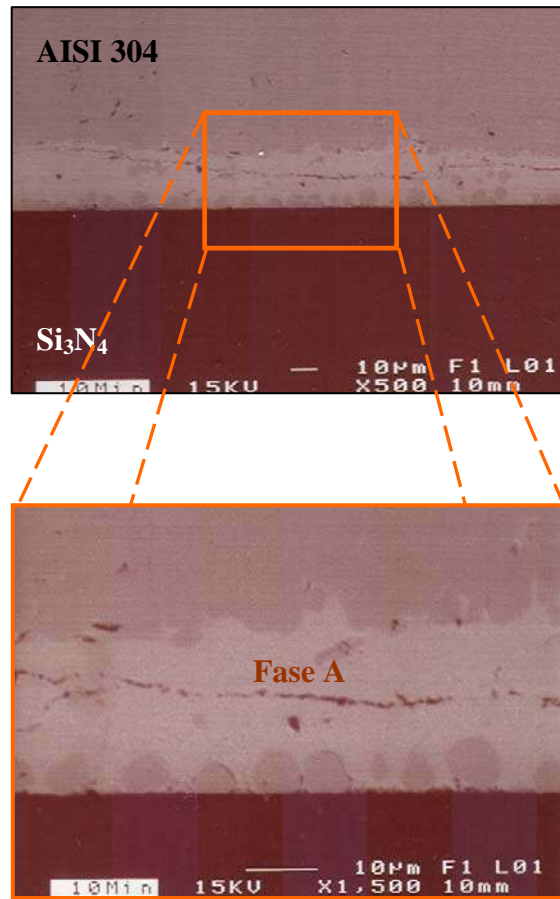


Figura 4.9 Micrografías a diferentes aumentos por microscopía electrónica de barrido a uniones realizadas a 1000°C por 5 min.

Al caracterizar las muestras unidas por tiempos de 10 minutos, se puede observar también una zona donde no aparece la fase A mostrándose únicamente la interacción entre los dos materiales base (figura 4.10a) razón por la cual se supone que el material empleado como elemento de unión tiende a concentrarse hacia el centro dejando libre los extremos de material y posiblemente debilitando con esto la resistencia de la unión. Se puede observar también el crecimiento de las islas mencionadas anteriormente en la zona próxima al cerámico lo cual indica que la Fase A, que se espera sea la aleación empleada como elemento de unión, este difundiendo hacia el metal (figura 4.10b)

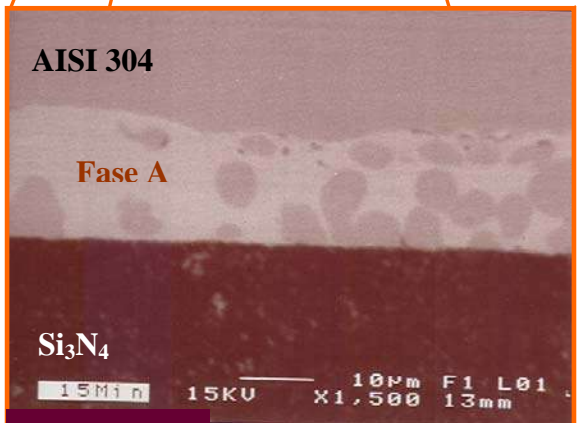
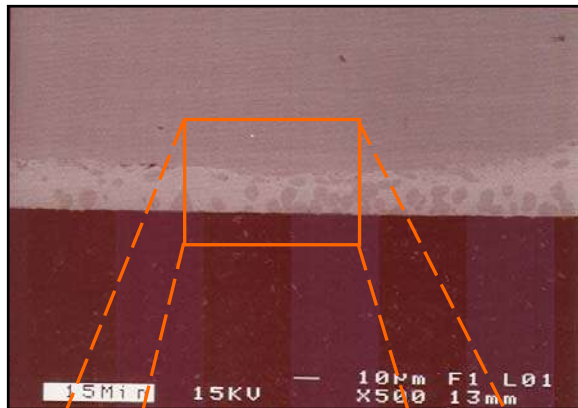




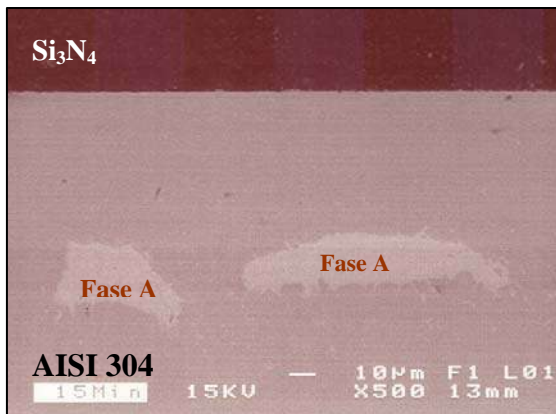
(b)

Figura 4.10 Micrografías a diferentes aumentos por microscopía electrónica de barrido a uniones realizadas a 1000°C por 10 min.

Con las micrografías tomadas a muestras unidas a 15 minutos se puede corroborar que efectivamente la fase A difunde hacia el metal a medida que aumenta el tiempo de unión ya que las islas que aparecen dentro de la Fase A incrementan su tamaño además de retirarse más de la línea de interacción entre el acero inoxidable y el nitruro de silicio disminuyendo aparentemente la cantidad de fase A (figura 4.11a). Se puede observar también una región donde la fase A ahora se encuentra en forma de islas a una distancia relativamente grande de la línea de interacción (figura 4.11b).



(a)



(b)

Figura 4.11 Micrografías a diferentes aumentos por microscopía electrónica de barrido a uniones realizadas a 1000°C por 15 min.

Buscando un cambio representativo se procedió a realizar micrografías a muestras unidas a 30 minutos en las cuales se observó que la fase A se encuentra solo en cantidades muy pequeñas mostrando una aparente zona de reacción más amplia que en la observada a tiempos menores, por lo cual se tomaron micrografías a 500x y 1000x para tratar de determinar el límite de la zona de reacción y observar también detalles dentro de ésta, con lo cual se determinó que a esta temperatura de unión, las muestras aparentemente presentan una fractura en los límites formados por la fase A. Estas fracturas presentes en este tipo de uniones pueden ser debido a que cada material tiene un coeficiente de expansión térmica diferente y en la micrografía se observa que la fractura se presenta a lo largo de la zona donde cambia la concentración de la fase A, pasando por los límites de los glóbulos formados dentro de ésta fase (figura 4.12a), también pueden promoverse fracturas debido a la formación de los compuestos de silicio mostrados en el análisis termodinámico. En la figura 4.12b se puede observar que no existe una concentración tan marcada de la fase A, a lo largo de la zona de reacción, lo que explica que en ésta no se observe fractura a pesar de ser el mismo tiempo de unión y los mismos materiales lo cual nos permite asegurar que si se logra una difusión uniforme del elemento de unión a lo largo de la zona de reacción, se logra la compensación de los diferentes coeficientes de expansión térmica disminuyendo con esto el riesgo de fractura en dicha zona. La existencia de esta fractura se verificará con las pruebas mecánicas al corte para estas muestras donde se espera por la existencia de la fractura, la resistencia baje de manera considerable.

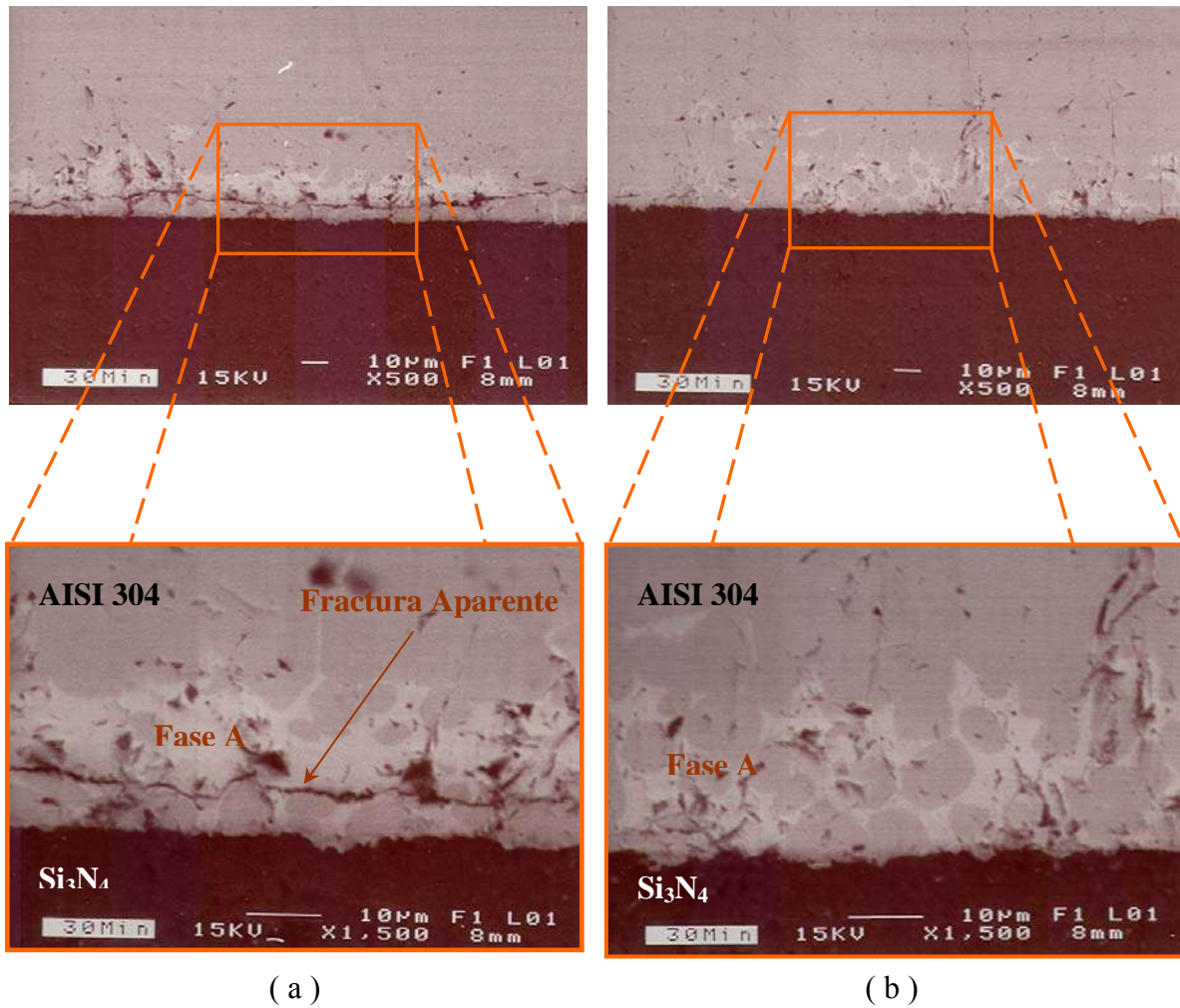


Figura 4.12 Micrografías a diferentes aumentos por microscopía electrónica de barrido a uniones realizadas a 1000°C por 30 min.

### 4.3.2 EPMA

Parte importante de la caracterización de la unión es determinar la composición de las diferentes fases mostradas en las micrografías para verificar si la llamada fase A efectivamente tiene la composición del elemento de unión y si las zonas que se encontraban dentro de ésta efectivamente corresponden al mismo acero inoxidable. Para esto, se procedió a realizar un análisis puntual con la ayuda del microscopio electrónico de barrido del Instituto Tecnológico de Morelia (JEOL SCANNING MICROSCOPE MODELO 5910 LV) en diferentes puntos, con lo cual se determinó que el contenido principal de esta fase A efectivamente son los dos elementos que forman al elemento de unión (aleación 70Cu – 30Zn) pero además se encontraron elementos tales como silicio, hierro, cromo y níquel principalmente. Estos últimos son materiales contenidos en el acero inoxidable AISI 304 y el alto porcentaje en el contenido de silicio que se encontró en éste análisis puede provenir de la descomposición del nitruro de silicio. Realizando una comparación entre la relación que existe entre la composición original de la aleación y los contenidos finales de cobre y zinc en la fase A se puede determinar que existe menos proporción de zinc en ésta última corroborando con esto la formación de gases de zinc durante el proceso de unión tal y como se determinó en el análisis termodinámico.

$$\frac{30Zn}{70Cu} = 0.4286 \qquad \frac{14.27Zn}{51.83Cu} = 0.2753$$

Es decir, para que la relación Cu – Zn se hubiese mantenido, el porcentaje de zinc tendría que ser de 22.21 en la fase A.

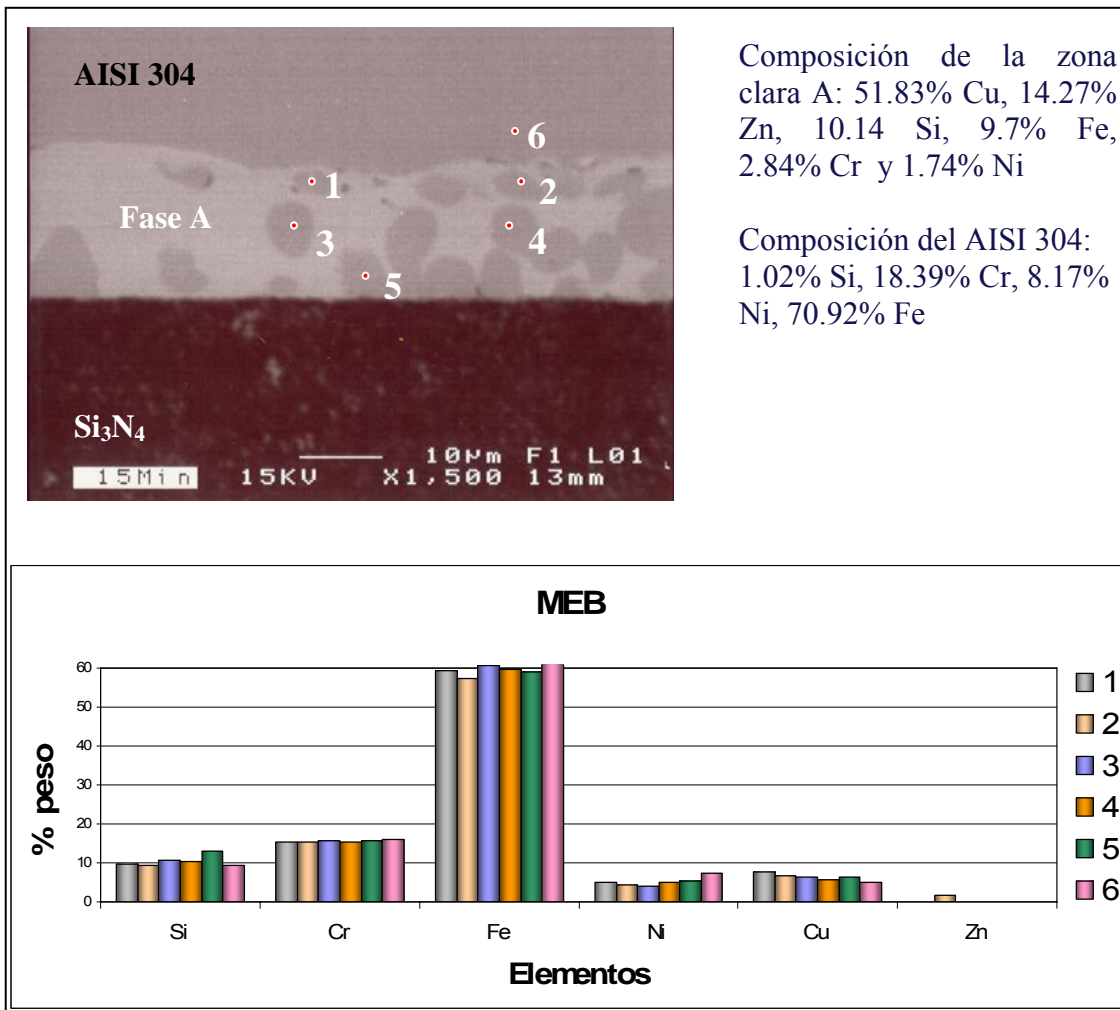


Figura 4.13 Análisis puntual de las diferentes zonas mostradas en la zona de reacción de la unión realizada a 1000°C por 15 min.

Mediante la comparación de cada uno de los puntos obtenidos en este análisis se determina que la composición de las pequeñas zonas en forma de glóbulos es la misma y muy similar a la del acero AISI 304 con la diferencia de que se encuentra un contenido bastante considerable de cobre mismo que proviene de la aleación utilizada como elemento de unión. Además, cabe hacer notar que en éstos puntos no se detecto la presencia de zinc el cual también forma parte del elemento de unión. Estas composiciones pueden observarse en la grafica de la figura 4.13.

Para determinar el comportamiento del nitruro de silicio en la zona de reacción así como de los principales elementos involucrados, se realizó un análisis lineal con el cual se puede observar la difusión del silicio hacia el metal ya que a mayor distancia el porcentaje de éste es menor, se observa también una difusión del hierro en dirección del nitruro de silicio así como de pequeñas cantidades de cromo, cobre y níquel, siendo el cromo el de mayor difusión después del hierro. En éste análisis se puede verificar también que el zinc no difunde hacia los demás materiales sino que solo permanece en la fase A, y es precisamente para corroborar esto que el análisis lineal se hizo por esta zona y no en donde no se observara la presencia de esta fase.

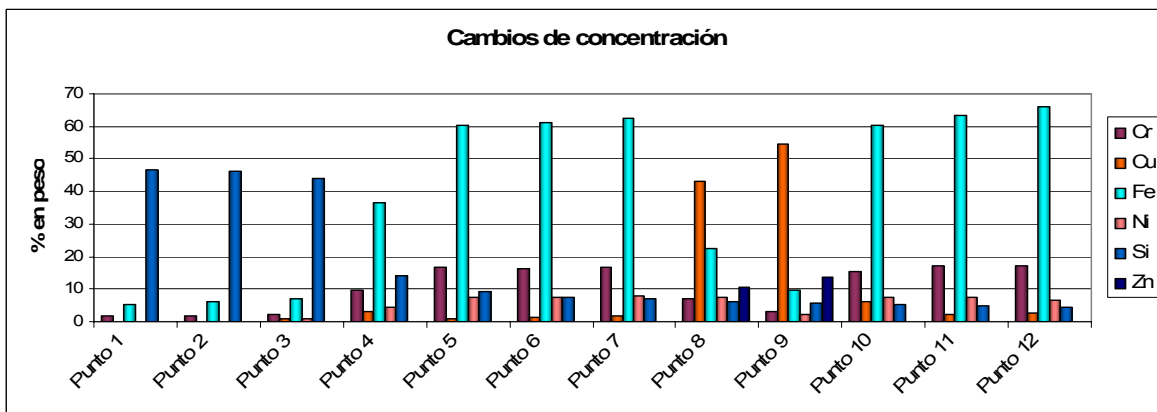
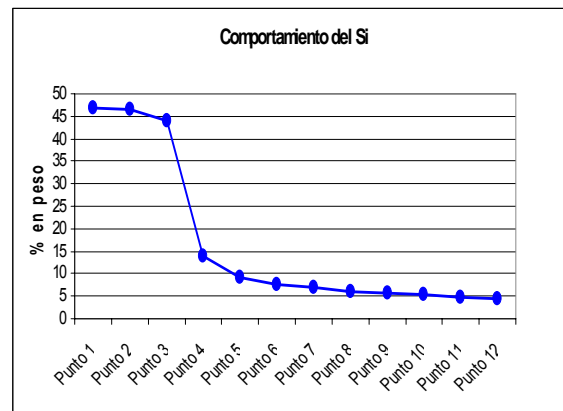
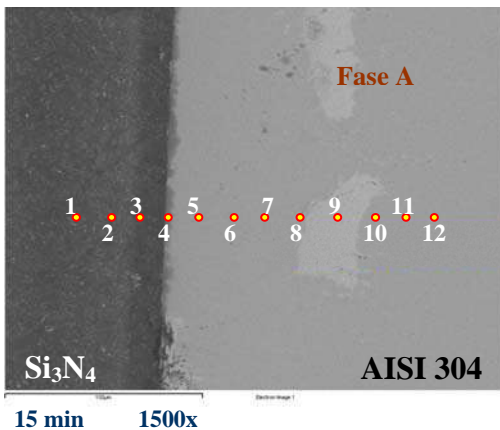


Figura 4.14 Análisis químico lineal a unión de 1000°C por 15min.

De igual forma se realizó un análisis en los puntos de la línea a una muestra unida a 1000°C por un tiempo de 30 minutos (figura 4.15) observando un comportamiento de los elementos similar al presentado para la muestra unida a 15 minutos, pero además, dada la concentración de hierro en el primer punto así como de la concentración de silicio en el último punto tomado para el análisis, se puede determinar que la zona de reacción o difusión tiene un espesor mayor a 0.050mm.

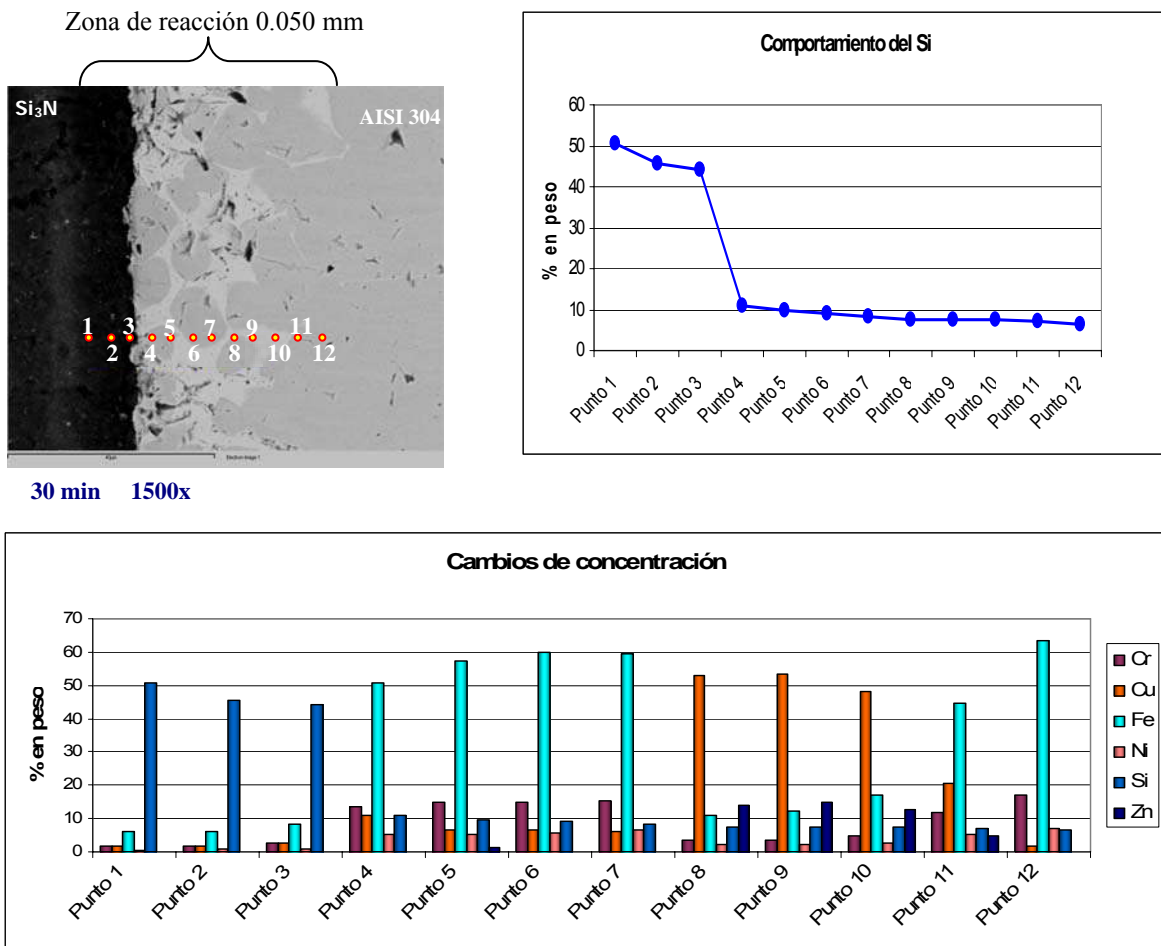
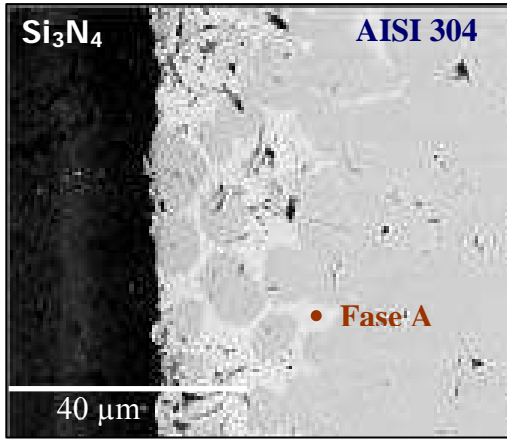


Figura 4.15 Análisis químico lineal a unión de 1000°C por 30min.

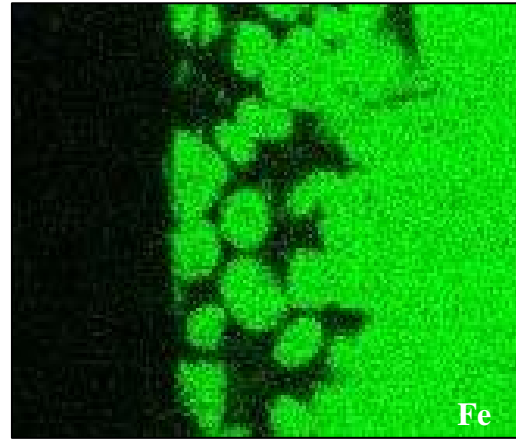
Un método cualitativo eficaz para la caracterización de este tipo de uniones es el mapeo de elementos el cual se realiza también en un microscopio electrónico de barrido. Esta técnica permite observar la difusión de cada uno de los materiales de forma gráfica ya que se asigna un color diferente a cada elemento permitiendo

con esto una imagen clara de su localización, para esto se seleccionó una muestra que pudiera dar imágenes claras de la distribución de los principales elementos involucrados, mismos que por la técnica de análisis lineal presentaron una difusión considerable.

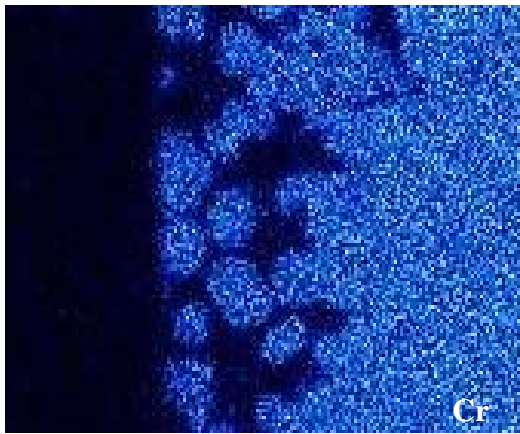
La figura 4.16a muestra la micrografía de la muestra a la cual se realizó el mapeo, las figuras 4.16b y 4.16c muestran en colores claros las distribuciones del hierro y el cromo respectivamente y se puede observar como éstos dos elementos se encuentran en mayor concentración en la parte del acero y en concentraciones pequeñas en la zona perteneciente a la fase A y al nitruro de silicio. Al realizar el mapeo para identificar la distribución del cobre se observa que éste se encuentra en mayor concentración dentro de la fase A pero que ha difundido en pequeñas cantidades hacia el acero y hacia el nitruro de silicio (figura 4.16d). Se corrobora también lo determinado por el análisis puntual identificando que efectivamente el zinc se encuentra solo en la fase A y que no difunde al acero como tampoco al nitruro de silicio (figura 4.16f). En el caso del mapeo correspondiente al silicio se observa un comportamiento diferente a los demás elementos ya que éste no muestra una difusión preferente hacia el acero o hacia la fase A, es decir, muestra una difusión uniforme y gradual a lo largo de la zona de reacción tal y como se puede observar en la figura 4.16e.



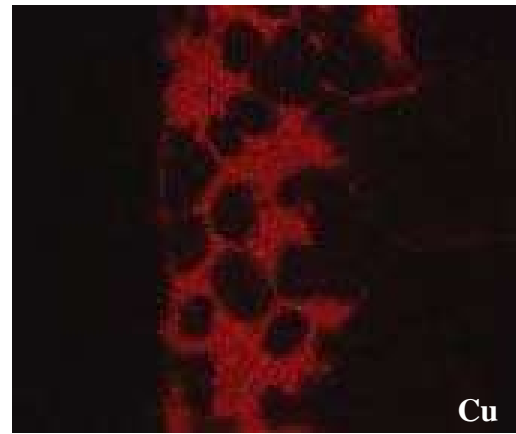
(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.16 Mapeo de muestras de  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn}/\text{AISI 304}$  unidas a  $1000^\circ\text{C}$  por 30 minutos.

#### 4.4 Pruebas de corrosión

Las pruebas de corrosión se efectuaron únicamente a las muestras en las cuales se logró la unión y se realizaron utilizando un potenciostato / galvanostato EG&G modelo Versastat, controlado por computadora, la celda electroquímica fue formada por tres electrodos: el de trabajo (muestra AISI 304–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia y un alambre de platino como contra-electrodo. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente en un recipiente de vidrio.

Con la finalidad de tener un comparativo entre el comportamiento de cada uno de los materiales, se realizaron pruebas de polarización las muestras unidas así como al acero inoxidable AISI 304 y a la aleación 70Cu – 30Zn de manera individual y en diferentes medios, agua destilada y en una solución 3.5% NaCl, arrojando los siguientes resultados:

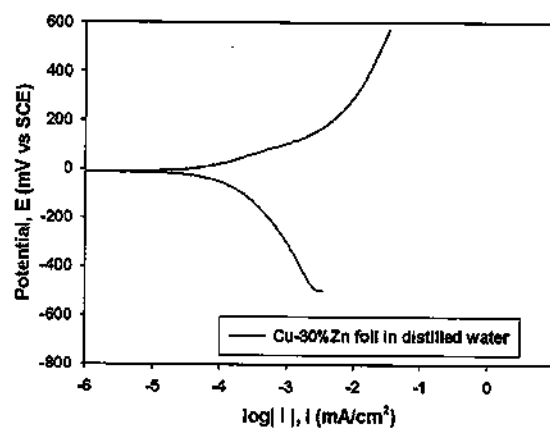
En las muestras unidas a 1000°C por tiempos de 10, 15 y 20 minutos después de las pruebas de polarización utilizando como electrolito la solución 3.5% NaCl, se observó que el elemento de unión (aleación Cu-Zn) se había disuelto quedando el acero y el nitruro de silicio completamente separados, no así en las muestras unidas a 25, 30 y 35 minutos. Esto es causado por que a tiempos menores de 25 minutos la zona de reacción es una cinta homogénea claramente marcada por una pobre difusión del elemento de unión hacia los materiales a unir (figuras 4.9, 4.10, 4.11), mientras que a tiempos mayores se observa una zona de difusión mucho más amplia con menor acumulación del elemento de unión y al presentarse durante la polarización una disolución selectiva, esta ataca solo en pequeñas zonas evitando así la separación de los materiales unidos. En agua destilada la polarización potenciodinámica no se indujo la separación de los dos materiales pero si presentó una disolución moderada del elemento de unión.

En solución 3.5% en peso de NaCl, está reportado que el acero inoxidable 304 sufre corrosión por hendiduras y por picaduras a potenciales entre 280 a 320

mV VS SCE (Electrodo Saturado de Calomel), para el caso de las muestras de AISI 304/Cu-Zn/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> analizadas en esta misma solución, la disolución del latón se dio preferentemente antes de que se alcanzaran los valores de potencial que se requieren para inducir la corrosión localizada del acero inoxidable.

A continuación en la figura 4.17 se muestran las diferentes curvas de polarización que representan el comportamiento electroquímico de las diferentes muestras:

a) En agua destilada



b) En solución 3.5% en peso de NaCl

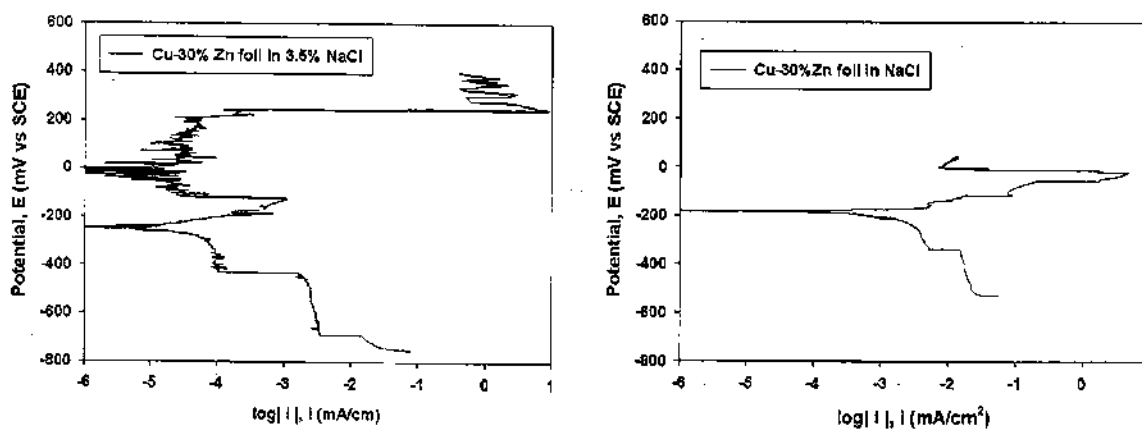


Figura 4.17 Curvas de polarización de la aleación 70Cu-30Zn en agua destilada y en solución 3.5% de NaCl

Las curvas de polarización realizadas al elemento de unión en agua destilada (fig. 4.17a) indican que este material tiene un claro comportamiento electroquímico controlado por activación tanto durante la polarización catódica como en la polarización anódica. No se observa tendencia a formar película pasiva en la rama anódica y presenta una densidad de corriente de corrosión alrededor de  $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . En la rama catódica de la curva de polarización no se observa control por transferencia de masa. Los ensayos de polarización potenciodinámica en agua destilada se realizaron para tener una referencia del comportamiento electroquímico del elemento de unión en un medio no agresivo.

En el caso de los ensayos de polarización potenciodinámica en solución salina (3.5% en peso NaCl) el comportamiento fue totalmente diferente al observado para el agua destilada. En la figura 4.17b la gráfica del lado izquierdo, la curva muestra una polarización muy grande tanto anódica como catódica que permite evaluar el comportamiento electroquímico del elemento de unión en un intervalo grande de potencial. La gráfica de lado derecho es el mismo sistema pero esta vez sometido a una polarización en un intervalo menor de potencial. Durante la polarización grande se observa que el potencial de corrosión  $E_{\text{corr}}$  de la cinta es mucho más activo en contacto con la solución 3.5% de NaCl (de 190 a 230 mV vs SCE) que en agua destilada (de 4 a 10 mV vs SCE).

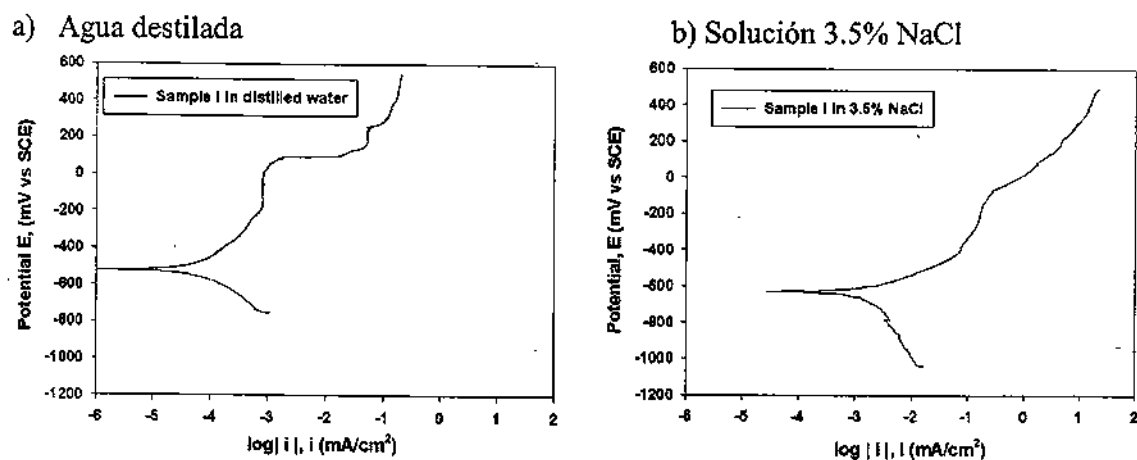
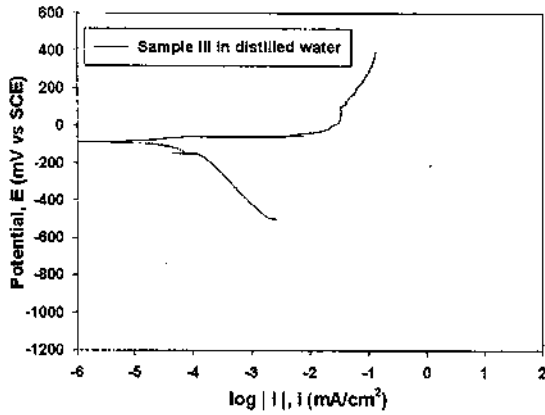


Figura 4.18 Curvas de polarización de muestras de  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn}/\text{AISI 304}$  unidas a  $1000^\circ\text{C}$  por 10 minutos en agua destilada y en solución 3.5% de NaCl

a) En agua destilada



b) En 3.5% NaCl

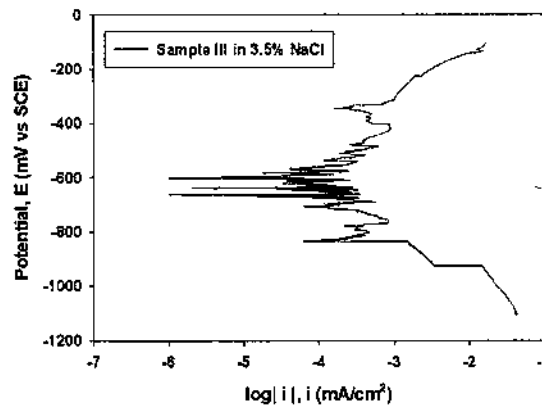
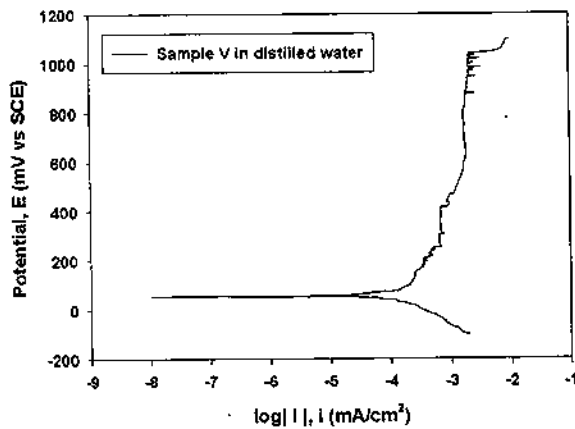


Figura 4.19 Curvas de polarización de muestras de  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn}/\text{AISI 304}$  unidas a  $1000^\circ\text{C}$  por 20 minutos en agua destilada y en solución 3.5% de NaCl

a) En agua destilada



b) En solución 3.5% NaCl

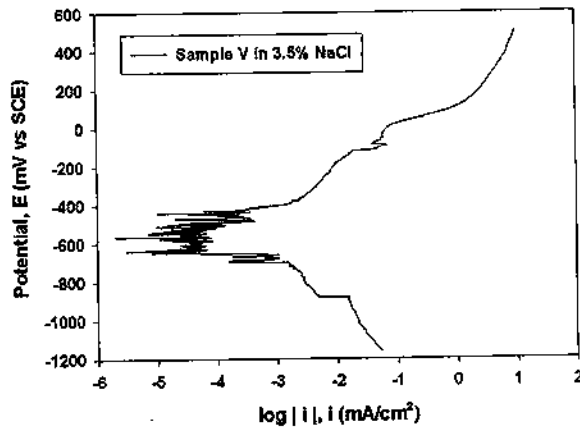
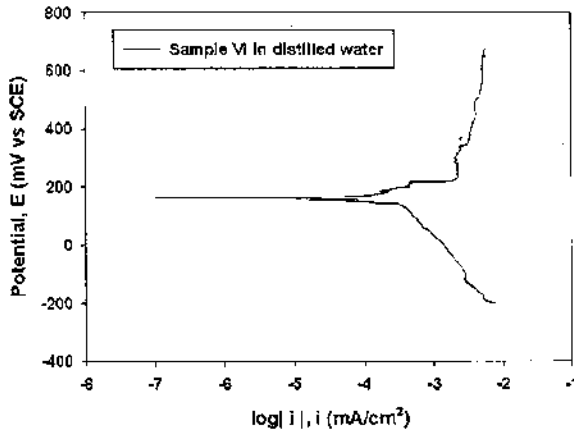
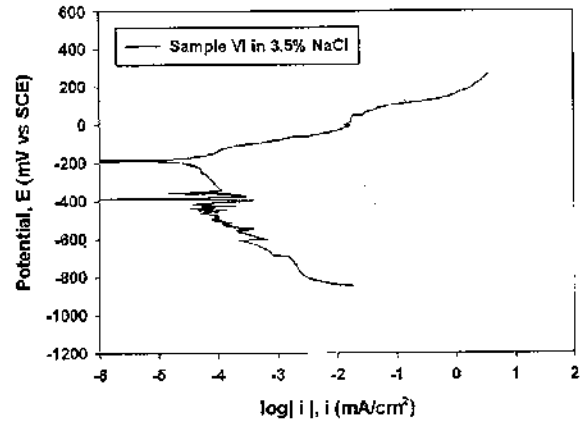


Figura 4.20 Curvas de polarización de muestras de  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn}/\text{AISI 304}$  unidas a  $1000^\circ\text{C}$  por 30 minutos en agua destilada y en solución 3.5% de NaCl

a) En agua destilada

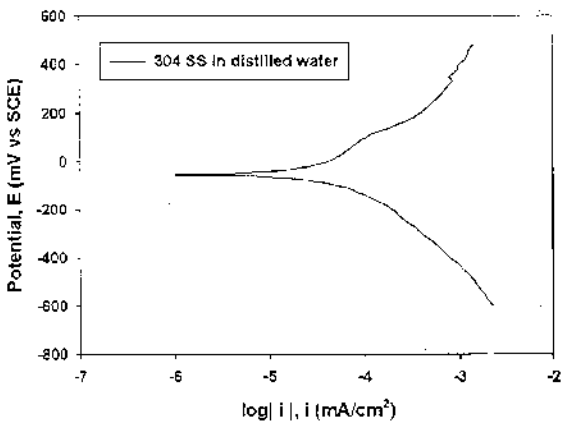


b) En solución 3.5% NaCl



1000°C por 35 minutos en agua destilada y en solución 3.5% de NaCl

a) En agua destilada



b) En solución 3.5% NaCl

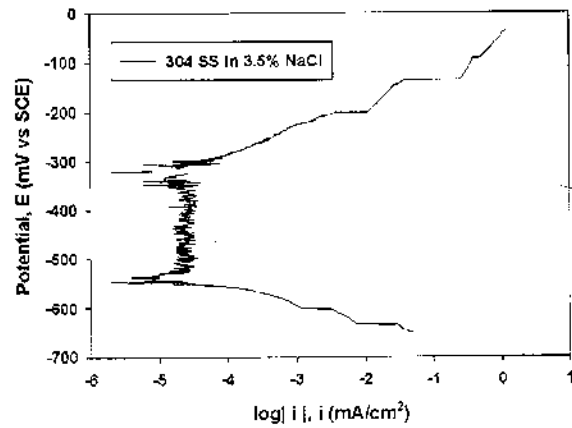


Figura 4.22 Curvas de polarización de muestra de AISI 304 después de tratamiento por 35 minutos a 1000°C en agua destilada y en solución 3.5% de NaCl

Como se puede observar en las curvas de polarización para las muestras unidas a 30 y 35 minutos respectivamente, el comportamiento no es el del acero inoxidable. Se observa inestabilidad en la reacción anódica de disolución a potenciales muy activos. Puede ser que la disolución del elemento de unión

induzca la disolución de ciertas partes del acero inoxidable afectadas por el tratamiento a 1000°C que éste recibe durante la unión.

La tabla 4.3 muestra un resumen de los resultados obtenidos durante las pruebas de corrosión.

**Tabla 4.3 Resultados de las pruebas de corrosión**

<b>Temperatura de unión</b>	<b>Tiempo de unión</b>	<b>Desunión después de la prueba</b>	<b>Corrosión del AISI 304</b>
<b>1000°C</b>	<b>10 min</b>	<b>SI</b>	<b>NO</b>
	<b>15 min</b>	<b>SI</b>	<b>NO</b>
	<b>20 min</b>	<b>SI</b>	<b>NO</b>
	<b>25 min</b>	<b>SI</b>	<b>NO</b>
	<b>30 min</b>	<b>NO</b>	<b>NO</b>
	<b>35 min</b>	<b>NO</b>	<b>NO</b>

Se puede entonces determinar que la unión de éstos materiales no produce un sistema resistente a la corrosión, en agua destilada se comporta de manera aceptable debido a que el elemento de unión es resistente a la corrosión en agua destilada bajo polarización, pero en la solución de cloruro de sodio se observa una corrosión severa en las muestras en que la difusión no ha sido lo suficiente como para que el elemento de unión no aparezca como cinta, siendo éste el primer afectado por una disolución selectiva del zinc inicialmente, seguida por la disolución del cobre y finalmente corrosión localizada por hendiduras y picaduras del acero AISI 304.

## 4.5 Evaluación mecánica

Las muestras empleadas para la evaluación mecánica de la unión  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn}/\text{AISI 304}$  fueron preparadas y unidas bajo el mismo proceso empleado para las muestras empleadas para la caracterización interfacial pero con una longitud diferente (10 mm), esto para que pudieran ser sujetas en el porta-muestras que a su vez se colocó en la maquina utilizada para tal efecto. La figura 4.23 muestra una imagen de este arreglo.



Figura 4.23. Muestra cilíndrica unida para prueba al corte.

La resistencia a la ruptura por corte fue calculada en muestras unidas a  $1000^\circ\text{C}$ , para tiempos de 5, 10, 15, 20, 25 y 30 minutos que fueron la temperatura y tiempos para los cuales se logró la unión. Para realizar la evaluación mecánica se utilizó una máquina de pruebas mecánicas Instron y el arreglo que se muestra en la figura 4.24.



Figura 4.24. Muestra sometida al corte en el equipo utilizado para la evaluación.

Los resultados obtenidos de la evaluación mecánica a las diferentes muestras se presentan en la tabla 4.4

**Tabla 4.4 Resultados de pruebas al corte de muestras unidas a 1000°C.**

Muestra	Tiempo de Unión (min)	Resistencia al Corte MPa
1	5	<b>5.78</b>
2	5	<b>6.66</b>
3	10	XXX
4	10	1.95
5	15	4.92
6	15	1.31
7	20	1.95
8	20	3.23
9	25	2.44
10	25	1.87
11	30	3.91
12	30	<b>5.37</b>

De esta tabla 4.4 se puede observar que las mayores resistencias se obtuvieron a tiempos de unión de 5 minutos seguidas por las muestras unidas a 30 minutos. En las micrografías tomadas por microscopía electrónica a las muestras unidas por tiempos de 5 minutos se observa una zona de reacción formada por una cinta homogénea del elemento de unión con una difusión pobre hacia los materiales a unir, dado que el elemento de unión se encuentra en forma compacta, esta cumpliendo con una de las funciones de éste que es absorber las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica del metal y el cerámico a unir, disminuyendo con esto los esfuerzos residuales, además, para tiempos cortos la formación de gases producto de la descomposición de los elementos involucrados es aún mínima comparada con la que se puede lograr a tiempos prolongados, por lo que la porosidad generada es también menor.

A diferencia de las muestras unidas a 5 minutos, las muestras unidas a 30 minutos muestran una mayor interacción entre cada uno de los materiales a unir involucrados razón por la cual se puede esperar esta resistencia relativamente alta. Al analizar las micrografías tomadas a estas muestras se encontró la formación de de grietas a lo largo de la zona de reacción razón mismas que se

atribuyen a la formación de gases y a la generación de esfuerzos residuales debidos a los diferentes coeficientes de expansión térmica, después de evaluar mecánicamente las muestras se puede concluir que estas fracturas efectivamente pueden ser generadas por los esfuerzos residuales, pero que aparecen durante el proceso de corte que se realiza para la caracterización interfacial, siendo estos mismos esfuerzos internos los que pueden promover una mayor resistencia en la unión.

Después de analizar de forma visual las muestras fracturadas se observa que la fractura de la unión se presentó del lado del cerámico lo cual es aceptable ya que éste es el material más frágil y apoyado en esto cabe aclarar que la estructura y calidad de éste material dependen únicamente del fabricante por lo cual es una variable que no se puede controlar dentro del proceso, pero que si afecta en la resistencia de la unión y que puede ser un factor importante para la variabilidad del mismo dando resultados que no presenten una tendencia, por lo tanto, para poder encontrar una tendencia en los resultados de la evaluación mecánica, se consideran los resultados más altos para cada uno de los tiempos para formar una gráfica que muestre su comportamiento. Esta gráfica se muestra en la figura 4.25

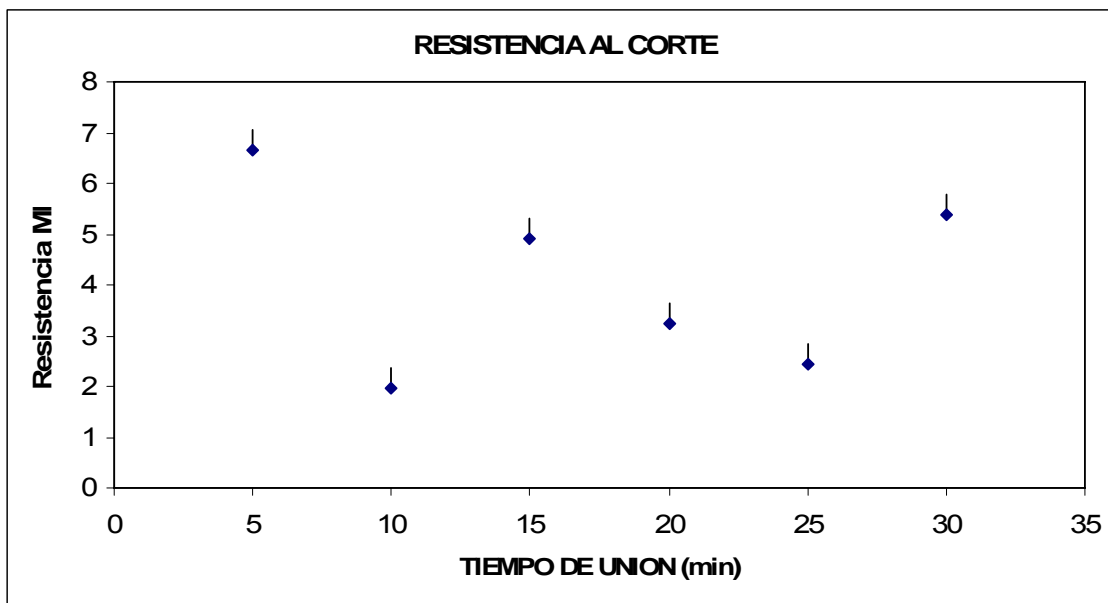


Figura 4.25 Gráfica de resultados de resistencia al corte

En la tabla 4.5 se muestran algunos de los resultados reportados en la literatura de sistemas que incluyen al nitruro de silicio como uno de los dos materiales a unir pero es importante mencionar que el sistema no es el mismo así como tampoco el elemento de unión y las condiciones del proceso, por lo que los datos se toman solo como referencia para poder tener un comparativo de los resultados obtenidos pero de ninguna manera se espera que fueran los mismos. Se presenta también en la última fila de la misma tabla los resultados máximos obtenidos en este proyecto, los cuales se presentaron para un tiempo de unión de 5 minutos y son comparables a los resultados presentados por Miranzo 2003 en los cuales presenta resistencias mínimas de 2.5 MPa.

Tabla 4.5 Resultados de resistencia al corte reportados en la literatura <sup>[48, 49, 50]</sup>.

<b>Materiales unidos</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tiempo (minutos)</b>	<b>Intercapa de unión</b>	<b>Atmósfera</b>	<b>Resistencia (MPa)</b>
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1150	30	Ni-Cr-B	Vacío	2.5-40
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /A.C	800-900	12	Ag-Cu	Vacío	30-95
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Inconel	790	7	Ag-Cu-Ti	Vacío	177
<b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/AISI 304</b>	<b>1000</b>	<b>5</b>	<b>Cu-Zn</b>	<b>Ag</b>	<b>5.78-6.66</b>

A.C = acero al carbon

Inconel = aleación (Ni-Cr-Fe, 600)

## 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones obtenidas durante la experimentación durante la unión del nitruro del silicio a un acero inoxidable, empleando en método “brazing” y utilizando como elemento de unión una aleación Cu – Zn ( $\text{Si}_3\text{N}_4/70\text{Cu}-30\text{Zn}/\text{AISI } 304$ ), teniendo como variables de proceso la temperatura y tiempo de unión, en una atmósfera de gas argón. Tales conclusiones son el resultado de la caracterización interfacial y evaluación mecánica a que fueron sometidas las muestras unidas.

Se presentan también algunas recomendaciones con el fin de dar seguimiento y fortalecer esta investigación.

De los resultados observados durante la caracterización interfacial se concluye lo siguiente:

- Es posible realizar la unión entre el nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) y el acero inoxidable AISI 304 utilizando como elemento de unión la aleación 70Cu-30Zn a una temperatura mínima de unión de  $1000^\circ\text{C}$  para tiempos de 10 a 35 minutos, en una atmósfera de argón.
- El mecanismo de unión envuelve la formación de una zona de reacción formada por diferentes componentes entremezclados en la cual se esperan compuestos principalmente formados por Si.
- La difusión del Si se da de forma homogénea y gradual en cada una de las fases.
- El Zn contenido en la aleación usada como elemento de unión no difunde hacia los materiales unidos, permanece en las zonas donde la concentración de Cu es elevada y un porcentaje de este se evapora.
- A tiempos de unión de 30 minutos en adelante, se observan porosidades y fracturas en la zona de reacción, esto posiblemente debido a la formación de gases y a las diferencias del coeficiente de expansión térmica de los materiales. Cabe aclarar que debido a los resultados generados por las

pruebas mecánicas mismos que presentan un valor relativamente alto para éstas muestras, se presume que las fracturas no se presentaron sino hasta el momento de realizar el corte transversal a la muestra para su caracterización.

- A tiempos de unión de 15 minutos y menores solo se observa difusión en dirección del cerámico de elementos metálicos tales como Fe y Cr, al incrementar el tiempo de unión a 30 minutos se observa también difusión del Cu y pequeñas cantidades de Ni.
- El mapeo o la distribución atómica de cada uno de los elementos constituyentes, muestran que el cobre se encuentra en mayor parte en la fase A, la cual es básicamente el elemento de unión, pero además difunde hacia el resto del metal de manera independiente. Este comportamiento es muy diferente para el zinc donde la parte que no se evapora, permanece únicamente en la fase A.
- En las muestras unidas a 1000°C por tiempos de 10, 15 y 20 minutos después de las pruebas de polarización utilizando como electrolito la solución 3.5% NaCl, se observó que el elemento de unión (aleación Cu-Zn) se disuelve quedando el acero y el nitruro de silicio completamente separados, no así en las muestras unidas a 25, 30 y 35 minutos.
- En agua destilada la polarización potenciodinámica no se indujo la separación de los dos materiales pero si presentó una disolución moderada del elemento de unión.
- En solución 3.5% en peso de NaCl, la disolución del latón (Cu-Zn) ocurrió preferentemente antes de que se alcanzaran los valores de potencial que se requieren para inducir la corrosión localizada del acero inoxidable.
- Se puede determinar que la unión de éstos materiales no produce un sistema resistente a la corrosión en la solución de cloruro de sodio ya que se observa una corrosión severa en las muestras donde la difusión no ha sido la suficiente para que el elemento de unión no aparezca como cinta, siendo éste el primer afectado por una disolución selectiva del zinc, seguida

por la disolución del cobre y finalmente corrosión localizada por hendiduras y picaduras del acero AISI 304.

Las pruebas de evaluación mecánica fueron llevadas a cabo en función de los parámetros experimentales de unión tales como temperatura y tiempo, observándose las siguientes conclusiones:

- Máximas resistencias de unión se obtuvieron en uniones producidas a 1000°C por 5 minutos de tiempo de unión, con valores de 5.78 y 6.66 MPa.
- Resistencias más bajas obtenidas son para uniones producidas a 1000°C por 15 y 25 minutos con valores de 1.31 y 1.87 MPa respectivamente.
- Para tiempos de 35 minutos en adelante la resistencia de unión es nula debido a las fracturas generadas por la formación de gases en la zona de reacción y por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica.
- Para tiempos menores a 5 minutos la resistencia de unión es nula debido a la pobre interacción entre los materiales involucrados en la unión.

Las recomendaciones que se hacen son las siguientes:

- Caracterizar la estructura granular del acero inoxidable empleado con la finalidad de conocer de que manera afecta a éste el tratamiento térmico que recibe durante el proceso de unión y poder relacionarlo con el comportamiento mecánico y químico de la misma.
- Aplicar algún tipo de pruebas no destructivas a las muestras (posiblemente ultrasonido) para verificar si las fracturas mostradas en la zona de reacción efectivamente aparecen durante la unión o en el momento de realizar el corte transversal.
- Realizar pruebas mecánicas de flexión a 3 o 4 puntos con la finalidad de comparar los resultados con los obtenidos con las pruebas a corte.
- Debido a que la corrosión ataca principalmente al elemento de unión empleado, se sugiere realizar la unión del nitruro de silicio con el acero

inoxidable sin emplear el elemento de unión utilizado para este caso, tratando de promover una difusión sólida entre ambos materiales.

## 6. REFERENCIAS

1. M. M. Schwartz, *Ceramic Joining*, American Society for Metals International, Materials Park, USA, 1990.
2. <http://www.bccresearch.com/advmat/GB208.html>
3. J. L. Ruiz, *Diffusion Bonding of Silicon Nitride to Titanium*, Tesis doctoral, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Mc-Gill University, Montreal Canada, August, 2000.
4. F. G. Díaz, *Caracterización Mecánica de Materiales Cerámicos Avanzados a Altas Velocidades de Deformación*, Tesis doctoral, Departamento de Motopropulsión y Fluidodinámica, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Aeronáuticos, Universidad Politécnica de Madrid, 1999.  
<http://www.mater.upm.es/fgalvez/pdf/Tesis-Fgalvez.pdf>
5. <http://www.sriconsulting.com/SCUP/Public/Reports/ADVAN000/?Abstract.html>
6. J. A. Fernie, A. J. Sturgeon, *Joining ceramic materials*, Bonding & Joining, Metals and Materials, Abril 1992, p. 212-217.
7. B. H. Amstead, Ph. F. Ostwald, M. L. Begeman, *Procesos de Manufactura Versión SI*, 10ª edición, Continental, S. A. de C. V., México, 1995.
8. E. P. DeGarmo, J. T. Black, R. A. Kohser, *Materiales y Procesos de Fabricación*, 2ª Edición, Reverte S. A., España, 1994.
9. M. P. Grover, *Fundamentos de Manufactura Moderna*, Prentice-Hall Hispanoamericana, S. A., México, 1997.
10. L. H. Van Vlack, *Tecnología de Materiales*, Alfaomega, S. A. de C. V., México, 1996.
11. S. H. Avner, *Introducción a la Metalurgia Física*, 2ª Edición, Mc Graw-Hill, México, D. F., 1990.
12. W. J. Ellis, *Ingeniería de Materiales*, 2ª Edición, Representaciones y Servicios de Ingeniería, S. A., México, 1974.

13. O. M. Akselsen, *Diffusion bonding of ceramics*, J. Mater. Sci., Vol 27, No. 3, 1992, p. 569-579.
14. A. E. Martinelli, A. M. Hadian, R. A. L. Drew, *A review on joining non-oxide ceramics to metals*, Journal of the Canadian Ceramic Society, Vol. 66, No. 4, Noviembre 1997, p. 276-283.
15. R. W. Messler, Jr., *Joining of Advanced Materials*, Butterworth-Heinemann, USA, 1993.
16. T. Uelzen, J. Müller, *Wettability enhancement by rough surfaces generated by thin film technology*, Thin Solid Films, No. 434, February 2003, p. 311-315.
17. M. W. Finnis, *The theory of metal-ceramic interfaces*, Journal of physics-Condensed Matter, Vol. 8, No 32, 1996, p. 5811-5836.
18. J. T. Klomp, *Ceramic-metal interactions*, Materials Research Society Symp. Proc., Vol. 40, Pittsburgh, USA, 1985, p. 381-391.
19. K. Suganuma, T. Okamoto, and M. Koizumi, *Effect of interlayers in ceramic-metal joints with thermal expansion mismatches*, Communications of the American Ceramic Society, Diciembre 1984, p. C-256-257.
20. K. Suganuma, T. Okamoto, and M. Koizumi, *Method for preventing thermal expansion mismatch effect in ceramic-metal joining*, Journal of Materials Science Letters Vol. 4, 1985, p. 648-650.
21. T. Tanaka, H. Homma, and H. Morimoto, *Joining of ceramics to metals*, Nippon Steel Technical Report, No. 37, Abril 1998, p. 31-38.
22. K. Suganuma, *Recent advances in joining technology of ceramics to Metals*, ISIJ International, Vol. 30, No. 12, 1990, p. 1046-1058.
23. K. Suganuma, T. Okamoto, and M. Koizumi, *Influence of shape and size on residual stress in ceramic/metal joining*, Journal of Materials Science, Vol. 22, 1987, p. 2702-2706.
24. Z. Cheng, M. S. Cao, Q. Z. Zhao and J. S. Zou, *Interfacial microstructure and strength of partial transient liquid-phase bonding of silicon nitride with Ti/Ni multi-interlayer*, Materials Science and Engineering, 2004, p. 394-401.

25. P. He, J. C. Feng and H. Zhou, *Microstructure and strength of brazed joints of Ti<sub>3</sub>Al-base alloy with different filler metals*, Materials Characterization, 2005, p. 338-346.
26. Z. Cheng, H. Lou, Z. Fei and Z. Li, *Partial transient liquid-phase bonding of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Ti/Cu/Ni multi-interlayers*, Journal Of Materials Science Letters, 1997, p. 2026-2028.
27. M. I. Osendi and P. Miranzo, *Joining of silicon nitride by interposing metal foils: Effects of temperature and bonding pressure*, Materials Science Forum, Vols. 426-432, 2003, p. 4075-4080.
28. C. W. Bale, A. D. Pelton and W. T. Thompson, *F\*A\*C\*T 3.0-User manual*, Ecole Polytechnique de Montreal / Royal Military College, Canada, January 1999.
29. W. R. Bowen, T. Doneva, N. Hilal and C. J. Wright, *Atomic Force Microscopy: Images and Interactions*, The Americas Microscopy and Analysis, No. 46, January 2001, p. 13-15.
30. C. S. Urbano, *Estructura Mediante Microscopia de Fuerza Atómica*, Sociedad Mexicana de Cristalografía, A.C., México D.F., Noviembre 2003.
31. Donald R. Askeland, *La Ciencia e ingeniería de los Materiales*, Grupo editorial iberoamérica, México, 1987.
32. R. M. do Nascimento ; A. E. Martinelli; A. J. A. Buschinelli, *Recent advances in metal – ceramic brazing*, Cerâmica v.49 n.312 São Paulo oct./dic. 2003.
33. M. Boretius, E. Lugscheider, W. Tillmann, "Fügen von Hochleistungskeramik: Verfahren-Auslegung-Prüfung-Anwendung". VDI- Verlag GmbH, Düsseldorf (1995) in German.
34. R. Lison, *Wege zum Stoffschluß über Schweiß- und Lötprozesse*. Fachbuchreihe Schweißtechnik, Band 131. Verlag für Schweißen und verwandte Verfahren DVS - Verlag GmbH, Düsseldorf (1998) in German.
35. L. Dorn, P. Dorner, K. Iversen, J. Kinzel, H. Pelster, E. Lugscheider, H. Schchinger, *Hartlöten: Grundlagen und Anwendungen*. Expert Verlag, Sindelfingen (1985) in German.

36. W. Tillmann, E. Lugscheider, R. Xu, J. E. Indacochea, J. Mater. Sci. 31 (1996) 445.
37. K. Suganuma, ISIJ Int. 30, 12 (1990) 1046.
38. A. E. Martinelli, *"Diffusion bonding of silicon carbide and silicon nitride to molybdenum"*. PhD Thesis, McGill University, Montreal, Canada (1996).
39. Ceradyne, Inc., *Advanced Technical Ceramics*, 3169 Red Hill Avenue • Costa Mesa, CA 92626, Website: www.ceradyne. Com
40. Soon – Bok Lee, H. Kobayashi y J. W. Huh (Tokyo Institute of technology, 2-12-2 Ohokayama, Japan).
41. Abdulrahman Abed, Alan Hendry (Materials and Metallurgy Grup, Department of Mechanical Engineering, University of Strathclyde, UK), Patthi bin Hussain (SIRIM, Shah Alam, Kuala Lumpur, Malaysia), Issam S. Jalham (Industrial Engineering Department, University of Jordan, Jordan), February 2001.
42. R. Polanco, A. De Pablos (Instituto de cerámica y vidrio, CSIC, Campus Cantoblanco, Madrid, España, Agosto 2004).
43. K. Suganuma, T. Okamoto (The institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Japan 1987)
44. Dileramando Travessa, Mauricio Ferrante y Pert den Ouden (Department of Materials Engineering, Federal University of Sao Carlos, Sao Carlos, SP, Brazil, October 2001)
45. J. Lemus and R. A. L. Drew, *"Difusión bonding of silicon nitride to titanium"*, Department of mining and metallurgical engineering, McGill University, Montreal, Canada, 30 June 2000.
46. A. M. Hadian, *Joining of Silicon Nitride-to-Silicon Nitride and to Molybdenum*, Tesis doctoral, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Mc-Gill University, Montreal Canada, August, 1993.
47. J. Lemus Ruiz, *"Diffusion bonding of silicon nitride to titanium"*. PhD Thesis, McGill University, Montreal, Canada (August 2000).

48. Yao-Wen Wang, Pen-Sheng Zhao and Yong-Qing Zhang, "Joining Ceramics To Metal by Abnormal Glow Discharge Plasma", Journal of the Society of Japan, 2005.
49. Woo-Chun Lee, "*Strenght of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ni-Cr-Fe Alloy Joints with Tes Method: Shear, Tension, Three-point and Four-point*", Journal Material Science, 1997.
50. Osendi M. Miranzo P., "*Joining of Silicon Nitride by Interposing Metal Fiol; Efect of Temperature and Bonding Pressure*", Material Science Forum, 2003.