



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

**PROGRAMA DE MAESTRÍA
EN METALURGIA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES**

**SINTERIZACIÓN DE ALÚMINA, PRODUCCIÓN Y
CARACTERIZACIÓN DE ENSAMBLES DISIMILES
ALÚMINA/TITANIO POR DIFUSIÓN EN FASE LÍQUIDA**

Tesis que para obtener el Grado de Maestro en Metalurgia y Ciencias de los
Materiales presenta:

Ing. Quetzalmaflor Miranda Hernández

Director de Tesis:
Dr. José Lemus Ruiz

Morelia, Michoacán, octubre de 2019.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	iv
DEDICATORIA	v
ÍNDICE DE TABLAS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
NOMENCLATURA	xi
RESUMEN	xii
ABSTRACT	xiii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
Objetivo General.....	3
Objetivos específicos.....	3
Justificación.....	4
Hipótesis.....	4
Metas científicas	5
CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 Cerámico Al ₂ O ₃	6
2.1.1 Al ₂ O ₃ : Estructura cristalina y propiedades.....	6
2.1.2 Sinterización en fase sólida	9
2.1.2 Porosidades en materiales sinterizados	11
2.2 Titanio	13
2.2.1 Ti: Estructura cristalina y propiedades	14
2.2.2 Ti: Aleaciones.....	15
2.3 Métodos de unión cerámico/metal	17
2.4 Unión en fase líquida: Brazing	19
2.4.1 Conceptos básicos: Tensión superficial	20
2.4.2 Conceptos básicos: Mojabilidad y ángulo de contacto	21

2.4.3 Soldadura fuerte (brazing).....	24
2.5 Evaluación mecánica de la interfase	25
2.6 Revisión del estado del arte: Interacción entre Al_2O_3 , Ti y Cu.	27
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	34
3.1 Materiales de inicio	34
3.1.1 Caracterización y fabricación de compactos cerámicos Al_2O_3	35
3.1.2 Caracterización de Titanio y aleación metálica de aporte $Ti_{60}Cu_{40}$	38
3.2 Preparación de los materiales para uniones cerámico/metal.	39
3.3 Proceso de unión sistema $Al_2O_3/Ti_{60}Cu_{40}/Ti$	40
3.4 Caracterización de la interfase de unión.....	42
3.4.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	43
3.4.2 Pruebas de dureza	43
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	45
4.1 Caracterización de materiales de inicio	45
4.1.1 Compactos de Al_2O_3	45
4.1.2 Titanio	52
4.1.3 Lámina $Ti_{60}Cu_{40}$	55
4.2 Resultados de unión	56
4.2.1 Uniones $Al_2O_3/Ti_{60}Cu_{40}/Ti$ con Al_2O_3 -CP	58
4.2.2 Uniones $Al_2O_3/Ti_{60}Cu_{40}/Ti$ con Al_2O_3 -SP.....	66
4.2.3 Uniones $Al_2O_3/Ti_{60}Cu_{40}/Ti$ con Al_2O_3 -CD.....	73
4.3 Resultados dureza $Al_2O_3/Ti_{60}Cu_{40}/Ti$	78
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	83
Recomendaciones para trabajo futuro.....	85
Referencias Bibliográficas	86
ANEXOS	92

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a todas esas personas que he encontrado en mi camino, esos momentos y experiencias compartidas han forjado mi propio ser y me han llevado a buscar mi propio destino, y aunque la mayoría ya no estén físicamente a mi lado, ya sea por la distancia o por que se han adelantado a los brazos de Dios, siempre estarán en mis pensamientos y en mi corazón.

Mis más sinceros agradecimientos al Dr. José Lemus Ruiz y al Dr. Leonel Ceja Cárdenas por acércame a este vasto mundo de la investigación, ese gran apoyo que me han dado para formarme como Ingeniero y ahora en Maestro en Ciencias no se puede describir solamente con palabras, han cambiado en gran medida la visión que tengo para el futuro.

A mis padres y hermanos que han estado conmigo apoyándome y cuidándome, al final he llegado a este punto en mi vida gracias a mi pequeña familia.

A mis amigos, mis hermanos de la vida, siempre rodeándome de alegría y momentos de diversión, sin ellos no podría con el estrés.

Al M.C.P.M. Ángel del Jesús León Gerónimo por estar a mi lado como compañero de trabajo y como pareja, he aprendido mucho gracias a su apoyo.

Y finalmente a todos los profesores y técnicos del IIMM que estuvieron ayudándome y enseñándome durante esta etapa del posgrado, gracias por compartir un poco de su gran experiencia, espero poder recompensarlo con este trabajo y compartir sus conocimientos con las demás personas.

DEDICATORIA

*Cada día es una bendición,
es un paso por avanzar,
una oportunidad para estar más cerca
de los sueños y metas.
Nunca hay que detenerse.*

Quetzalmaflor Miranda Hernández

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo 2. Revisión bibliográfica.

Tabla 2.1	Propiedades generales de Al_2O_3	8
Tabla 2.2	Propiedades generales del titanio de alta pureza.	15
Tabla 2.3	Tendencia del comportamiento mecánico de los tipos de aleaciones de titanio. ...	17

Capítulo 3. Metodología experimental.

Tabla 3.1	Materiales de inicio.	35
-----------	----------------------------	----

Capítulo 4. Resultados y discusión.

Tabla 4.1	Resultados densidad de compactos sinterizados de Al_2O_3	51
Tabla 4.2	Condiciones y resultados de unión para los ensambles $Al_2O_3/Ti_{60}Cu_{40}/Ti$ producidos por brazing.	57
Tabla 4.3	Análisis EMPA de zona $Ti_{60}Cu_{40}-Ti$ del sistema $Al_2O_3-CP/Ti_{60}Cu_{40}/Ti$ presentado en la figura 4.16.	59
Tabla 4.4	Análisis EMPA de interfase de unión del sistema $Al_2O_3-CP/Ti_{60}Cu_{40}/Ti$ presentado en la figura 4.19.	62
Tabla 4.5	Análisis EMPA de la zona Interfase-Ti del sistema $Al_2O_3-CP/Ti_{60}Cu_{40}/Ti$ presentado en la figura 4.22.	65
Tabla 4.1	Análisis EMPA de la zona Ti-Interfase del sistema $Al_2O_3-PS/Ti_{60}Cu_{40}/Ti$ presentado en la figura 4.27.	71
Tabla 4.7	Análisis EMPA de la zona eutéctica del sistema $Al_2O_3-PS/Ti_{60}Cu_{40}/Ti$ presentado en la figura 4.29.	73
Tabla 4.8	Análisis EMPA del sistema $Al_2O_3-PS/Ti_{60}Cu_{40}/Ti$ presentado en la figura 4.31.	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 1. Introducción.

- Figura 1.1. Trasmisor de corriente de un marcapasos del corazón, a) vista frontal, alimentador de cables, b) vista transversal, el relleno de oro mantiene la hermeticidad entre los materiales al alambre de platino. 2

Capítulo 2. Revisión bibliográfica.

- Figura 2.1 Estructura cristalina del óxido de aluminio. a) Estructura corindón α - Al_2O_3 , b) vista superior, y c) estructura octaédrica de α - Al_2O_3 7
- Figura 2.2 Transformación estructural de alúmina e hidróxidos de aluminio. 8
- Figura 2.3 Durante el sinterizado, las altas temperaturas permiten el transporte de material entre las partículas. 9
- Figura 2.4 Esquema de dos partículas durante el mecanismo de sinterización. 11
- Figura 2.5 Esquema de procesamiento de cerámicos porosos: a) sinterización parcial, y b) partículas de sacrificio. 13
- Figura 2.6 Estructura cristalina del titanio; a) fase α , estructura hexagonal, y b) fase β , estructura cubica centrada en el cuerpo. 14
- Figura 2.7 Esquema de la influencia de los elementos de aleación en los diagramas de fase de aleaciones de titanio. 16
- Figura 2.8 Problemas que se presentan durante las uniones cerámico/metal. 18
- Figura 2.9 Clasificación general de las uniones cerámico/metal. 18
- Figura 2.10 Interpretación microscópica de la energía interfacial. 20
- Figura 2.11 Ángulo de contacto de una gota sobre la superficie sólida. a) Mojado reactivo ($\theta < 90^\circ$), y b) mojado no reactivo o no mojado ($\theta > 90^\circ$). 22
- Figura 2.12 Comportamiento del mojado según las propiedades del material cerámico y metálico. 23
- Figura 2.13 Esquema de prueba de dureza Vickers. 26
- Figura 2.14 Imagen SEM del sistema Al_2O_3 -Ti/CuAg/ Al_2O_3 , T=850°C, t=15 min, Las flechas indican las capas de reacción interfacial formadas. 28
- Figura 2.15 Sección transversal Al_2O_3 /Cusil ABA/ Al_2O_3 unida a 815°C durante 2 minutos. ...30

Figura 2.16 Esquema del compuesto Al_2O_3/Cu , a) sinterización de infiltración sin presión, b) sinterización SPS. 31

Figura 2.17 Diagrama de equilibrio Ti-Cu. 33

Capítulo 3. Metodología experimental.

Figura 3.1 Diagrama de la metodología experimental. 34

Figura 3.2 Tipos de compactos cerámicos fabricados, a) Pieza completa de Al_2O_3 y b) Pieza con 1 mm de $Al_2O_3+5\%NH_4HCO_3$ 36

Figura 3.3 Rampa para eliminación de sales NH_4HCO_3 de compacto en verde. 36

Figura 3.4 Ciclo de sinterización de compactos Al_2O_3 37

Figura 3.5 Rampa para análisis de transformación alotrópica de titanio en el dilatómetro LINSEIS L75. 38

Figura 3.6 Arreglo para las uniones $Al_2O_3/Ti_{60}Cu_{40}/Ti$ variando el tipo de compacto cerámico, a) Al_2O_3 -CP compacto con cuerpo poroso, b) Al_2O_3 -SP compacto con porosidad superficial, c) Al_2O_3 -CD compacto con cuerpo completamente densificado. 40

Figura 3.7 Esquema cámara de horno. 41

Figura 3.8 Ciclo de calentamiento para el proceso de unión. 42

Capítulo 4. Resultados y discusión.

Figura 4.1 Distribución del tamaño de partícula de Al_2O_3 45

Figura 4.2 Polvos de Al_2O_3 a) 1000x de aumentos y b) 5000x de aumentos. 46

Figura 4.3 Polvos NH_4HCO_3 a) 250x de aumentos y b) 1000x de aumentos. 46

Figura 4.4 Difractograma de polvos de NH_4HCO_3 47

Figura 4.5 Difractograma de a) polvos de Al_2O_3 y, b) Al_2O_3 sinterizada a $1550^\circ C$ por 2 h. ... 48

Figura 4.6 Imagen MEB zona superficial del compacto de Al_2O_3 -CP pulido, a) 250x y b) 1000x de aumentos. 49

Figura 4.7 Imagen MEB zona superficial del compacto de Al_2O_3 -PS pulido, a) 75X, b) 250x y c) 1000x de aumentos. 49

Figura 4.8 Imagen MEB Al_2O_3 fracturado a 2500x de aumentos. 50

Figura 4.9.	Imagen MEB de compacto Al_2O_3 -CD, dónde Al_2O_3 pulido son a) 1000x y b) 5000x, y Al_2O_3 fracturado es: c) 1000x.	51
Figura 4.10	Imagen microscopio óptico de $Ti_{comercial}$ sometido a ataque químico (Kroll's reagent 192) a) 200x y b) 500x.	52
Figura 4.11	Prueba de dilatometría a titanio de alta pureza.	53
Figura 4.12	Imagen microscopio óptico de $Ti_{dilatómetro}$ sometido a ataque químico (Kroll's reagent 192) a) 50x y b) 200x.	54
Figura 4.13	Difractograma las muestras de titanio: a) $Ti_{comercial}$, b) $Ti_{dilatómetro}$	55
Figura 4.14	Lámina $Ti_{60}Cu_{40}$ sometida a ataque químico (Kroll's reagent 192) a 200x.	55
Figura 4.15	Difractograma de lámina $Ti_{60}Cu_{40}$	56
Figura 4.16	Unión Al_2O_3 -CP/ $Ti_{60}Cu_{40}$ /Ti a temperatura de 1000°C unido durante 5 minutos, a) 500x y b) 1000x.	58
Figura 4.17	Difractograma de la superficie del ensamble Al_2O_3 / $Ti_{60}Cu_{40}$ /Ti a 1000°C durante 1 min, a) CC y b) CM.	60
Figura 4.18	Uniones Al_2O_3 -CP/ $Ti_{60}Cu_{40}$ /Ti a temperatura de 1000°C a 250x, unido durante: a) 10 minutos y b) 20 minutos.	61
Figura 4.19	Unión Al_2O_3 -CP/ $Ti_{60}Cu_{40}$ /Ti a 1000°C durante 20 minutos, a) 1500x y b) EMPA de la interfase de unión a 5000x.	62
Figura 4.20	Escaneo lineal de Al_2O_3 -CP/ $Ti_{60}Cu_{40}$ /Ti unido a 1030°C durante 20 minutos, a 500x.	63
Figura 4.21	Mapeo de Al_2O_3 -CP/ $Ti_{60}Cu_{40}$ /Ti unido a 1030°C durante 20 minutos, a 250x.	64
Figura 4.22	Imagen de EMPA al sistema Al_2O_3 -CP/ $Ti_{60}Cu_{40}$ /Ti unido a 1000°C durante 20 minutos a 1500x.	65
Figura 4.23	Uniones Al_2O_3 -CP/ $Ti_{60}Cu_{40}$ /Ti unidas a 1040°C a 250x, unido durante: a) 1 minuto b) 10 minutos y c) 20 minutos.	66
Figura 4.24	Uniones Al_2O_3 -SP/ $Ti_{60}Cu_{40}$ /Ti a temperatura de 1000°C a 250x, unido durante: a) 5 minutos, b) 10 minutos y c) 20 minutos.	67
Figura 4.25	Unión Al_2O_3 -SP/ $Ti_{60}Cu_{40}$ /Ti unida a las temperaturas a) 1010°C durante 5 minutos y b), 1040°C durante 1 minutos.	68
Figura 4.26	Mapeo de Al_2O_3 -CP/ $Ti_{60}Cu_{40}$ /Ti unido a 1040°C durante 1 minuto, a 2000x.	69

Figura 4.27	Imagen de EMPA del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PS/Ti}_{60}\text{Cu}_{40}\text{/Ti}$ unido a 1040°C durante 1 minuto a 2000x.	69
Figura 4.28	Escaneo lineal de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PS/Ti}_{60}\text{Cu}_{40}\text{/Ti}$ unido a 1040°C durante 1 minuto, a 400x.	72
Figura 4.29	Imagen de EMPA del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PS/Ti}_{60}\text{Cu}_{40}\text{/Ti}$ unido a 1000°C durante 20 minutos a 1000x.	73
Figura 4.30	Uniones $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CD/Ti}_{60}\text{Cu}_{40}\text{/Ti}$, a 500x: a) 1040°C durante 1 minuto, b) 1000°C durante 10 minutos, c) 1040°C durante 10 minutos y d) 1040°C durante 20 minutos.	74
Figura 4.31	Imagen de EMPA del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CD/Ti}_{60}\text{Cu}_{40}\text{/Ti}$ unido a 1040°C durante 1 minutos, a) zona $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Interfase}$ a 4000x y, b) zona Interfase-Ti a 5000x.	75
Figura 4.32	Escaneo lineal de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CD/Ti}_{60}\text{Cu}_{40}\text{/Ti}$ unido a 1040°C durante 10 minutos, a 1500x.	77
Figura 4.33	Prueba de micro-dureza Vickers a ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CP/Ti}_{60}\text{Cu}_{40}\text{/Ti}$ unido a 1040°C durante 1 minuto a) indentación en la zona metálica y, b) indentación en la zona cerámica, a 1000x.	78
Figura 4.34	Gráfica de micro-dureza Vickers de las uniones realizadas con los 3 tipos diferentes de compactos cerámicos, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CD}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CP}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PS}$, a la temperatura de 1040°C durante 1 minuto.	79
Figura.4.35	Comportamiento de dureza del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CP/Ti}$ unido a 1040°C durante 20, 10 y 1 minuto.	80
Figura 4.36.	Comportamiento de dureza del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PS/Ti}$ unido a 1040°C durante 20, 10 y 1 minuto.	81
Figura 4.37	Comportamiento de dureza del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CD/Ti}$ unido a 1040°C durante 20, 10 y 1 minuto.	81

NOMENCLATURA

Al_2O_3	Óxido de aluminio.
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CD}$	Compacto de óxido de aluminio completamente densificado.
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CP}$	Compacto de óxido de aluminio con cuerpo poroso.
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PS}$	Compacto de óxido de aluminio con porosidad superficial.
ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales.
BCC	Estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo.
DRX	Difracción de rayos X.
EMPA	Microanálisis electrónico por EDS.
GPa	Gigapascal.
HCP	Estructura cristalina hexagonal compacta.
HV	Micro-dureza Vickers.
kg	Kilogramo
kgf	Kilogramo-fuerza.
MPa	Megapascal.
SEM	Microscopio electrónico de barrido.
T	Temperatura.
T_m	Temperatura de fusión.
W_{ad}	Trabajo de adhesión.
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Óxido de aluminio fase alfa.
ΔG	Cambio de energía libre de Gibbs.
θ	Ángulo de contacto.
γ_{lv}	Tensión superficial líquido-vapor.
γ_{sl}	Tensión superficial sólido-líquido.
γ_{sv}	Tensión superficial vapor-sólido.

RESUMEN

En la actualidad los cerámicos avanzados o cerámicos de uso ingenieril han alcanzado un gran desarrollo para diversas aplicaciones especializadas, este grupo de materiales incluyen óxidos, nitruros o carburos. El óxido de aluminio (Al_2O_3) es uno de los cerámicos de este tipo más importantes, debido a sus características físicas, químicas y propiedades mecánicas, que pueden ser empleados en diversas ramas de la ciencia como industria eléctrica, textil y óptica, entre otras. Asimismo, se ha manifestado el desarrollo de las uniones cerámico/metal con Al_2O_3 para aplicaciones especializadas como en las áreas de medicina y biomateriales, aumentando el interés por este tipo de ensamblajes. Produciendo uniones cerámicas a metales se obtienen mayores y mejores propiedades que las presentadas por cada material en solitario, extendiendo y ampliando sus aplicaciones.

En el presente trabajo se presentan los resultados de uniones en el sistema cerámico Al_2O_3 a metal de Titanio grado comercial mediante la técnica de unión Brazing (Soldadura fuerte), usando como elemento de unión una aleación metálica $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$. La interfase formada durante el proceso brazing es la responsable de establecer la unión entre los materiales cerámico y metal. Para impulsar y mejorar la formación de esta interfase se sinterizaron los compactos cerámicos Al_2O_3 con una porosidad en la superficie, mezclando y compactando el material cerámico con una sal de NH_4HCO_3 (bicarbonato de amonio) al 5%, y una segunda serie de compactos Al_2O_3 sinterizados en forma parcial. Los arreglos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}/\text{Ti}$ se realizaron a temperaturas de 1000, 1010, 1030 y 1040°C por tiempos de 1, 5, 10 y 20 minutos bajo una atmósfera protectora de gas argón. Finalmente, en Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) se observaron y analizaron por diferentes técnicas las interfases formadas en los ensamblajes fabricados, posteriormente se obtiene también la resistencia de la interfase por medio de microdureza Vickers, alcanzando una resistencia por encima de 2000 HV en las uniones utilizando Al_2O_3 porosa ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CP}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PS}$).

Palabras clave: Sinterización, cerámico, brazing, disímil, titanio.

ABSTRACT

In recent years, advanced ceramics or engineering ceramics have achieved great development for various specialized applications; this group of materials include oxides, nitrides or carbides. Aluminum oxide (Al_2O_3) is one of the most important ceramics of this type, due to its physical, chemical and mechanical properties, which can be used in various branches of science such as electrical, textile and optical industry, among others. Likewise, the development of ceramic/metal joints with Al_2O_3 has been manifested for specialized applications such as in the areas of medicine and biomaterials, increasing interest in this type of assembly. Producing ceramic joints to metals, greater and better properties are obtained than those presented by each material alone, extending and expanding its applications.

In this work we present the results of joints in the Al_2O_3 ceramic system with commercial grade titanium metal by means of the *brazing* technique, using a $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$ metal alloy as an element of union. The interface formed during the brazing process is responsible for establishing the bond between ceramic and metal materials. To improve the formation of this interface, the Al_2O_3 ceramic compacts were sintered with a surface porosity, mixing and compacting the ceramic material with a 5% NH_4HCO_3 (ammonium bicarbonate) salt, and a second series of sintered Al_2O_3 compacts partially. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}/\text{Ti}$ arrangements were made at temperatures of 1000, 1010, 1030 and 1040 ° C for times of 1, 5, 10 and 20 minutes under a protective atmosphere of argon gas. Finally, in Scanning Electron Microscope (SEM) the interfaces formed in the manufactured assemblies were observed and analyzed by different techniques, subsequently the resistance of the interface is also obtained by means of Vickers microhardness, reaching a resistance above 2000 HV in the joints using porous Al_2O_3 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CP}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PS}$).

Keywords: Sintering, ceramic, brazing, dissimilar, titanium.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En el último siglo se ha tenido un desarrollo tecnológico importante debido a los cambios en el estilo de vida de la población mundial; por lo tanto, estas necesidades han llevado a la búsqueda de nuevos materiales para satisfacer a la población. Un ejemplo de este tipo de desarrollo tecnológico son las uniones entre materiales completamente distintos, con diferentes propiedades físicas, químicas y mecánicas: uniones cerámico/metal.

El progreso del proceso Bayer para el refinamiento de polvo Al_2O_3 (óxido de aluminio o alúmina) de alta calidad bajó el costo e incrementó la demanda del material. A finales del siglo XIX comenzó a trabajarse con la alúmina en la fabricación rudimentaria de bujías de combustión para motores, usando la alúmina como la parte aislante del electrodo metálico en este dispositivo, con lo cual comenzarían los primeros desarrollos entre cerámicos y metales trabajando en conjunto. Después de la segunda guerra mundial progresaron las uniones de alúmina a diferentes metales para aplicaciones en dispositivos médicos, sin embargo, aún se tenían muchos problemas y limitaciones en su funcionamiento. Fue hasta 1970 que David Crowder desarrolló el primer sistema de unión hermética alimentador-alúmina/contenedor-titanio para la fabricación de marcapasos implantables dentro del cuerpo humano. Esto daría como resultado el desarrollo de la tecnología brazing biocompatible [1,2].

En la actualidad el marcapasos del corazón se basa en el sistema hermético de transmisor o alimentador de corriente de Crowder. Este dispositivo para el corazón cuenta con un sistema eléctrico conocido como generador de impulsos, que se encuentra conectado a un catéter (cable) con un electrodo en el extremo por donde se transmiten impulsos eléctricos, entre estas dos partes se necesita de una pieza con unión cerámico/metal: el transmisor de corriente (ver, figura 1.1) [3]. El transmisor de corriente se compone de alambres de platino sobre un sustrato de Al_2O_3 (alúmina) unido a un anillo de titanio mediante un relleno de oro 99.99% de pureza, éste debe mantener completa hermeticidad bajo las condiciones del tejido humano: ciclos de temperatura, corrosión por fluidos fisiológicos, choque térmico, presiones variables, y al mismo tiempo mantener el aislamiento eléctrico de las descargas o impulsos eléctricos para provocar el latido del corazón [1].

Ningún material monolítico podría brindar las propiedades necesarias para completar las funciones del trasmisor de corriente, se trata entonces de un trabajo en conjunto entre las propiedades de la parte cerámica y las partes metálicas en este dispositivo.

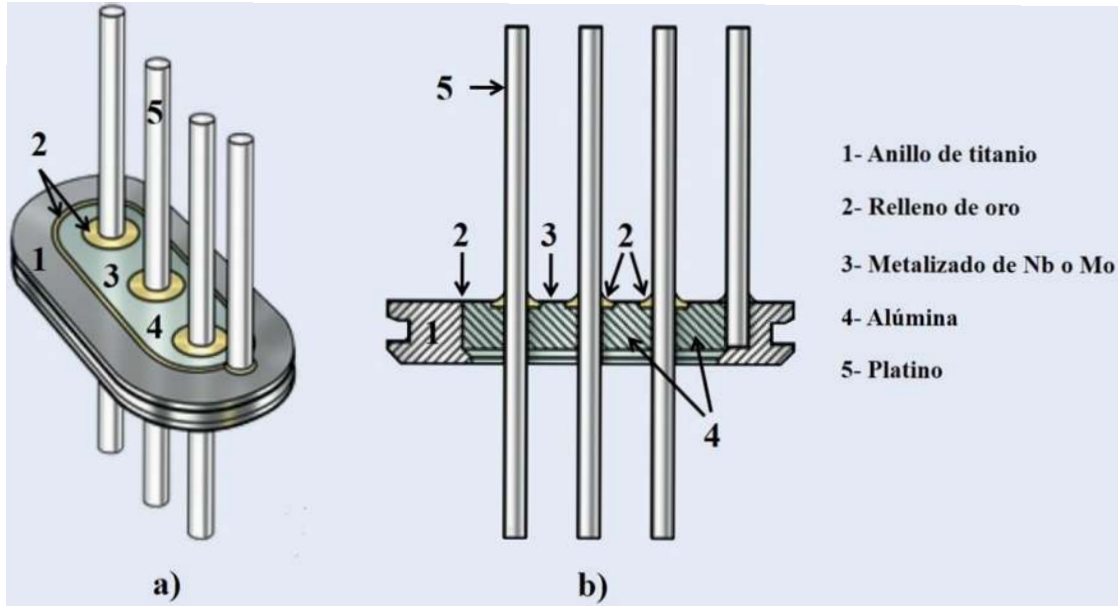


Figura 1.1. Trasmisor de corriente de un marcapasos del corazón, a) vista frontal, alimentador de cables, b) vista transversal, el relleno de oro mantiene la hermeticidad entre los materiales al alambre de platino [3].

El marcapasos cardiaco forma parte de los denominados 14 dispositivos biónicos comerciales, en otras palabras, dispositivos eléctricos o electromecánicos que se incorporan en el cuerpo humano para atender diversas enfermedades. Los dispositivos biónicos implantables comparten las mismas características básicas del marcapasos del corazón del concepto de Cowdery: una capsula hermética alúmina/titanio conectada mediante un cable a electrodos que transmiten los impulsos eléctricos para la simulación del tejido neural. Entre las enfermedades tratadas efectivamente por este tipo de tecnología biónica se encuentran: arritmia cardiaca (marcapasos, desfibrilador), sordera neuro sensorial (implantes cocleares), epilepsia resistente a los fármacos (estimulador del nervio vago), dolor crónico resistente a las drogas (SCS), incontinencia urinaria e intestinal (SNS), entre otros; como resultado el mercado de bionica implantable mundial se acerca a los 25 mil millones de dólares para el año 2020 y con expectativas de ir incrementándose en las próximas décadas [1,4].

La técnica brazing o soldadura fuerte se utiliza en las uniones cerámico/metal, sin embargo, al tratarse de materiales de distinta naturaleza, existen varios fenómenos que pueden afectar la unión

como por ejemplo: diferencia entre coeficientes de expansión térmica, compatibilidad física y química, mojabilidad entre los elementos a unir, entre otros [5]. Unir diferentes cerámicos avanzados, como la alúmina, a diferentes aleaciones o superaleaciones, nos entregaría un material con las mejores características de cada sistema y por tanto podría ser utilizado en aplicaciones especializadas, como en los dispositivos biónicos mencionados en el párrafo anterior. A esta rama de la ciencia aún le falta en profundizar en los parámetros para facilitar las uniones disímiles (cerámico/metal), algunas otras problemáticas para el avance e investigación es debido a que cada sistema de unión cambia completamente según los materiales utilizados para unir. Este trabajo propone alcanzar uniones exitosas de Al_2O_3/Ti modificando la superficie en la parte cerámica, mediante una porosidad que facilite la formación de la interfase de unión.

Objetivo General

Mediante el método de unión en fase líquida (*Brazing*) producir ensambles de Al_2O_3/Ti utilizando como elemento de unión una aleación $Ti_{60}Cu_{40}$ y como material base una alúmina porosa sinterizada.

Objetivos específicos

- Caracterizar la materia prima (Al_2O_3 , Ti y $Ti_{60}Cu_{40}$) por Difracción de rayos X (DRX), Microscopía óptica (MO) y Microscopía electrónica de barrido (MEB).
- Producir compactos de Al_2O_3 con una porosidad en el cuerpo y sobre la superficie de unión por la técnica de sinterización convencional.
- Producir uniones disímiles Al_2O_3/Ti empleando como elemento de unión la aleación $Ti_{60}Cu_{40}$.
- Caracterizar la interfase de unión de los ensambles $Al_2O_3/Ti_{60}Cu_{40}/Ti$ producidos por MEB.
- Evaluar la dureza de los ensambles $Al_2O_3/Ti_{60}Cu_{40}/Ti$ producidos por medio de micro-indentación Vickers.
- Analizar y relacionar los resultados sobre la formación de la interfase en función de los parámetros experimentales.

Justificación

En la actualidad, diversos aparatos y dispositivos tecnológicos utilizan uniones disímiles en sus componentes, sin embargo, este tipo de uniones conlleva una gran cantidad de dificultades para lograr producirse, además, si no es alcanzada la formación de una interfase adecuada implica que la unión sea completamente desechada. De manera que, para remediar el problema de debe favorecer el establecimiento de la interfase, en particular esta investigación da como alternativa proporcionar una porosidad superficial en el material cerámico. En la literatura no se ha encontrado particularmente dicha opción en uniones cerámico/metal, de donde resulta la importancia de presentar una investigación del efecto de la porosidad superficial en uniones por el método soldadura fuerte.

Hipótesis

El método de unión en fase líquida, conocido internacionalmente como Brazing, es utilizado para realizar uniones de materiales de distinta naturaleza tales como lo son sistemas cerámico/metal; estas uniones pueden efectuarse gracias a la presencia de un material de aporte que alcanza el estado líquido durante la unión y que interacciona químicamente con los materiales base. La interacción mencionada se debe, en parte, al fenómeno de mojabilidad que presenta el método Brazing, donde también interviene la constitución superficial de los elementos a unir.

En el presente trabajo serán utilizados cerámicos de Al_2O_3 con porosidad en todo el cuerpo y porosidad superficial controlada para llevar a cabo la unión al metal titanio a partir del uso de un elemento de unión $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$. Se espera que la porosidad superficial del elemento cerámico favorecerá la interacción del elemento de unión en estado líquido debido a un efecto de anclaje, impulsado por fuerzas de capilaridad, que se presentará sobre las porosidades en la superficie de unión; finalmente este fenómeno impulsará la formación de la interfase y por tanto la unión cerámico/metal.

Metas científicas

- Facilitar la producción de las uniones cerámico/metal a partir de la presencia de porosidad en la superficie del cerámico.
- Alcanzar una dureza similar o mayor a 1500 HV, correspondiente a Al_2O_3 como material monolítico, en la interfase de unión.
- Relacionar la dureza con el efecto anclaje del metal de aporte en la porosidad superficial.
- Adquirir el conocimiento básico de las técnicas para la caracterización de uniones de manera que se aplique en proyectos posteriores.

CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cerámico Al_2O_3

Desde que se originaron las primeras comunidades y pueblos humanos también se comenzó la fabricación de herramientas de diferentes materiales, algunos fueron vasijas y diversos utensilios de arcilla o barro, esta parte abarca lo que hoy denominamos cerámica tradicional. Ahora bien, en este siglo se trabaja con materiales cerámicos fabricados en laboratorio como son carburos, nitruros y boruros, que engloban la cerámica avanzada o ingenieril. Este tipo de cerámicos tienen un gran atractivo para aplicaciones ingenieriles, lo que ha llevado su enorme desarrollo en las últimas décadas [6].

El óxido de aluminio (Al_2O_3), generalmente conocido como Alúmina, es uno de los materiales cerámicos avanzados más estudiados y empleados en la actualidad. La gran demanda que se tiene hacia la alúmina es debido a las diversas propiedades que presenta entre las que destacan su gran dureza, excelente resistencia a la abrasión, buena inercia química y alta temperatura de fusión (2050°C) [7]. Teniendo en cuenta lo anterior las aplicaciones de este cerámico avanzado abarcan la industria óptica, electrónica, mecánica, textil, cerámica, medicina, entre otras. Entre la familia de cerámicos avanzados como el nitruro de silicio (Si_3N_4), carburo de silicio (SiC), zirconia (ZrO_2), carburo de boro (B_4C), la alúmina sobresale en su explotación a nivel mundial; cada año se producen cerca de 40 millones de toneladas de aluminio refinado, obtenido a partir de roca sedimentaria de bauxita mediante el proceso Bayer, y de ahí aproximadamente 5 millones de toneladas corresponden a Al_2O_3 de grado químico [6,7].

2.1.1 Al_2O_3 : Estructura cristalina y propiedades

La forma más estable de este óxido cerámico es $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (también conocido como corindón) la cual se trata de una estructura hexagonal compacta (HCP), esta celda hexagonal está constituida de aniones de oxígeno y de cationes metálicos que ocupan los intersticios octaédricos (ver, figura 2.1); los lados que proporcionan la profundidad y ancho de la celda son iguales y se encuentran en un ángulo de 120° entre sí, formando el plano basal, mientras que el lado que proporciona la altura no

es igual a los lados anteriores y se encuentra a 90° entre ellos [7,8]. La presencia del oxígeno en los sitios octaédricos es lo que permite que la estructura se mantenga fuertemente unida, razón por la cual Al_2O_3 presenta su elevado punto de fusión (2050°C).

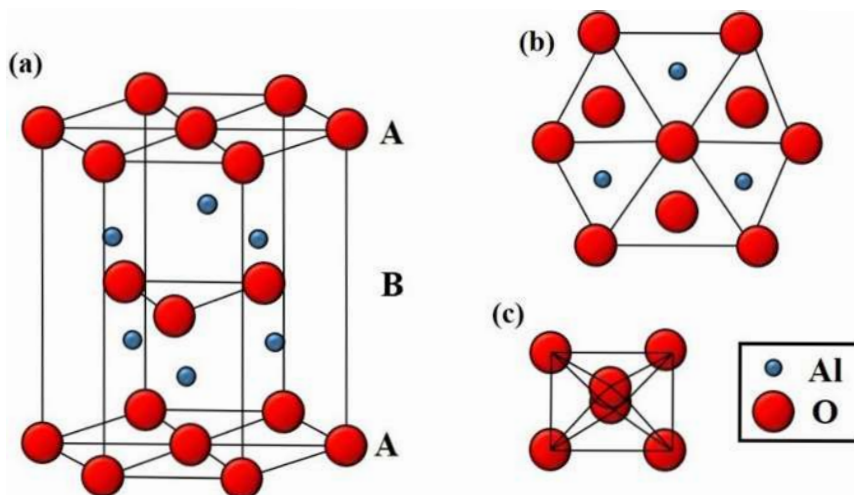


Figura 2.1 Estructura cristalina del óxido de aluminio. a) Estructura corindón $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) vista superior, y c) estructura octaédrica de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [8].

Además de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, existen otras estructuras metaestables de la alúmina, como ρ , γ , η , $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, entre otros. Todas estas alúminas de transición pueden ser producidas por tratamiento térmico de hidróxidos de aluminio o sales de aluminio, es debido a la diferente distribución de los cationes dentro de cada subgrupo lo que da como resultado este polimorfismo. Existe 4 formas definidas en la que se encuentra el hidróxido de aluminio: bohemita (γ -monohidratada), diáspora (α -monohidratada), gibbsita (γ -trihidratado) y bayerita (α -trihidratado); todos se encuentran en forma de mineral en la naturaleza. Asimismo, es importante hacer notar que, a alta temperatura, todas las vías del tratamiento terminarán en la obtención de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que finalmente se trata de la forma más estable de alúmina, la vía de transformación de la alúmina se muestra en la figura 2.2 [8,9].

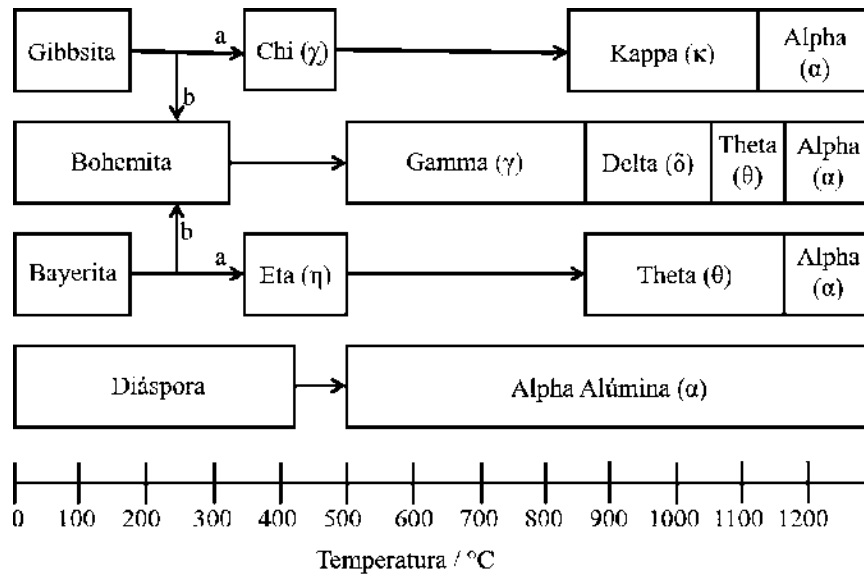


Figura 2.2 Transformación estructural de alúmina e hidróxidos de aluminio [8].

La alúmina tiene propiedades térmicas y mecánicas únicas, presenta una densidad teórica de 3.96 g/cm³ que lo hace un cerámico muy ligero, todas estas características es lo que le brindan un lugar relevante entre los materiales cerámicos avanzados. La alta energía superficial de la alúmina le brinda su buena resistencia al desgaste y abrasión. Como se mencionó anteriormente, la alúmina cuenta con un fuerte enlace iónico-covalente entre Al³⁺ y O₂, resultando en su alta resistencia a los ácidos y elevada dureza (~365 HV, Al₂O₃ de alta pureza), que solo es superada por la del diamante y el carburo de silicio (SiC) [7,10]. Algunas de las propiedades más relevantes de este cerámico se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.2. Propiedades generales de Al₂O₃ [7].

Propiedades de Al ₂ O ₃	
Estructura cristalina	HCP
Densidad (g/cm ³)	3.96
Temperatura de fusión (°C)	2050
Dureza (HV)	365
Módulo elástico (GPa)	375
Coefficiente de expansión térmica (10 ⁻⁶ /°C)	8.2

Algunos ejemplos del uso de alúmina son: como material aislante, en la industria electrónica en componentes de interconexión, capacitores y en sustratos para circuitos híbridos; por su

resistencia al impacto, en blindaje para la protección de tanques, helicópteros, chalecos antibalas y protección de pieza hidráulicas en aeronáutica. El óxido de aluminio es una sustancia inerte, insoluble en los reactivos químicos ordinarios y resistente al desgaste, debido a lo cual se usa como biomaterial en implantes dentales, reemplazos articulares artificiales, implantes cocleares para la sordera, marcapasos para el corazón, en la fabricación de instrumentos médicos, entre otros [7].

2.1.2 Sinterización en fase sólida

La sinterización es un proceso de densificación de un material, en otras palabras, este método consiste en formar una masa sólida de material a partir de polvos, se lleva a cabo con la aplicación de calor y en algunas ocasiones de presión. La difusión atómica ocurre entre las superficies de las partículas que se encuentran en contacto durante el proceso de sinterización, esto ocurre a temperaturas altas, pero por debajo del punto de fusión del material a sinterizar. El material se transporta hacia los puntos en contacto entre las partículas, con lo cual van llenando los espacios abiertos, es decir, se eliminan las porosidades para formar una masa sólida (ver, figura 2.3) [6,11]. Esta técnica se encuentra relacionada con la metalurgia de polvos, pero no es exclusivo de los metales, la sinterización se aplica también a los materiales cerámicos.

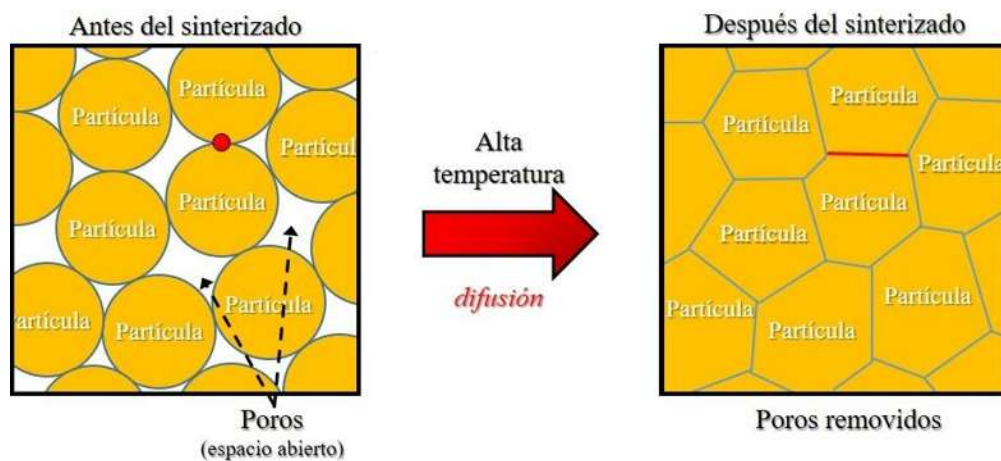


Figura 2.3 Durante el sinterizado, las altas temperaturas permiten el transporte de material entre las partículas [11].

El proceso de sinterización en estado sólido cuenta de varias etapas. Primeramente, los polvos del material a sinterizar son compactados para crear un cuerpo verde, en algunos casos se utiliza un aglutinante polimérico que ayude a la fabricación y manipulación del compacto verde. Enseguida, el cuerpo verde es calentado a temperaturas entre 0.5-0.9 del punto de fusión del material; cuando

se presenta de mezclas con varios componentes, la sinterización se realiza en relación al componente con la más baja temperatura de fusión. En la sinterización en estado sólido no se forma ningún líquido, la densificación del material ocurre por difusión atómica en estado sólido donde las partículas coalescen y reducen las porosidades. Las superficies de las partículas que se encuentran en contacto comienzan a tener una difusión atómica hasta que se unen químicamente, por lo tanto, el propósito principal de la sinterización es suministrar las propiedades físicas y mecánicas primordiales para la formación y empleo de la pieza [12,13].

La sinterización ocurre a causa de la disminución del área superficial específica entre el contacto de las partículas, es decir, durante el calentamiento del material se va reduciendo la energía libre del sistema. Entre menor sea la energía libre, la sinterización se alcanza más fácilmente. De forma general, la reducción de la energía libre de superficie sobreviene por la eliminación del área interna cuando se van cerrando los poros durante el proceso. La energía libre del sistema puede ser modificada (disminuir la energía) por diferentes medios como: un aumento en la curvatura en la superficie de las partículas, la aplicación de presión externa o con una reacción química que actúe como densificador en el material [6,12].

El proceso de densificación se produce mediante mecanismos de transporte de masa, proceso a través del cual se da lugar a la formación y crecimiento de cuellos entre las partículas. La difusión del límite de grano y difusión desde el límite de grano resulta fundamental para la densificación, teniendo en cuenta que durante la difusión sobreviene la formación de los cuellos y el cerrado de las porosidades internas del material. Los poros se contraen por el material que se va difundiendo al espacio vacío, esto va creando interfases en el límite de grano que es promovido por la energía interfacial. En la figura 2.4 observamos los mecanismos que aparecen durante la sinterización, los puntos 1 al 3 representan los mecanismos no densificadores, en estas etapas se producen cambios microestructurales sin causar contracción en el material; los mecanismos de densificación corresponden a los puntos 4 al 6, en donde se elimina el material de la región límite de grano y resulta en una contracción del cuerpo sinterizado [12–14].

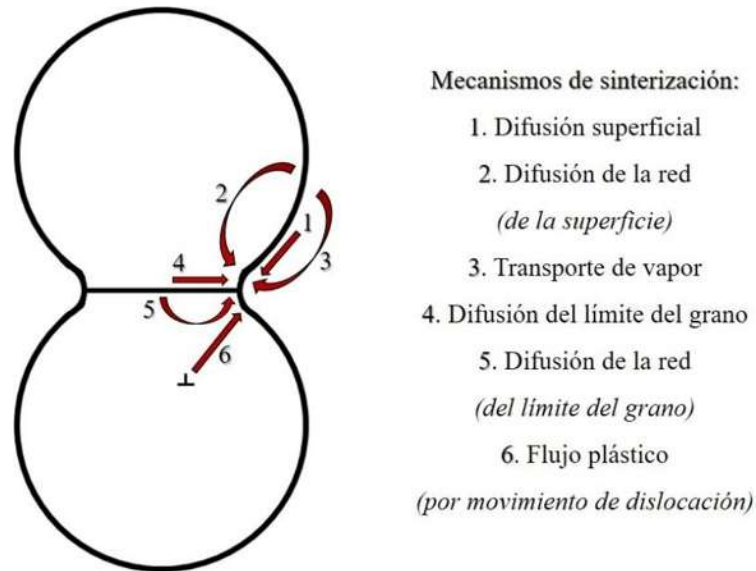


Figura 2.4 Esquema de dos partículas durante el mecanismo de sinterización [12].

Varios parámetros intervienen durante el proceso de sinterización, como son las características de los polvos del material a sinterizar (tamaño de partícula, forma, propiedades químicas y físicas, etcétera). No obstante, se consideran cuatro variables que rigen a la sinterización: temperatura, velocidad de calentamiento, tiempo y atmósfera [6,13]. La variable a controlar durante el proceso dependerá de las características finales que necesitemos obtener del material.

2.1.2 Porosidades en materiales sinterizados

Los cerámicos porosos son utilizados en aplicaciones como: filtración de gas y líquido, soportes de catalizador, aislantes térmicos, aplicaciones biomédicas, entre otras, cuyas características dependen directamente de la porosidad y microestructura que se consigue durante su fabricación. Antes y durante el proceso de sinterización se pueden ajustar algunos parámetros o agregar diversos materiales para obtener este tipo compactos porosos. Los métodos para fabricar cerámicos porosos se pueden clasificar de forma general en cuatro: partículas de sacrificio, replica, sinterización parcial y espumado directo, cada uno de los métodos mencionados producen cerámicos con características diferentes [10,15,16].

El método de la réplica y el de espumado directo se inspiran en las espumas en lo referente a la forma del poro y estructura puntual. Se utilizan técnicas como impregnación de espumas de polímero con suspensión o precursores del material cerámico, deposición química de vapor del

cerámico sobre espuma polimérica, entre otros para la formación del cerámico macroporoso por el método de la réplica. En el caso de espumación directa, se generan burbujas dentro de una mezcla cerámica o dentro de una solución precursora polimérica del material cerámico para crear las espumas; agentes de soplado se encargan de transformar a la suspensión cerámica una espuma estabilizada, luego se seca y se sinteriza para obtener el cerámico poroso final [15]

El método más simple, frecuente y común para fabricar cerámicas porosas es la sinterización parcial. En esta técnica las partículas de polvo compacto se unen debido a los procesos de difusión superficial o evaporación-condensación durante el calentamiento, no obstante, se llega a alcanzar una estructura porosa cuando la sinterización finaliza antes de alcanzar la densificación total. La densificación completa del material es detenida o prohibida al reducir el potencial de sinterización (ver, figura 2.5a). Cuando se utiliza una temperatura baja de sinterización, los polvos del material son gruesos, no se utilizan aditivos y existe recristalización durante el proceso, se presenta la reducción del potencial de sinterización. Las partículas de polvo se mantienen unidas por una sinterización parcial. El tamaño de poro y la porosidad se ven controlados por el tamaño de los polvos iniciales y del grado de sinterización parcial que se alcance durante el proceso. Para obtener el tamaño de poro deseado, el tamaño de las partículas iniciales debe estar en el rango de dos a cinco veces mayor que el del poro [15,16].

Las partículas de sacrificio (*sacrificial template*, en inglés), también denominados agentes formadores de poros, son partículas sólidas que se mezclan con el polvo del material a sinterizar, posteriormente se eliminan evaporándolos o quemándolos antes o durante la sinterización, dejando escaso residuo (ver, figura 2.5b). Estas partículas de sacrificio pueden ser: materiales orgánicos sintéticos (por ejemplo, perlas de polímeros o fibras orgánicas), materiales orgánicos naturales (almidón de papa, celulosa, algodón), materiales metálicos e inorgánicos (níquel, carbono, partículas de vidrio) o líquidos (agua, emulsiones, gel). El tamaño y forma del material de sacrificio determina el tamaño y forma de las porosidades finales, por lo tanto, esta técnica es ideal para adaptar la porosidad, se pueden producir micro o macro estructuras porosas interconectadas [15,16].

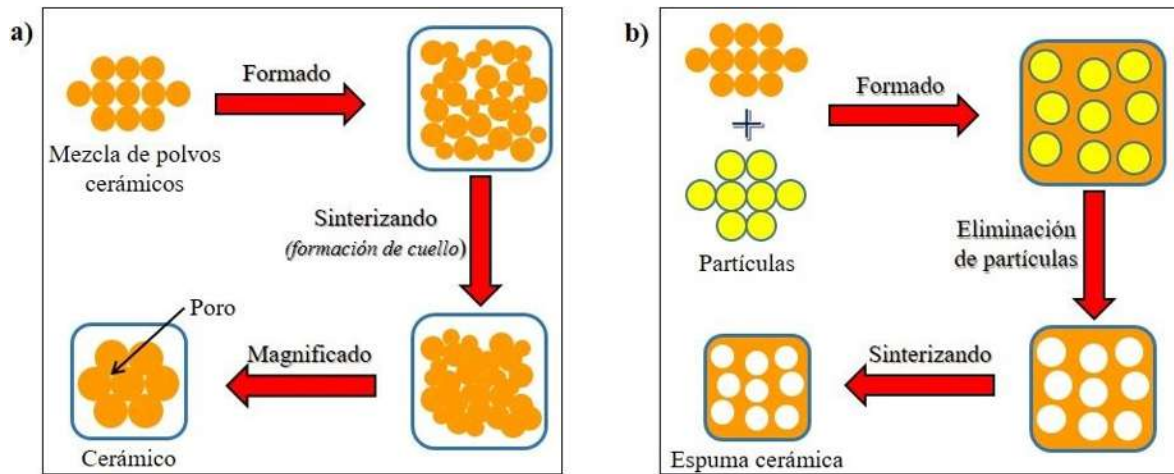


Figura 2.5 Esquema de procesamiento de cerámicos porosos: a) sinterización parcial, y b) partículas de sacrificio [15].

2.2 Titanio

Los cuatro metales más abundantes en la naturaleza son el aluminio, hierro, magnesio y titanio. Sin embargo, no se puede encontrar en la naturaleza el titanio puro, fue así que el titanio fue descubierto hasta 1791. Su nombre deriva del dios griego “Titan”, comparando la increíble fuerza del dios mitológico con la del titanio. Este metal se encuentra en forma de óxido en minerales como la esfena (CaTiSiO_5), rutilo (TiO_2) e ilmenita (FeTiO_3). Para la obtención de titanio de alta pureza se utiliza el Proceso Kroll para su fabricación. El titanio tiene un elevado costo debido principalmente a la dificultad de extracción, la baja concentración de titanio y el difícil proceso de refinación del mineral, pues necesita condiciones muy especiales [17–19]

En la actualidad el titanio y sus aleaciones han alcanzado un desarrollo importante, la industria aeroespacial es el principal consumidor, pero también tiene una gran relevancia en mercados como la arquitectura, transporte, deportes, industria química, medicina entre otros. El área de biomateriales ha utilizado el titanio en virtud de sus excelentes propiedades químicas, físicas y de biocompatibilidad con el cuerpo humano, ésta ciencia aún se encuentra en constante evolución y crecimiento [18].

2.2.1 Ti: Estructura cristalina y propiedades

El titanio es un metal que sufre una transformación alotrópica, es decir, presenta un cambio en su estructura cristalina a la temperatura de 882°C; la transformación consiste en pasar de una estructura hexagonal compacta (hcp), conocida como fase α , a una estructura cubica centrada en el cuerpo (bcc), que corresponde a la fase β (ver, figura 2.6). La temperatura de transformación alotrópica puede variar según los elementos aleantes que estén presentes en la aleación y de la pureza del titanio utilizado. La presencia de las diferentes estructuras en el material influye directamente en las propiedades físicas y mecánicas, por ejemplo, la estructura hcp es extremadamente difícil de deformar, no permite la maleabilidad y ductilidad [19–22].

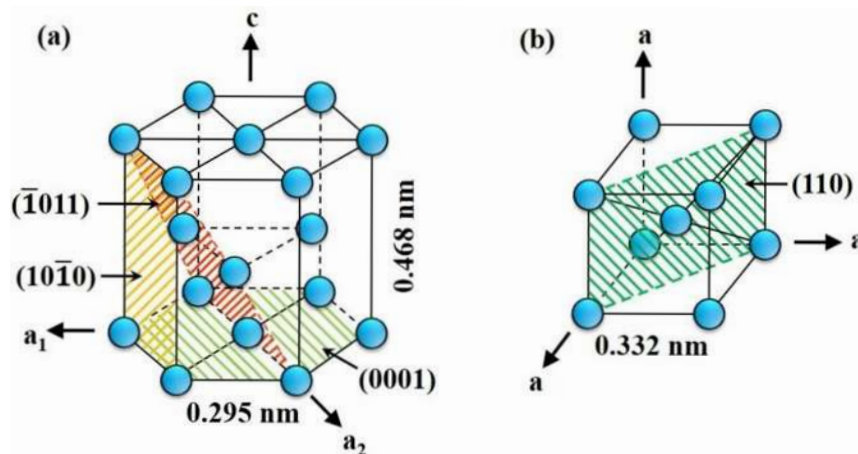


Figura 2.6 Estructura cristalina del titanio; a) fase α , estructura hexagonal, y b) fase β , estructura cubica centrada en el cuerpo. [19,22].

Cuando la fase β -Ti pasa a fase α -Ti durante el enfriamiento (estructura β/α), los planos $\{110\}$ de la estructura bcc se transforman en los planos basales $\{0001\}$ de la estructura hexagonal; los nuevos planos formados son de mayor tamaño que la distancia entre los planos $\{110\}$, es decir se produce una ligera contracción del eje “c” en relación con el eje “a”, al originar esta distorsión atómica se observa de forma macroscópica como un aumento de volumen. La estructura metalográfica encontrada en la transformación β/α se presentan en forma de granos lamelares o estructuras tejido de canasta (basket-weave), nombradas así por ese arreglo característico tan similar al tejido de canasta. Estos granos lamelares se manifiestan en el momento en que dentro de los granos β nuclean y crecen estructuras individuales α lamelar, de acuerdo a las 12 relaciones de orientación de α que vienen dadas por los 6 planos de deslizamiento y dos direcciones de deslizamiento de la celda β -

Ti. El gran número de posibles orientaciones pero limitándose a 12 derivan en repeticiones múltiples de la orientación de la estructura lamelar [17].

El titanio es un elemento altamente reactivo, presenta una gran afinidad con el oxígeno, pero esta facultad le proporciona capacidad de formar una capa de óxido impermeable cercana a 10 nm, que lo protege de la corrosión; sin embargo, esta reactividad química le impide trabajar a altas temperaturas limitando sus usos industriales. La densidad del titanio es de 4.506 g/cm³, que indica su gran ligereza, además cuenta con excelentes propiedades mecánicas, físicas y químicas, como gran resistencia a condiciones extremas de temperatura, compatibilidad con el tejido humano, baja densidad y alta dureza (ver, tabla 2.2) [19,20]. La importancia del titanio radica en esta extensa gama de aplicaciones mencionadas y continúan incrementándose con el paso del tiempo.

Tabla 2.3 Propiedades generales del titanio de alta pureza [17,19].

Propiedades de Titanio	
Estructura cristalina	α (HCP) para T <882°C
	β (BCC) para T >882°C
Densidad (g/cm³)	4.51
Temperatura de fusión (°C)	1670
Dureza (HV)	100
Módulo elástico (GPa)	115
Coefficiente de expansión térmica (10⁻⁶/°C)	8.36

2.2.2 Ti: Aleaciones

El titanio tiene la capacidad de disolver otros elementos de forma sustitucional, logra estabilizar alguna de las dos fases alotrópicas dependiendo del número de electrones de enlace del elemento aleante. Cuando se utilizan elementos aleantes de menos de cuatro electrones de enlace por átomo se estabiliza la fase α , además aumenta la temperatura de transformación alotrópica, mientras que la fase β lo hace empleando aleantes con más de cuatro electrones de enlace por átomo, y disminuye la temperatura de transformación, la influencia de los aleantes se muestra en la figura 2.7 [17,20]. Los elementos de aleación neutros no afectan la temperatura de transformación de las fases alotrópicas, la temperatura de transición β incrementa con la presencia de los elementos α -

estabilizadores, por el contrario, los elementos β -estabilizadores disminuyen la temperatura de transición a la fase β . En el momento en que nos referimos a estabilizadores β -isomorfos entendemos que estos aleantes tienen una solubilidad total en la fase β , y en el caso de β -eutectoide advertimos que se va a presentar la formación de compuestos intermetálicos [19].

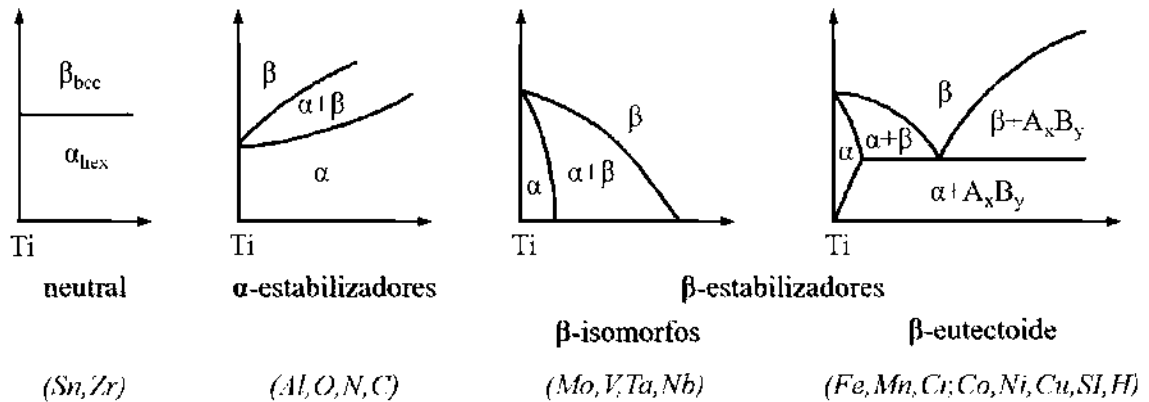


Figura 2.7 Esquema de la influencia de los elementos de aleación en los diagramas de fase de aleaciones de titanio [19].

De acuerdo con la capacidad de los elementos aleantes para estabilizar la fase α o β , la clasificación de las aleaciones de titanio se divide en 3 tipos: aleaciones tipo α , aleaciones α/β y aleaciones β , además se cuenta con la subdivisión de casi- α y casi- β . α -Titanio utiliza aleantes con 5% de Al y Sn de 2.5%, exhibe una elevada resistencia mecánica a alta temperatura, resistencia a la corrosión y oxidación, y soldabilidad adecuada. α/β -Titanio emplea aleantes como Al y V, posee buena resistencia mecánica, alta ductilidad y buena soldabilidad, además, se puede tratar térmicamente para mejorar su resistencia. β -Titanio contiene aleantes como Mo, Si y V, tienen una alta resistencia que se presenta endurecimiento con el tiempo, permite la flexibilidad en las técnicas de fabricación, pero son difíciles de mecanizar comparando con las aleaciones α/β . Cuando la estructura de la aleación es esencialmente α a temperatura ambiente se denomina casi- α , entretanto, cuando la estructura principalmente es fase β a temperatura ambiente forma parte de las aleaciones casi- β [19–21]. En la tabla 2.3 podemos encontrar de forma sintetizada el comportamiento de algunas propiedades mecánicas en las aleaciones de titanio.

Tabla 2.4 Tendencia del comportamiento mecánico de los tipos de aleaciones de titanio [21].

Tipo de aleación				
α	Casi- α	$\alpha+\beta$	Casi- β	β
Densidad \longrightarrow				
Respuesta al tratamiento térmico \longrightarrow				
Resistencia a la tracción \longrightarrow				
Conformabilidad \longrightarrow				
\longleftarrow Comportamiento a la fluencia				
\longleftarrow Resistencia a la corrosión				
\longleftarrow Soldabilidad				

2.3 Métodos de unión cerámico/metal

En las últimas décadas se ha desarrollado el estudio y producción de las uniones disímiles, es decir, uniones entre materiales de distinta naturaleza, es ahí donde se encuentran las uniones cerámico/metal que buscan obtener las mejores características de ambos materiales trabajando en conjunto para un bien común; no obstante, este tipo de uniones han sido objeto de poca investigación a causa de las limitaciones producidas durante su fabricación. Así, por ejemplo, encontramos problemas en una baja resistencia al choque térmico, tendencia a retener gases en la zona de unión y dificultades en el control de la velocidad de solidificación; de donde resulta que no exista una adhesión apropiada entre el cerámico y el metal ocasionando inclusiones, partes no unidas, agrietamiento dentro del cerámico, porosidades, entre otros (ver, figura 2.8) [5]. Cuando se obtienen exitosamente las uniones cerámico/metal se adquieren mejores propiedades de las que tienen cada material por separado, generalmente hay un aumento de la resistencia mecánica, térmica y química en las uniones cerámico/metal dependiendo la elección de los materiales unidos; de ahí los beneficios y relevancia que trae consigo producir uniones disímiles.

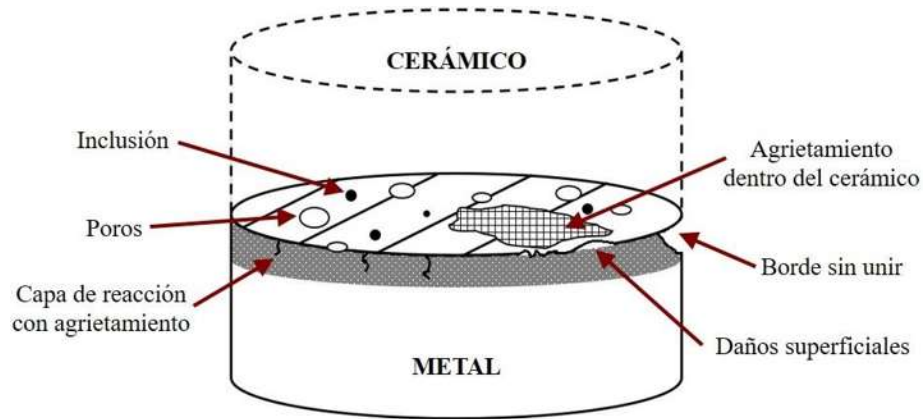


Figura 2.8 Problemas que se presentan durante las uniones cerámico/meta [5].

Existe una gran variedad de métodos para la unión de materiales cerámicos, las uniones cerámico/metal se pueden clasificar en 3 grupos principales: uniones mecánicas, uniones directas y uniones indirectas (ver, figura 2.9) [5,23]. Cada conjunto de sistema de uniones disímiles tiene sus ventajas y limitaciones, al final va a depender de las características autónomas de los materiales a unir y las requeridas en la aplicación los que finalmente definirán la selección del método de unión más conveniente

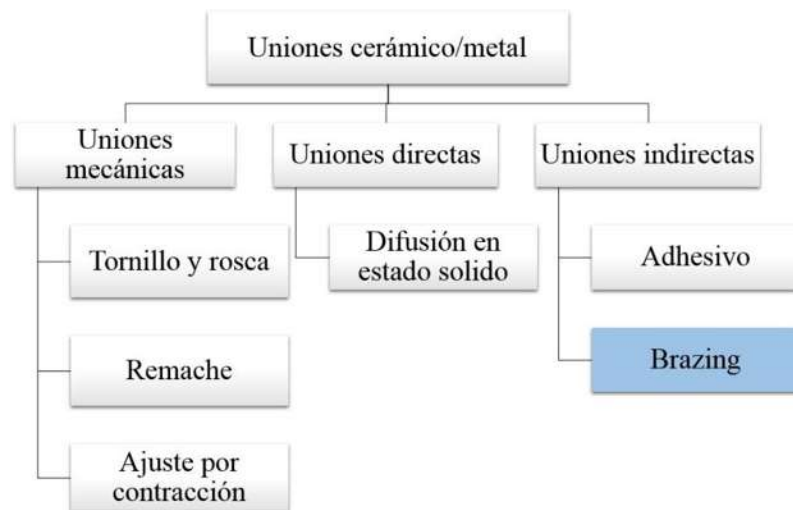


Figura 2.9 Clasificación general de las uniones cerámico/metal [5].

A continuación, se describen brevemente los tres conjuntos de métodos de unión cerámico/metal. La primera parte agrupa a las uniones mecánicas, para los materiales cerámicos este conjunto de técnicas es poco común, la concentración de estrés en algunas zonas y las limitaciones en el diseño

restringe su uso; sin embargo, se pueden sustituir las piezas en mal estado por otras nuevas, lo que reduce los costos de producción. Podemos encontrar como ejemplos de este tipo de unión el uso de remaches y tornillos [23].

El siguiente conjunto trata el caso de las uniones directas, en estos métodos se promueve el enlace físico o químico de los materiales sin el uso de un material intermedio. Para lograr la difusión en estado sólido se necesita que los materiales a unir consigan un contacto interfacial adecuado, para lo cual es aplicada una presión, enseguida se alcanza una alta temperatura y se deja por un tiempo prolongado, como resultado se generan reacciones químicas en la intercapa, promoviendo la difusión de los elementos contenidos en los materiales. Ejemplos de la unión por difusión son la soldadura por fricción y la prensado isostático en caliente [5,23].

En relación con el grupo de las uniones indirectas emplean un material de aporte que interactúe con las superficies a unir, en otras palabras, utilizan un tercer elemento que ayude a unir la parte cerámica con el metal base. Para el caso del método de adhesivo se usa como material de aporte diferentes adhesivos de origen orgánicos o polímeros que pueden unir prácticamente cualquier tipo de material a bajo costo, sin embargo, la principal desventaja que se presenta es la limitación de la temperatura de trabajo, no pueden operar más allá de los 250°C. Mientras que el proceso de soldadura fuerte, mejor conocido como brazing, para el material aporte utiliza intercapas de aleaciones metálicas o vidrios metálicos que son unidas a alta temperatura, de ahí el origen del nombre del método; las uniones producidas soportan elevadas temperaturas (mayores a 250°C), exhiben buena resistencia, ductilidad y conducción tanto térmica como eléctricamente [5,23–25].

2.4 Unión en fase líquida: Brazing

Antes de profundizar en el tema de unión en fase líquida, se necesita hacer una pausa para conocer sobre la influencia de las fuerzas principales que intervienen durante el proceso. Uno de los roles más importantes que actúan en brazing es la mojabilidad del material metálico de aporte sobre la superficie cerámica, de forma general podemos exponer que si no se logra completar una buena condición de mojado no podrá existir la formación de una interfase de unión y, por lo tanto, no se unirán las superficies disímiles. Enseguida se describirán de forma general los aspectos más importantes de este fenómeno.

2.4.1 Conceptos básicos: Tensión superficial

La tensión superficial existe en formas simples en la naturaleza, por ejemplo, cuando observamos a pequeños insectos caminando sobre el agua o las gotas de rocío sobre hojas. La definición de tensión superficial de un líquido nos dice que se trata de la energía mínima necesaria para aumentar o abrir una nueva superficie por unidad de área, en otras palabras, es una fuerza normal que actúa por unidad de longitud [13]. Otra definición nos indica que la tensión superficial es una medida de la energía de cohesión presente en la interfase líquido-vapor del líquido [26]; ambos conceptos son acertados desde el punto de vista observado en el sistema. En la figura 2.10 apreciamos como las moléculas en el líquido no presentan la misma energía a lo largo de todo el sistema, en realidad en el centro del fluido las moléculas cuentan con una menor energía potencial de interacción que las cercanas a la superficie del fluido; en otras palabras, las moléculas en el interior de la masa del líquido se encuentran con un campo de fuerzas uniformes lo que hace que la fuerza resultante sea nula [13,26,27].

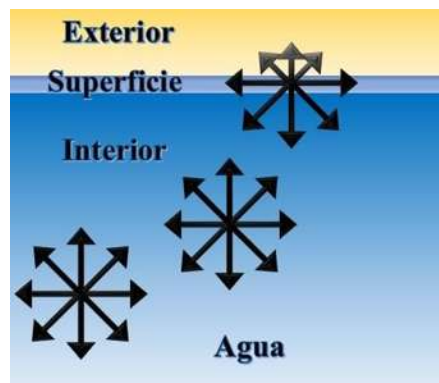


Figura 2.10 Interpretación microscópica de la energía interfacial [13].

Cuanto mayor sean las fuerzas de atracción intermolecular mayor será la tensión superficial, mientras que una fuerza en equilibrio (fuerza nula) sería cuando aparezcan fuerzas intermoleculares uniformes. La reducción del área o superficie es una respuesta natural a disminuir la energía libre en un sistema, esto es, a buscar el equilibrio existente en el interior del líquido. Todo esto es causado por las fuerzas intermoleculares que se hallan en el líquido y la forma en la que se comportan sobre sí mismos y con el medio que les rodea, aunque principalmente la tensión superficial se ve afectada en gran medida por la composición química de las fases y la temperatura del sistema; dicho lo anterior es comportamiento nos indica que cuando se incrementa la temperatura del líquido

aumenta la agitación térmica y disminuyen las fuerzas de cohesión entre las moléculas [13,27]. En los metales fundidos, es decir cuando la temperatura (T) se encuentra por encima de la temperatura de fusión (T_m), la tensión superficial líquido-vapor (γ_{lv}) disminuye con el aumento de la temperatura ($d\gamma_{lv}/D_t < 0$). Por consiguiente, ésta la tensión superficial líquido-vapor, sigue la siguiente relación:

$$\gamma_{lv} = \gamma_0 + (d\gamma_{lv}/D_t) * (T - T_m) \quad (2.1)$$

En contraste, cuando se mide la tensión superficial en sólidos policristalinos se busca determinar la mojabilidad de sólidos por metales líquidos, se vuelve muy compleja la medida de γ_{lv} , por lo tanto, se usan modelos teóricos para predecir γ_{sl} (tensión sólido-líquido) en conjunto con la determinación del trabajo de adherencia [13].

2.4.2 Conceptos básicos: Mojabilidad y ángulo de contacto

La mojabilidad tiene varios conceptos, pero la definición fundamental es la capacidad de un líquido de esparcirse sobre una superficie sólida. No obstante, adentrándonos más en el tema ya no resulta simple el fenómeno de mojado, en la realidad tenemos que tener en consideración el rol de las reacciones entre la superficie, el líquido y el medio (aire) en el que se encuentra el sistema para que se dé este fenómeno [28].

El mojado se basa en el comportamiento de una gota líquida sobre un sólido con superficie lisa la cual se mantiene rígida e inerte, en otras palabras, se trata de la capacidad de esparcirse o adherirse en el sólido. Este valor de mojado es determinado mediante la ecuación de Young la cual considera el ángulo de contacto del metal líquido sobre una superficie sólida. La ecuación de Young expresa el equilibrio de las tensiones superficiales del líquido y sólido en las tres interfaces de contacto, esto es las tensiones entre: la gota líquida y la superficie sólida, la gota líquida y la atmósfera y, la superficie y la atmósfera. Otra definición de la ecuación de Young es el balance de la fuerza mecánica en la línea de contacto trifásica, la tensión superficial es entonces una fuerza por unidad de longitud que actúa sobre la línea de contacto. La ecuación 2.2 nos muestra las fuerzas que interactúan en el ángulo de contacto [13,27–32].

$$\cos \theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl})/\gamma_{lv} \quad (2.2)$$

Dónde: γ_{sv} es la tensión superficial sólido-vapor (atmósfera), γ_{sl} tensión superficial sólido-líquido, γ_{lv} tensión superficial líquido-vapor, y θ es el ángulo de contacto de la gota líquida sobre la superficie sólida. La expansión de la gota líquida incrementa con la disminución de ángulo de contacto, es decir, cuando θ se acerca a cero; por lo tanto para obtener una óptima mojabilidad se debe promover el aumento de γ_{sv} (tensión superficial sólido-vapor), y el decrecimiento de γ_{sl} (tensión sólido-líquido) y γ_{lv} (tensión sólido-líquido) [13,27,30]. De forma general, para un ángulo de mojado pequeño ($\theta < 90^\circ$) se presenta un sistema reactivo, o sea dónde la gota líquida logra esparcirse sobre la superficie sólida exitosamente, y cuando se tiene un ángulo elevado ($\theta > 90^\circ$) nos lleva a un sistema no reactivo o esto mejor conocido como la condición de no mojado, las condiciones que manifiesta este caso no son óptimas para el líquido y es extraído fuera de la superficie sólida. La mojabilidad aumenta cuando existe una reacción química entre la superficie sólida y el líquido. La figura 2.11 nos ilustra esquemáticamente los dos tipos de mojado que se pueden presentar según el ángulo de contacto formado [13,28,30,31].

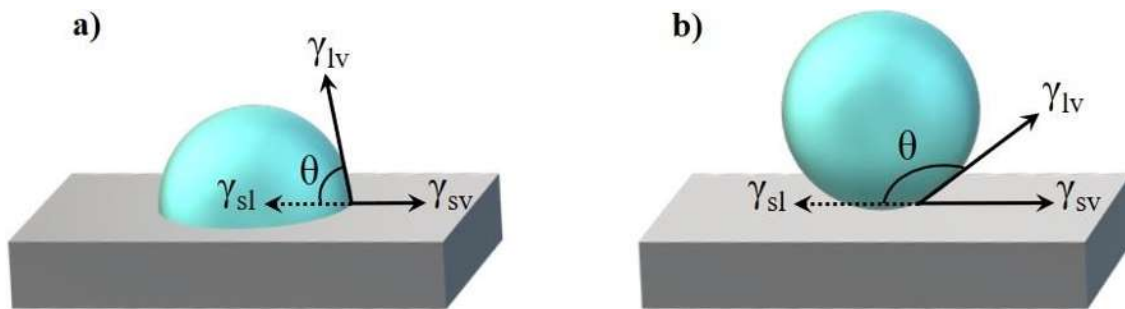


Figura 2.11 Ángulo de contacto de una gota sobre la superficie sólida. a) Mojado reactivo ($\theta < 90^\circ$), y b) mojado no reactivo o no mojado ($\theta > 90^\circ$) [13,28,31].

El trabajo de adhesión, W_{ad} , es un parámetro termodinámico para relacionar el nivel de interacción entre las superficies en contacto, además que proporciona el índice de la resistencia mecánica. W_{ad} representa el esfuerzo por unidad de superficie necesario para romper los enlaces interfaciales y crear las dos superficies originales de los materiales base, se determina W_{ad} con la expresión:

$$W_{ad} = \gamma_{lv} (1 + \cos\theta) \quad (2.3)$$

Hay que mencionar, además que W_{ad} , puede ser expresado estableciendo una relación directa con la energía de las tensiones superficiales, acorde a la siguiente ecuación:

$$W_{ad} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \tag{2.4}$$

Esto nos indica que cuando las tensiones superficiales γ_{lv} y γ_{sv} incrementan y γ_{sl} disminuye, aumenta el trabajo de adhesión (W_{ad}); como resultado se refuerza la adhesión del enlace entre el cerámico y el metal para el caso de las uniones por Brazing [24,27,30,31].

La presencia de residuos contaminantes o impurezas, así como la formación de óxidos en la superficie del sólido o líquido, incrementan el ángulo de contacto y por lo tanto disminuye la mojabilidad del sistema, precisamente este es el motivo por el cual se debe mantener a los materiales perfectamente limpios antes de realizar su procesamiento [27]. Varios otros factores que intervienen en el mojado del sistema, podemos observar un ejemplo de este tipo de comportamiento en la figura 2.12, comparando el comportamiento de una gota líquida de agua sobre dos diferentes superficies, la primera se trata de una superficie metálica de acero AISI 8630 y el segundo de la superficie de un cerámico comercial [32].

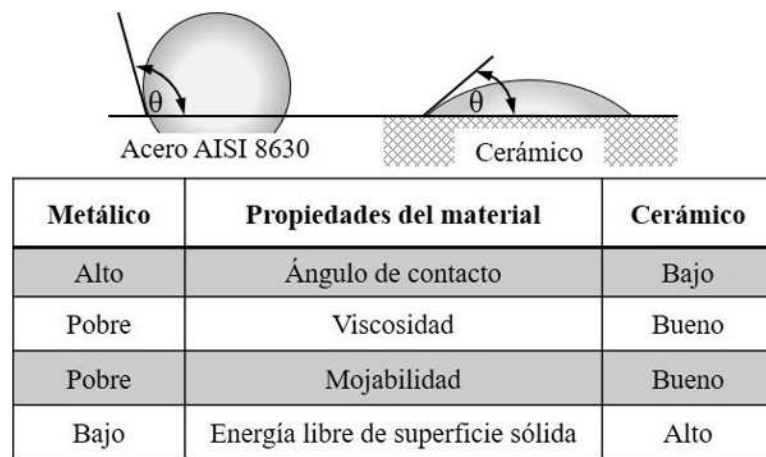


Figura 2.12 Comportamiento del mojado según las propiedades del material cerámico y metálico [32].

Las aplicaciones del mojado incluyen, entre otros, la producción de uniones cerámico/metal realizadas por el método brazing (soldadura fuerte), y la sinterización en estado líquido de materiales cerámicos. En el caso de las uniones cerámico/metal, se utiliza un elemento de unión que alcanza el estado líquido durante el proceso de unión, y este debe adherirse en la superficie de ambos materiales, en otras palabras, el líquido es usado para la formación de una interfase que mantenga la unión. Mientras que para la sinterización de materiales como sería un cerámico, el mojado del líquido en la superficie sólida es uno de los factores que participa para que se dé la

coalescencia entre las partículas del material y posteriormente la densificación del mismo [24,30,33].

2.4.3 Soldadura fuerte (brazing)

La técnica brazing o soldadura fuerte es la más utilizada para realizar uniones cerámico/metal, tiene la capacidad de unir materiales de distinta naturaleza “disímiles” con masas y tamaños distintos. Brazing consiste en usar un tercer elemento llamado metal de aporte (metal filler) entre los materiales a unir, el proceso de unión se realiza a la temperatura de fusión del metal de aporte, es decir, el aporte se funde logrando unir al cerámico y metal [5,24]. No obstante, existen varios fenómenos que pueden afectar la unión por brazing como: diferencia entre coeficientes de expansión térmica, compatibilidad física y química, mojabilidad entre los elementos a unir, entre otros. Las uniones disímiles (cerámico/metal) son por tanto difíciles de lograr, sin embargo, al llevar a cabo uniones con materiales de distinta naturaleza se podrá lograr el mejoramiento de propiedades como la resistencia mecánica, térmica y/o química, y en otros los resultados obtenidos no serán buenos o sólo se mejorarán en parte; teniendo en cuenta que las propiedades buscadas dependerán de la aplicación final de la unión [5].

Generalmente, el elemento de aporte utilizado en este método tiene un punto de fusión superior a los 450°C pero menor a las temperaturas de fusión de los materiales a los que será unido, de ahí que durante el proceso de calentamiento es el único material que se funde y fluye entre los metales base. Para evitar la oxidación del material de aporte, brazing se lleva a cabo bajo una atmósfera controlada, de bajo potencial de oxígeno, que puede ser un gas inerte o en vacío. Además, debe considerarse la compatibilidad física y química de los materiales base (cerámico y metal) con el elemento de aporte que se utilizará, y así, a partir de la elección de materiales definir el resto de las variables que se utilizarán durante el proceso unión. Un material de aporte con buena ductilidad evita problemas de contracción durante el enfriamiento, además no es necesaria ni deseable la formación de grandes cantidades de líquido durante la fusión del mismo para llenar por completo la sección transversal durante el proceso. La interfase es el resultado final de las reacciones en estado líquido y sólido del elemento de aporte, el cerámico y metal base; así que, la microestructura de la interfase es completamente diferente de la microestructura del material de aporte inicial [5,23,24,34].

Existen varios inconvenientes y al mismo tiempo características mejoradas cuando se lleva a cabo la unión entre cerámico y metal. La unión exitosa realizada por brazing proporciona una resistencia mayor que la del material de aporte, lo cual depende del material base y no de las características del material de aporte. Se producen uniones dúctiles que pueden soportar choques y vibraciones. Además, es necesaria poca cantidad de material de aporte para conseguir la unión, lo que reduce el costo de producción. Para uniones herméticas de cerámico/metal la técnica de brazing es ideal ya que alcanza una fiabilidad alta a largo plazo [34].

En cuanto a las limitaciones que se exponen por brazing son la elección y control de la atmósfera que se utilizará durante el proceso de unión, generalmente se utiliza el vacío o atmósferas inertes, porque cuando se manifiesta oxígeno en la atmósfera protectora éste puede reaccionar con los elementos a unir y poner en peligro la integridad de la unión. Otro problema importante es que si se presenta demasiada reactividad química entre el cerámico y el material de aporte puede producir una degradación interfacial propiciando una fractura [5,23,24].

2.5 Evaluación mecánica de la interfase

La resistencia de las uniones viene dada por la buena formación de la interfase entre el cerámico y el metal, una zona de reacción muy grande o aparición de islas u otros defectos reducen en gran medida la resistencia de la unión. Dicho lo anterior, resulta importante evaluar la resistencia de la unión para conocer las áreas de aplicación en las que puede participar; sin embargo, la caracterización mecánica de la unión cerámico/metal resulta difícil por su complejidad para evaluar solamente la zona de la interfase formada.

La prueba de resistencia al corte utilizando una máquina de pruebas universal es uno de los empleados para evaluar estos tipos de uniones, en esta prueba se evalúa exactamente la zona de la interfase cerámico/metal. La probeta del material es sujeta con unos marcos especiales, se aplica la fuerza cortante y la ruptura ocurre en un plano horizontal en la parte media de la muestra [35,36]. Entre sus desventajas se encuentra el uso de aditamentos especiales y la necesidad de realizar la corrida de varias pruebas, pero otra gran limitante es que, no puede usarse cuando una de las partes de la unión cerámico/metal posee una alta porosidad, la parte porosa va a fracturar antes obteniendo el resultado de la resistencia de esta zona y no de la interfase.

La prueba de dureza Vickers también es una buena forma de evaluar a interfase de unión, la evaluación por este método determina la dureza del material, en otras palabras, mide la resistencia del material de ser deformado. Las superficies deben ser planas, preferentemente pulidas y limpias antes de realizar las evaluaciones. El indentador de esta prueba tiene una forma de diamante piramidal cuadrado que tiene un ángulo entre las caras opuestas de 136° . Durante la prueba de dureza se presiona el indentador sobre la superficie del material de prueba (ver, figura 2.13) y, durante 10 a 15 segundos la fuerza se aplica sobre la muestra y finalmente se libera. Las cargas que puede usar el equipo están entre 1 gf a 100 kgf. Cuando las cargas aplicadas son mayores a 1 kg se encuentra en el rango de macro-indentación, y cuando las cargas son menores 1 kg es una prueba de microdureza o micro-indentación [37–40].

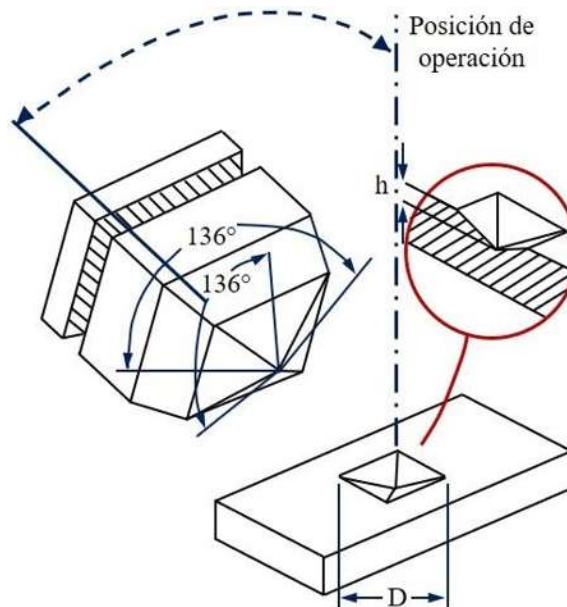


Figura 2.13 Esquema de prueba de dureza Vickers [37].

La dureza Vickers (HV) se calcula midiendo la longitud promedio de las diagonales de la base de la muesca formada por la indentación, y relacionando la fuerza aplicada en esa área. Los equipos de dureza Vickers digitales modernos realizan el cálculo automáticamente e informan el resultado acertado de la dureza del material de prueba [37,38]. La ecuación de la dureza se presenta a continuación:

$$HV = \frac{2F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \quad (2.5)$$

Dónde F es la carga aplicada en kgf, d es la medida aritmética promedio de las dos diagonales, y HV es la dureza Vickers.

Debido a que las pruebas de dureza no son exactamente repetibles el promedio de una serie de pruebas proporciona una lectura precisa para cualquier material dado. Las ventajas de dureza Vickers son las lecturas exactas de la prueba y que el mismo tipo de indentador se utiliza para todos los tipos de materiales, este método es capaz de probar los materiales más suaves y duros bajo cargas variables [37,39].

2.6 Revisión del estado del arte: Interacción entre Al_2O_3 , Ti y Cu.

Como se ha mencionado en las secciones anteriores, uno de los objetivos de fabricar uniones cerámico/metal es facilitar el proceso obteniendo las mejores propiedades físicas, químicas y mecánicas. Es entonces que los investigadores en algunos casos optan por mejorar la mojabilidad del sistema mejorando la reactividad de los elementos participantes en la unión, esto puede realizarse fácilmente metalizando o depositando un metal reactivo sobre la superficie cerámica, que es generalmente la que presenta los problemas debido a la alta estabilidad en estos materiales. Tal es el caso de O. Kozlova, y col. [33], ellos emplearon el proceso de brazing para unir dos tubos de alúmina comercial utilizando una aleación CuAg como elemento de aporte, una de las superficies del cerámico se recubrió con una capa de pasta de Ti (variando desde 0.8 a 6% en peso), la temperatura de unión fue $840^{\circ}C$ a un tiempo de 15 minutos, el proceso utilizó una atmósfera de vacío. El enlace entre la aleación metálica y la alúmina se formó mediante una zona bicapa, estas dos capas micrométricas son constituidas por: una capa rica en Ti sobre el borde de Al_2O_3 , y una a segunda capa de $Ti_3(Cu,Al)_3O$ formada en la zona adyacente a la interfase de la unión (ver, figura 2.14). El Cu y el líquido eutéctico CuAg solidificaron en la interfase formando dendritas. Se deduce que el titanio al ser un elemento activo cambia la química interfacial, aumentando la disolución de Cu que se ve reflejado con la presencia de dendritas en el patrón de solidificación. Altos contenidos de titanio (mayor de 3%) forman intermetálicos débiles (Ti_4O_7 o Ti_5O_9), pero a bajos contenidos se forma los compuestos intermetálicos que se vuelven estables termodinámicamente.

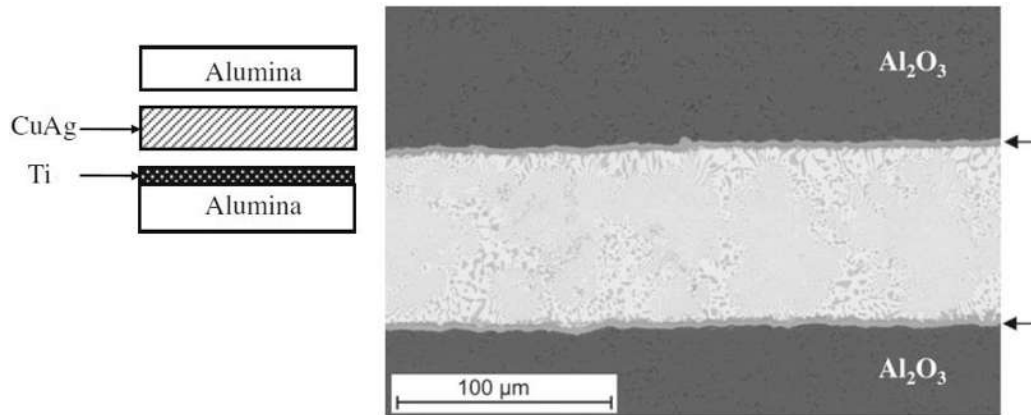


Figura 2.14 Imagen SEM del sistema Al_2O_3 -Ti/CuAg/ Al_2O_3 , $T=850^\circ C$, $t=15$ min, Las flechas indican las capas de reacción interfacial formadas [33].

J. Lemus-Ruiz y col. [36] unieron Al_2O_3 /Ti mediante unión en fase líquida, una lámina de oro se usó como material de aporte. Fabricaron compactos de alúmina a partir de polvos comerciales α - Al_2O_3 a $T=1550^\circ C$ y $t=2$ h, para aumentar el mojado del aporte y reducir la diferencia entre coeficientes de expansión térmica, se metalizaron los compactos cerámicos con una capa de molibdeno de 2 a 4 μm mediante deposición química de vapor (CVD). Se unieron los ensambles tipo sándwich Al_2O_3 -Mo/Au/Ti a $1100^\circ C$ bajo atmósfera de vacío, a diferentes tiempos de unión. Cuando aumenta el tiempo de unión (de 2.5 a 5 minutos) comienza a depositarse Mo a lo largo de Al_2O_3 ; mientras que al incrementar el espesor de Mo (4 μm) existe una mayor concentración de este material en la interfase de unión en forma de segregados o agrupamientos de este material. Se determina entonces la formación de una interfase reactiva, debido a la difusión e interacción del Au con el Ti y el recubrimiento de Mo, generándose diferentes intermetálicos como Ti_3Au y $TiAu$. La interfase formada presenta una zona de difusión homogénea sin agrietamiento ni porosidades.

Por otro lado W. Fu y col. [41] metalizaron la superficie del cerámico comercial Al_2O_3 con una mezcla de polvo $Sn_{0.3}Ag_{0.7}Cu$ (SAC por su nombre comercial) con partículas de titanio de 40 μm , variando el contenido de este último de 2 a 8%wt, la metalización se realizó a $900^\circ C$ durante 30 minutos. Posteriormente, Al_2O_3 metalizado se unió por la técnica brazing a una placa de cobre con ayuda de una lámina de SAC como aleación de aporte, la temperatura utilizada fue de $600^\circ C$ y el tiempo de 5 minutos. La adición de elementos activos y la metalización de la superficie cerámica mejoraron el mojado y la fuerza de adhesión entre la aleación metálica y la alúmina, a causa de la afinidad de los elementos activos por el oxígeno. Durante el calentamiento a $600^\circ C$ la aleación de

aporte SAC se fundió, lo que ayudo a disolver pequeñas cantidades de Cu en él que terminaron por reaccionar y formar diferentes intermetálicos: Cu_3Sn , Cu_6Sn_5 , $\beta\text{-Sn}$ y Ti_6Sn_5 . Así mismo, la capa metalizada fundió y se mezcló con el SAC, el contenido de titanio no modificó los tipos de intermetálicos formados en la interfase, pero sí su resistencia. Cuando se evaluaron las uniones mediante prueba al corte, se reveló que la mayor resistencia está en el contenido de 6% wt. de titanio, si se aumenta más la cantidad de partículas de Ti la resistencia comienza a disminuir. Se concluye que esta resistencia es debido a la capa de Ti_6Sn_5 formada entre el cerámico y la interfase de unión, fragilizado el ensamble cuando el intermetálico se deposita en esa zona en cantidades excesivas.

Cuando son usados elementos activos en la aleación de aporte se puede fomentar la precipitación de compuestos intermetálicos en la zona aleación-cerámico, estas fases interfaciales pueden ser mojadas fácilmente por la aleación de aporte, en otras palabras, los intermetálicos se van depositando sobre el cerámico y por lo tanto considerarse como un proceso de metalización *in situ* que mejoran en gran medida la mojabilidad. A la aleación de soldadura fuerte con este tipo de elementos activos se le denomina aleación de soldadura activa (ABA). M. Ali y col. [42] aprovechan esta información y emplean como aleación de aporte Ag-Cu-Ti basado en una serie comercial ABA (Cusil ABA y Ticusil ABA) en forma de lámina (50 μm de espesor), para unir el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag-Cu-Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a temperaturas de 815-875°C y tiempos de 2 a 300 minutos. Tres diferentes compactos de Al_2O_3 son usados, uno de alta pureza comercial (99.7% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) y los otros fabricados a partir de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (95% wt) con dos grados diferentes: $\text{SiO}_2+\text{ZrO}_2$ y Silicato de calcio. La unión por la técnica brazing fue realizada en vacío (10^{-5} mbar) o con gas inerte de argón. Además de usar un proceso de recocido para examinar la reactividad y estabilidad térmica de los ensambles Cusil ABA/ Al_2O_3 . M. Ali y col [42]. observaron que el espesor de la interfase formada no cambia al alterar la pureza de la alúmina. Como producto principal de las reacciones en la interfase ABA/ Al_2O_3 se encuentra $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$, y enseguida de esta zona se forma una capa continua de $\gamma\text{-TiO}$ en bajas cantidades (ver, figura 2.15). Cuando la unión se realiza entre 5 y 20 horas el tamaño y volumen de las partículas de $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$ disminuye, asimismo TiO aumenta bajo las mismas condiciones. Se determina que $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$ se forma inicialmente en la región cercana a la alúmina, por encima de la temperatura de fusión del ABA, enseguida ocurre la difusión de Ti para formar TiO que termina siendo depositado entre el cerámico y el $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$.

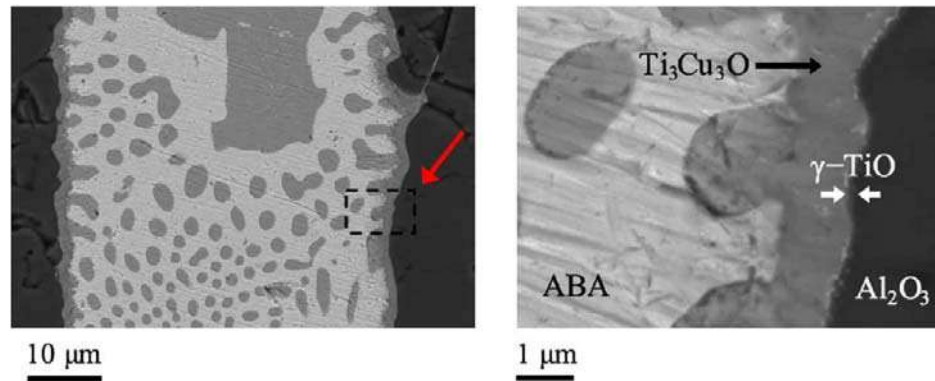


Figura 2.15 Sección transversal $Al_2O_3/Cusil\ ABA/Al_2O_3$ unida a $815^\circ C$ durante 2 minutos [42].

Por otra parte, para mejorar la resistencia mecánica de las uniones y disminuir los efectos de la diferencia entre coeficiente de expansión térmica se puede optar por el uso de partículas de reforzamiento en la interfase de unión. G. B. Niu y col. [43] unieron el sistema $Al_2O_3/Ag-Cu-Ti/TiAl$ a temperaturas entre 880 a $990^\circ C$ por 10 minutos bajo atmósfera de vacío, pero utilizando una pasta de partículas de boro con hidruro de titanio ($B+TiH_2$) en la aleación de aporte $Ag-Cu-Ti$ comercial. Se observó la formación de *whiskers* (fibras discontinuas) de TiB formados a partir de la reacción del boro con el titanio, y fueron estos *whisker* los que funcionaron como centros de nucleación para la formación de granos finos de Ti (Cu , Al) y $AlCu_2Ti$, que mejoraron en gran medida la resistencia de la unión. Cuando se tiene el refuerzo de partículas de B la resistencia al corte alcanza los $148\ MPa$ que resulta ser 246% mayor que una unión del mismo sistema sin partículas. El contenido de B controla la homogeneidad de la zona de la interfase con el cerámico, la adición de polvo de B reduce el espesor de la capa de reacción $Ti_3(Cu,Al)_3O$ contiguo a Al_2O_3 ; mientras que, aumentando el contenido de Ti en la pasta $B+TiH_2$ incrementa el crecimiento de la capa $Ti_3(CuAl)_3O$.

Prosiguiendo nuestro análisis advertimos la gran importancia de la mojabilidad de la parte cerámica, así como la importancia de la resistencia de la interfase formada. Se encuentran reportes sobre la producción de interfases compuestas (partículas cerámicas rodeadas de una matriz metálica) derivadas del propio cerámico que interactúe directamente con la interfase de unión. En esta parte indagaremos un par de investigaciones en la información sobre materiales compuestos de Al_2O_3 con diferentes matrices metálicas.

La infiltración de un metal líquido sobre el material cerámico es primordial en la formación de materiales compuestos, así tenemos a Y. Shi y col. [44] que fabricaron de compuestos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ mediante la combinación de infiltración líquida y la técnica Spark Plasma Sintering (SPS), impregnando un metal de Cu en alúmina. Se usaron dos métodos para la infiltración. En el primero se mezclaron mecánicamente en un molino planetario (QMIF planetary ball mill machine) polvos de Al_2O_3 y de Cu, enseguida se sinterizaron con SPS a 1350°C con presión de 30 MPa y 10 minutos de permanencia, bajo atmósfera de argón. El segundo caso se trató de la mezcla de Al_2O_3 y Cu en polvo mediante molienda de bolas, posteriormente se fabricaron compactos en verde a 300 MPa de presión durante 60 segundos, luego un bloque de Cu fue fundido sobre el cuerpo verde $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$, y se infiltró durante 1.5 horas a 1350°C , con atmósfera de argón como gas de protección. Para lograr la mojabilidad de Cu líquido durante la sinterización, el procedimiento de infiltración se realiza a una temperatura más alta al punto de fusión del Cu, asegurando la reducción de la energía de superficie, en otras palabras, se garantiza un ángulo de mojado menor a 90° . Adicionalmente, es necesario superar la diferencia de presión derivada de la capilaridad del Cu en la etapa de fusión, que puede ser vencido más fácilmente con el SPS. Todavía cabe señalar que la formación de óxidos (CuO y Cu_2O) y aluminatos de cobre (CuAlO_2) promueven la infiltración del Cu en la matriz de Al_2O_3 , ocasionado por la interdifusión o redistribución de los elementos químicos durante la sinterización. En ambos procesos (SPS y sin presión) el Cu se fundió y distribuyó dentro de la matriz cerámica, pero en SPS fue más homogénea, SPS alcanza la densidad relativa de 99.1% y una dureza de 842 HV, presentando una mayor densidad y mayor resistencia a la fractura que el de infiltración sin presión, con una dureza de 693 HV y 82.5% de densidad relativa la estructura de los compuestos se observa en la figura.2.16.

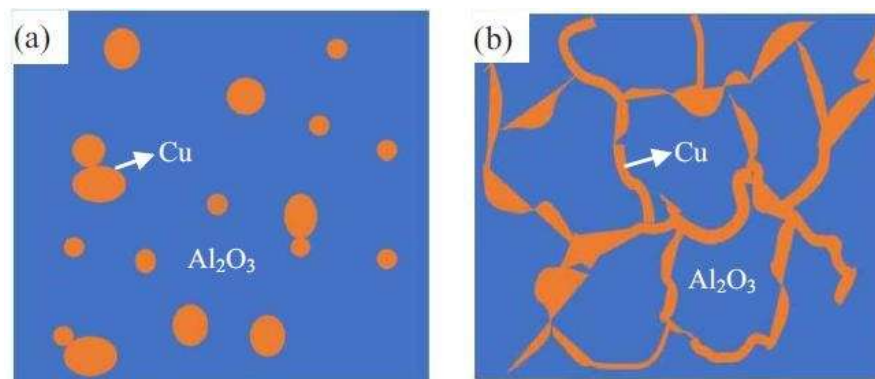


Figura 2.16 Esquema del compuesto $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$, a) sinterización de infiltración sin presión, b) sinterización SPS [44].

S. Meir y col. [45], evaluaron propiedades mecánicas de compuestos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ fabricados mediante SPS (spark plasma sintering). A partir de polvos comerciales de alúmina e hidruro de titanio, se realizaron mezclas de estos materiales al 0, 20, 40, 60, 80 y 100 wt% de TiH_2 para analizar el efecto del titanio, la sinterización se realizó a 1300°C en vacío durante 30 minutos, con una presión uniaxial de 64 MPa. El análisis de la microestructura revela la distribución homogénea de titanio y granos de alúmina en el compuesto fabricado, los granos de Al_2O_3 son de tamaño submicrométrico y los de Ti de tamaño micrométrico, en consecuencia, la estructura fina proporciona un incremento en la dureza, módulo de Young y resistencia a la flexión. Los compuestos contaron con menor resistencia a la fractura que con alúmina pura, cuando se realiza la indentación Vickers se originan grietas que cruzan fácilmente la matriz de titanio pero que rodean los granos de alúmina. Por último, la descomposición de alúmina y disolución de alúmina y oxígeno en titanio se presenta durante el proceso formando una solución sólida $\alpha\text{-Ti}(\text{Al}, \text{O})$ en el compuesto.

En resumen, diversos factores se involucran para unir sistemas cerámico a metal, ya sea por unión brazing o en producción de compuestos, Al_2O_3 tiene buena compatibilidad con titanio y cobre según lo revisado en esta última parte. En concreto, en esta investigación se usa la técnica brazing para realizar uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, como aleación de aporte se emplea una lámina $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$ y un compacto cerámico con porosidades para examinar el comportamiento de la interfase de unión. Examinando el diagrama de equilibrio Ti-Cu, mostrado en la figura 2.17, observamos que el punto de fusión se encuentra muy cercano a 1000°C . Esta última resulta un parámetro esencial ya que nos muestra la temperatura mínima a la que debe llevarse a cabo la unión, es necesario recalcar que por encima de dicha temperatura la aleación está en estado líquido, por lo tanto, cumple con el requisito básico para soldadura fuerte: llevar a estado líquido el elemento de unión.

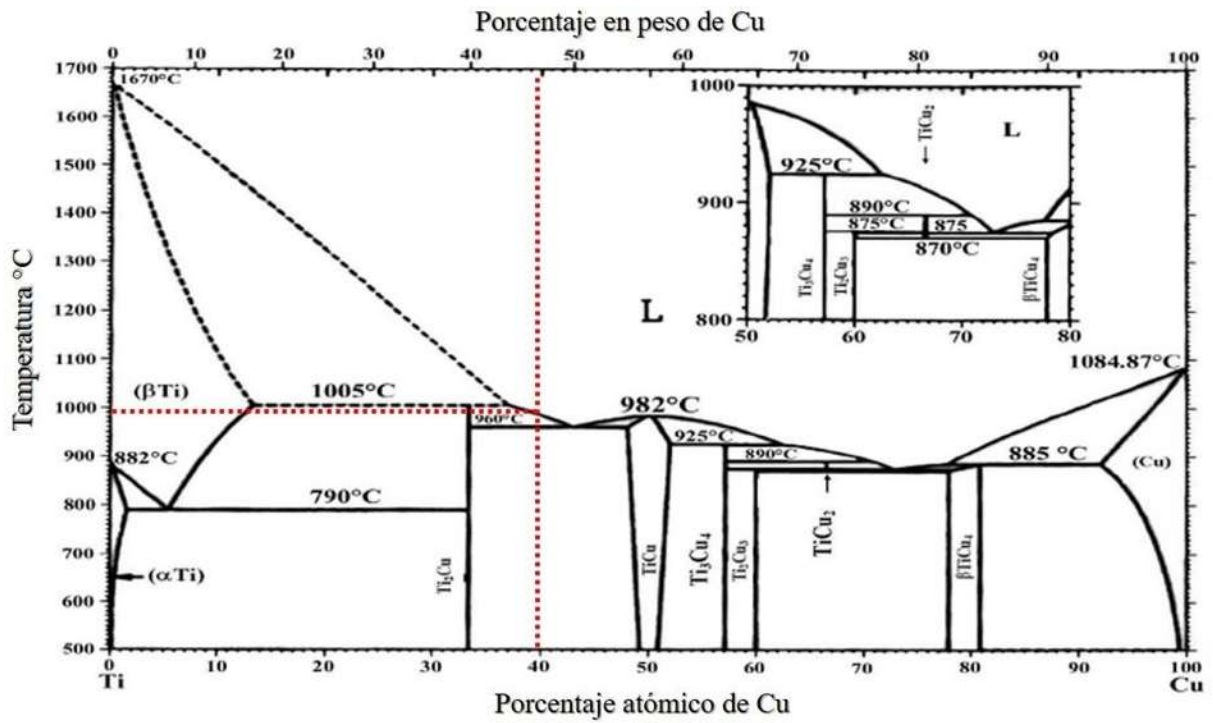


Figura 2.17 Diagrama de equilibrio Ti-Cu [46].

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el proceso experimental empleado, el cual se representa con un diagrama de flujo (ver, figura 3.1). Enseguida, se describe de manera detallada las técnicas y equipos utilizados en el presente trabajo de investigación.

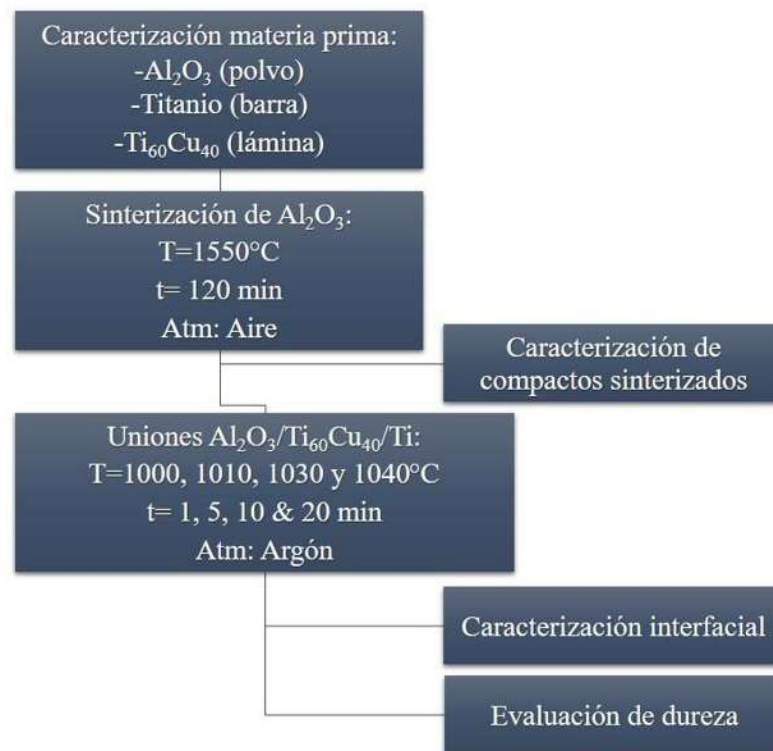


Figura 3.1 Diagrama de la metodología experimental.

3.1 Materiales de inicio

Para realizar la unión disímil se eligieron como materiales base Al_2O_3 y Titanio. A partir de polvos de Al_2O_3 de alta pureza (99.9%) de grado comercial se fabricaron los compactos cerámicos, por otra parte, el Titanio de pureza (99.7%) comercial se encontraba en forma de barra, por lo cual fue cortado en secciones de ~ 2.5 mm por medio de una cortadora IsoMET BUHELER utilizando un disco de diamante de baja densidad. Como elemento de unión se seleccionó una aleación amorfa

de $Ti_{60}Cu_{40}$ de 65 μm de espesor, fabricada por el grupo de trabajo del Dr. Ignacio A. Figueroa del Instituto de investigaciones en materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). En la tabla 3.1 se muestran las características generales de los materiales de inicio utilizados en este trabajo de investigación.

Tabla 3.1 Materiales de inicio.

Material	Forma	Dimensiones (mm)		Proveedor
		Diámetro	Espesor	
Al_2O_3	Cilindro	6.25	~3	Grado comercial
Ti	Cilindro	6.40	~2.5	Alfa Aesar A Johnson Matthey Company
$Ti_{60}Cu_{40}$	Lámina	-	0.065	Instituto de investigaciones en materiales UNAM

3.1.1 Caracterización y fabricación de compactos cerámicos Al_2O_3

En primer lugar, se analizaron los polvos de Al_2O_3 y NH_4HCO_3 de los cuales se partió con el propósito de conocer sus características fundamentales. Se realizó difracción de rayos x en el Difractómetro D8 ADAVANCE DAVINCI con el fin de identificar las fases presentes en los polvos, de 10 a 90° con un paso de 0.02° y un tiempo entre medida de 2.0/s. Para conocer el tamaño de partícula se tomaron imágenes en Microscopio Electrónico de Barrido JSM-6400, por otra parte, al polvo Al_2O_3 se realizó granulometría en el equipo COULTER® LS a fin de corroborar los datos adquiridos; cabe señalar que los polvos de NH_4HCO_3 son solubles en agua y por lo tanto no se pudo realizar la medición de tamaño de partícula dado que un medio acuoso se utiliza para dispersar las partículas en este equipo.

A partir de los polvos comerciales anteriores, se fabricaron dos tipos de compactos cerámicos: el primer caso se trata de un compacto de Al_2O_3 en su totalidad, y el segundo con una mezcla de Al_2O_3 +5% de NH_4HCO_3 ocupando 1 mm de espesor en el compacto con el objetivo de obtener un compacto cerámico con una porosidad superficial, (ver, figura 3.2). A continuación, se enlista y se describe el proceso de fabricación de los compactos.

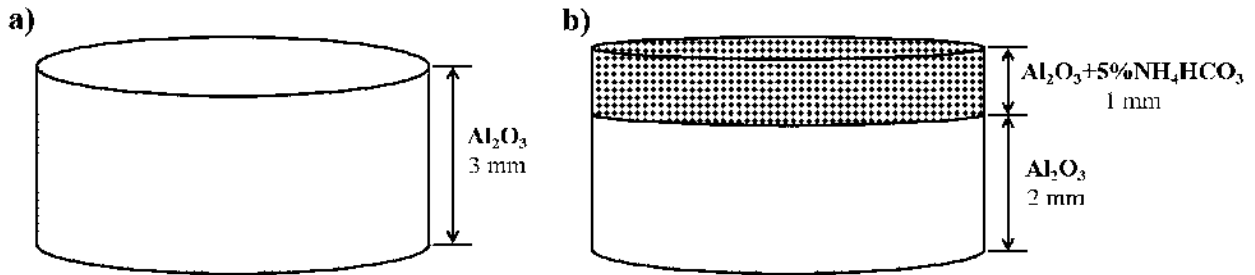


Figura 3.2 Tipos de compactos cerámicos fabricados, a) Pieza completa de Al_2O_3 y b) Pieza con 1 mm de $Al_2O_3+5\%NH_4HCO_3$.

1. Se efectuaron los cálculos correspondientes para: la composición de polvos de la mezcla $Al_2O_3+5\%NH_4HCO_3$ (ANEXO A.1), y, de la cantidad de polvo Al_2O_3 necesario para los dos tipos de compactos (ANEXO A.2). Se procuró que los compactos después del proceso de sinterización mantengan las dimensiones de ~ 6 mm de diámetro y ~ 3 mm de espesor.
2. En una balanza digital de precisión se pesaron las cantidades calculadas de polvos. Para los compactos con un 1 mm de espesor $Al_2O_3+5\%NH_4HCO_3$ previamente los polvos fueron mezclados manualmente.
3. Posteriormente los polvos se prensaron a 15 MPa (1.2 ton) en una prensa japonesa hidráulica modelo NT-H5. Para el primer caso de compactos, se incorporó el polvo Al_2O_3 al interior del dado de compactación, se sacudió con movimientos oscilatorios con el objeto de mejorar el acomodo de los polvos y se aplicó la carga correspondiente para la conformación de la pieza completa Al_2O_3 ; en el segundo caso, pieza con 1 mm de $Al_2O_3+5\%NH_4HCO_3$, se comenzó agregando la mezcla $Al_2O_3+5\%NH_4HCO_3$ dentro del dado y enseguida se adicionó el polvo Al_2O_3 , se sacudió el dado como en el caso anterior, y se prensaron los polvos.

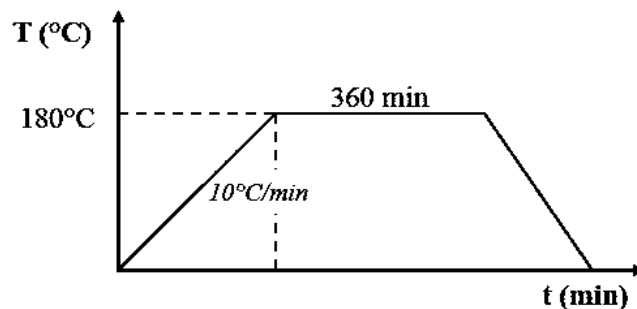


Figura 3.3 Rampa para eliminación de sales NH_4HCO_3 de compacto en verde.

4. Para la eliminación de sales (pieza con 1 mm $\text{Al}_2\text{O}_3+5\%\text{NH}_4\text{HCO}_3$), se llevaron las piezas a un horno convencional a una temperatura de 180°C , el ciclo usado se muestra en la figura 3.3, con lo cual se consiguió una porosidad superficial en el compacto.
5. Se realizó una calcinación (pre sinterizado) a todos los compactos a una temperatura de 1100°C durante 1 hora.
6. Finalmente, en un horno de alta temperatura se llevó a cabo la sinterización de los compactos a una temperatura de 1550°C durante 2 h (ver, figura 3.4).

Se tomaron 2 muestras sinterizadas correspondientes a cada tipo de compacto y se observaron en el Microscopio Electrónico de Barrido JSM-6400 después de ser pulidas con alúmina de $0.05\mu\text{m}$.

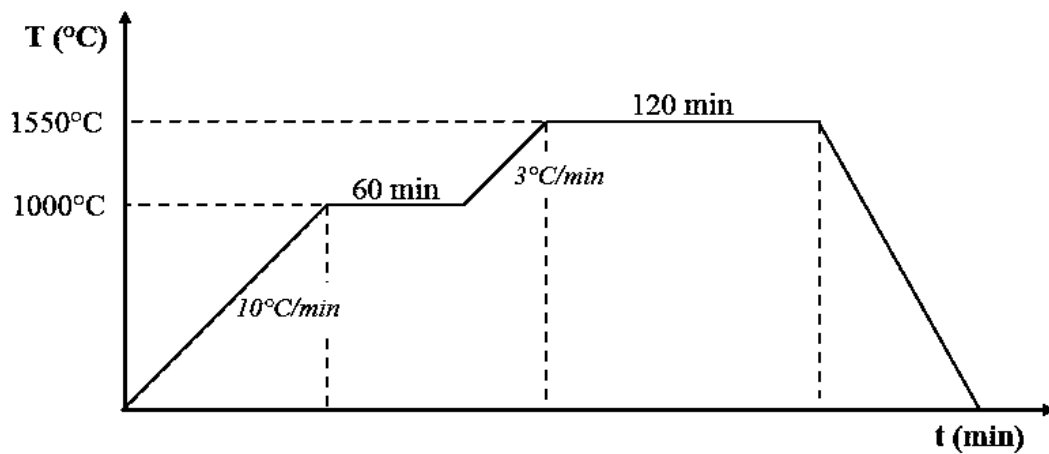


Figura 3.4 Ciclo de sinterización de compactos Al_2O_3 .

Después de la sinterización de los compactos, se procedió a realizar la medición de la densidad por el método de Arquímedes, basados en las normas ASTM C-20 Y ASTM C-373 enfocadas en ladrillos refractarios (refractory brick) y productos cerámicos sinterizados (fired White ware). Se tomaron 5 muestras representativas de cada serie de compactos sinterizados de Al_2O_3 (pieza completa de Al_2O_3 y pieza con 1 mm de $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{NH}_4\text{HCO}_3$) para realizar la prueba de Arquímedes, el procedimiento utilizado para medir la densidad se muestra a continuación:

1. Se secaron los compactos en un horno convencional a 150°C durante 1 hora, con el objetivo de eliminar toda la humedad que pueda permanecer dentro del compacto. Los compactos secos (D) se pesaron en una balanza analítica.

2. Se procedió a sumergir los compactos en agua destilada hirviendo durante 5 horas, después se dejaron las muestras sumergidas durante 24 horas más, asegurando que los compactos se encontraran completamente cubiertas de agua durante todo el tiempo. Con ayuda de un dispositivo para la prueba de Arquímedes y la balanza analítica, se tomó el peso de los compactos suspendidos (S) en agua destilada.
3. Con una gasa se retiró el exceso de agua encontrada en el exterior de la superficie de los compactos. Enseguida se determinó la masa saturada (M) de cada pieza sinterizada pesándolos en la balanza.
4. Con los datos obtenidos en cada etapa de la prueba, se realizaron los cálculos de densidad en bulto y relativa siguiendo las normas ASTM anteriormente mencionadas (ver, ANEXO A.3).

3.1.2 Caracterización de Titanio y aleación metálica de aporte Ti₆₀Cu₄₀

El titanio fue entregado en forma de varilla de 6.4 mm de diámetro, mientras que la aleación metálica Ti₆₀Cu₄₀ fue en forma de lámina, se procedió a cortarlos en secciones más pequeñas (ver, tabla 3.1) para su uso y mejor manipulación en las siguientes etapas. Como se explicó en el capítulo anterior, el titanio sufre una transformación alotrópica cerca de la temperatura de 882°C y al realizar las uniones Al₂O₃/Ti se trabaja con temperaturas mayores a 1000°C, por lo tanto, se realizó un análisis del titanio comercial en el dilatómetro vertical LINSEIS L75 para identificar el rango de temperatura en el que presenta dicha transformación (ver, figura 3.5).

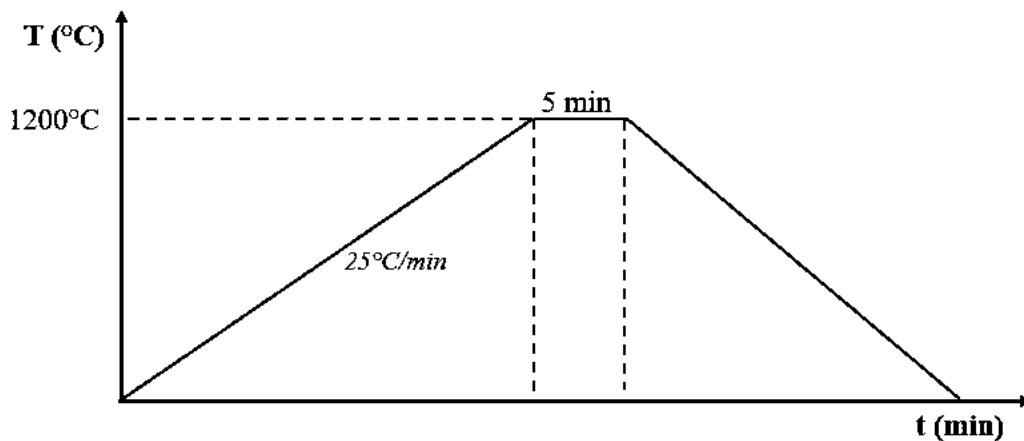


Figura 3.5 Rampa para análisis de transformación alotrópica de titanio en el dilatómetro LINSEIS L75.

Se identificaron las fases del titanio comercial ($Ti_{\text{comercial}}$), el titanio después del análisis en el dilatómetro ($Ti_{\text{dilatómetro}}$) y de la aleación $Ti_{60}Cu_{40}$ por medio de difracción de rayos X (Difratómetro D8 ADAVANCE DAVINCI) en el rango de 10 a 90° con un paso de 0.02° y un tiempo entre medida de 2.0 s.

Se empleó el microscopio óptico para observar la microestructura de las tres muestras metálicas. En primer lugar, $Ti_{\text{comercial}}$ y $Ti_{\text{dilatómetro}}$ se desbastaron con lijas de carburo de silicio del #100 al #2000, enseguida se pulieron con alúmina de 1, 0.3 y 0.05 μm , las muestras se limpiaron con alcohol comercial en una tina de ultrasonido durante 5 minutos; la aleación metálica $Ti_{60}Cu_{40}$ solo tuvo la limpieza como se describe en la última parte. En segundo lugar, se atacaron las tres muestras con Kroll's reagent (1-3 ml HF, 2-6 ml HNO_3 , 100 ml H_2O , según la norma ASTM No. 192) durante 30 segundos.

3.2 Preparación de los materiales para uniones cerámico/metal.

Para el material cerámico base se usaron 3 tipos diferentes de compactos: Al_2O_3 con baja densificación (Al_2O_3 -CP), Al_2O_3 con 1 mm de porosidad superficial (Al_2O_3 -PS) y, Al_2O_3 con muy alta densificación (Al_2O_3 -CD). Los dos primeros corresponden a los cerámicos sinterizados a partir de polvos comerciales presentados en el capítulo 3.1.1, y el tercero se refiere a un compacto sinterizado de Al_2O_3 con 94% de densificación, el cual fue proporcionado por el laboratorio de Unión de Materiales del IIMM. Este último, al tratarse de un compacto libre de porosidades, nos dio la oportunidad de observar y comparar la interfase de unión con los sistemas porosos; no obstante, solo se realizaron un par de uniones con Al_2O_3 -CD debido a las limitaciones respecto a la cantidad de compactos cerámicos disponibles. El metal base y la lámina de aleación metálica de aporte para las uniones disímiles fueron titanio comercial y $Ti_{60}Cu_{40}$ respectivamente. La preparación de los arreglos $Al_2O_3/Ti_{60}Cu_{40}/Ti$ se realizó como se muestra en los siguientes puntos:

1. En primer lugar, para preparar la superficie del titanio, las piezas de titanio fueron desbastadas con lijas de carburo de silicio del #100, #240, #300, #500, #600, #1000 y #2000, enseguida se lavaron con alcohol en una tina de ultrasonido durante 5 minutos y se secaron al aire.

2. En segundo lugar, se rayó la superficie de las piezas de titanio y de los compactos de Al_2O_3 de cada tipo, con una lija de carburo de silicio de tamaño de grano de 280; este acabado tiene la finalidad de que al conseguir que ambos materiales base posean una superficie similar, y sea más factible reproducir el proceso en experimentos posteriores.
3. A continuación, las piezas de titanio, los compactos Al_2O_3 y los trozos de lámina $Ti_{60}Cu_{40}$ se limpiaron en una tina de ultrasonido con alcohol etílico durante 5 minutos, asegurándonos de que eliminaran residuos contaminantes superficiales, enseguida fueron secadas pieza por pieza con aire caliente con el uso de una secadora.
4. Se realizó el montaje de las piezas en un arreglo tipo sándwich: $Al_2O_3/Ti_{60}Cu_{40}/Ti$. Para empezar, el dado de grafito donde se ensambla la unión se recubre completamente con nitruro de boro, a fin de evitar que se adhieran contaminantes del grafito al arreglo, después con el uso de pinzas se colocan una a una cada pieza en la forma del arreglo tipo sándwich.

La figura 3.6 muestra un esquema de la colocación de los ensambles según cada tipo de compacto cerámico Al_2O_3 utilizado.

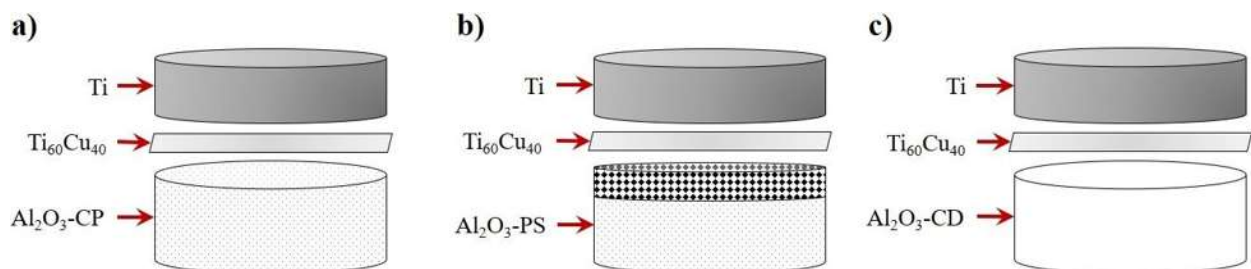


Figura 3.6 Arreglo para las uniones $Al_2O_3/Ti_{60}Cu_{40}/Ti$ variando el tipo de compacto cerámico, a) Al_2O_3 -CP compacto con cuerpo poroso, b) Al_2O_3 -SP compacto con porosidad superficial, c) Al_2O_3 -CD compacto con cuerpo completamente densificado.

3.3 Proceso de unión sistema $Al_2O_3/Ti_{60}Cu_{40}/Ti$

A continuación, se muestra el procedimiento de unión de los ensambles, es importante señalar que este proceso se siguió en todos los arreglos sin importar el tipo de compacto usado.

1. El dado de grafito con los materiales a unir ya montados, se colocó dentro de la cámara del horno horizontal Carbolite STF 1500, cuidando que se encontrara en el centro de la cámara del mismo (ver, figura 3.7).

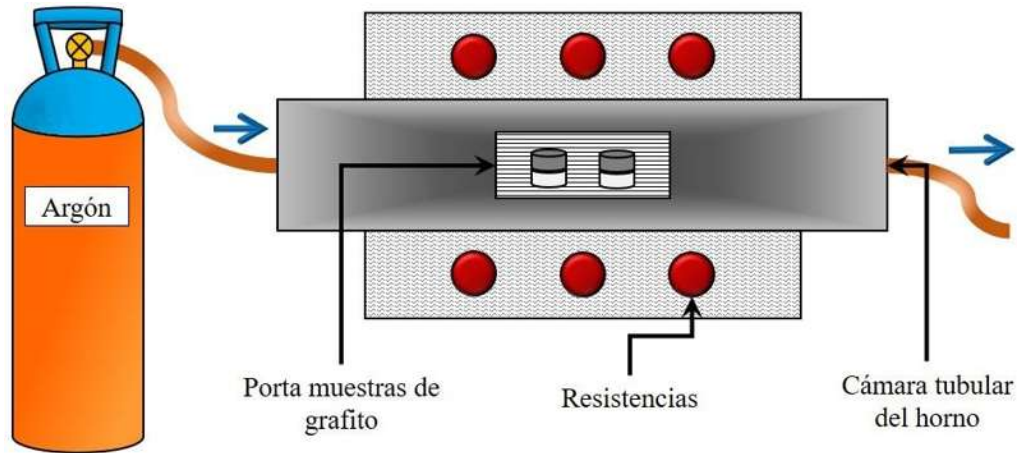


Figura 3.7 Esquema cámara de horno.

2. Enseguida se sellaron los extremos de la cámara del horno (tubo) y, se purgó el aire que se encontraba dentro inyectando un gas inerte (argón), este gas se mantuvo en circulación durante todo el proceso de unión para reducir en la mayor medida la oxidación que pudieran presentar los materiales a unir, dado que la formación de una capa de óxido sobre la superficie de los materiales es perjudicial para establecer la unión entre ellos.
3. Se programó el horno con el ciclo de calentamiento mostrado en la figura 3.8. La velocidad de calentamiento fue de 25°C por minuto hasta alcanzar la temperatura de 850°C, tuvo un tiempo de permanencia de 5 minutos con objeto de estabilizar la temperatura del horno, después se alcanzó la temperatura y tiempo específico para cada unión bajo la misma velocidad de calentamiento.
4. Debido a la transformación alotrópica del titanio y a la contracción térmica de los metales con los que se estaba trabajado, el enfriamiento de las uniones fue controlado desde la temperatura de unión hasta los 800°C, con una velocidad de enfriamiento de 5°C por minuto.

Las variables empleadas en la producción de las uniones por el método *brazing* se fueron:

- Temperatura de unión: 1000, 1010, 1030 y 1040°C.
- Tiempo de unión: 5, 10 y 20 minutos.
- Atmósfera: Gas argón.

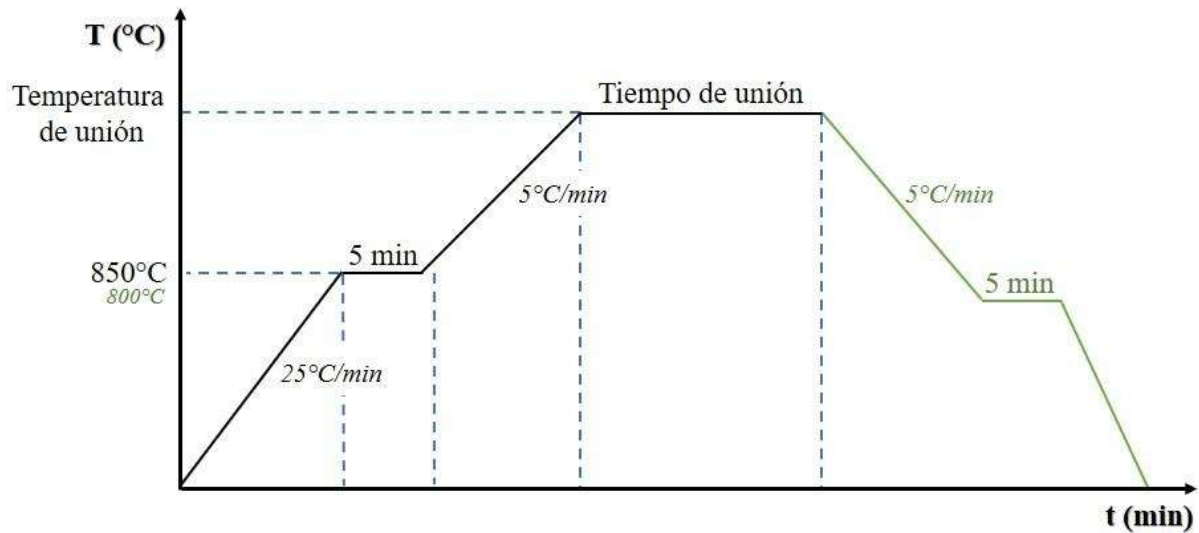


Figura 3.8 Ciclo de calentamiento para el proceso de unión.

3.4 Caracterización de la interfase de unión

Finalizado el proceso de unión se extrajo el dado de grafito de la cámara del horno, los ensambles fueron retirados del mismo y posteriormente se montaron en una resina polimérica de secado rápido, con el propósito de manipularlos de mejor manera en las etapas posteriores referidas a el análisis de la interfase. Las muestras sin unir no se montaron en resina, éstas se enviaron a difracción de rayos X en el Difractómetro D8 ADAVANCE DAVINCI, donde se usó la técnica de haz rasante en un rango de barrido de 10 a 90° .

Las muestras $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}/\text{Ti}$ se seccionaron transversalmente en una cortadora IsoMet BUEHLER con disco de diamante de baja densidad, se corta con este tipo de disco y a una baja velocidad para no destruir o dañar en lo menor posible la interfase formada. Después, las muestras fueron pulidas a espejo usando en forma secuencial alúmina de 1 , 0.3 y $0.05 \mu\text{m}$; cabe mencionar que, entre cada cambio de alúmina las muestras se limpiaron con alcohol para evitar contaminantes o residuos de la misma alúmina en la superficie que pudieran dificultar el pulido y el análisis posterior de los ensambles. Finalmente, las muestras se lavaron en una tina de ultrasonido con alcohol durante 5 minutos y posteriormente fueron secados con cuidado con aire caliente.

3.4.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Los microscopios JEOL JSM-7600F y JSM-6400 se usaron para analizar la interfase de unión. En microscopia electrónica de barrido (SEM) las muestras para analizar deben tener una superficie sólida, lisa seca y conductora de electricidad, esto se debe a que un haz de electrones incide sobre la superficie de la muestra, el detector capta los electrones que interactuaron en la muestra y se representan en una imagen ampliada de la zona observada. Las uniones que se fabricaron en este trabajo están conformadas por una parte no conductora (cerámico Al_2O_3), por lo tanto, se metalizó la superficie de los ensambles con carbono en el equipo marca 108carbon/A Sputter-Coater. Los análisis que se realizaron se describen en los siguientes puntos.

- ❖ Imágenes: Para analizar la interfase de las uniones se tomaron imágenes a alta resolución y ampliación en la muestra, en un rango de ampliación que va desde 250x hasta 5000x.
- ❖ Electron probe micro-analysis (EMPA): Se utilizó para obtener información cuantitativa de los elementos presentes en la muestra por medio de un análisis elemental sobre la superficie de unión.
- ❖ Chemical concentration map (elemental mapping). Es una técnica cualitativa, expuso la distribución atómica de los elementos químicos en la interfase de unión.
- ❖ Line Scan: Se analizó la interfase desde la zona del cerámico, pasando por la interfase formada y finalizando en el titanio, por medio de un barrido en línea, con lo cual se puede observar la difusión de los elementos a lo largo de esta zona.

3.4.2 Pruebas de dureza

Para conocer la dureza de la interfase formada se procedió a realizar pruebas de micro-indentación en las muestras unidas. En primer lugar, las muestras cortadas transversalmente se montaron en resina de secado rápido sobre un molde especial de silicón de 1 cm^3 , enseguida se pulieron las superficies con alúmina de $1\text{ }\mu\text{m}$ y se limpiaron en ultrasonido durante 5 minutos.

A continuación, en el equipo de Automatic hardness testing system AUTOVICK Mitutoyo HM-200, que maneja un indentador de diamante de forma piramidal, se realizaron las indentaciones sobre las muestras las cuales siguieron una línea recta recorriendo las zonas de titanio, interfase de unión formada y Al_2O_3 . Para las primeras dos zonas se utilizó una carga de 0.05 kg, mientras que

en la zona de Al_2O_3 fue de 0.1 kg, y el tiempo de indentación fue de 15 segundos. Los datos recopilados se trataron en el software integrado en el equipo.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de materiales de inicio

En esta primera parte se describirán las características de las materias primas previo al proceso de unión. Estas fueron analizadas por diferentes técnicas, según lo requerido para cada material.

4.1.1 Compactos de Al₂O₃

En primer lugar, se analizaron los polvos de partida para la fabricación de los compactos cerámicos necesarios en las uniones. Los resultados de distribución de tamaño de partícula realizados a los polvos cerámicos derivaron en una serie de estadísticas de volumen geométrico de Al₂O₃. El promedio del tamaño de partícula (media) fue 10.82 μm, el valor medio de los valores (mediana) es de 11.46 μm, y las partículas de 10.29 μm son las que se encuentran en mayor cantidad en nuestros polvos (moda). La distribución de tamaño de partícula varía desde 0.375 μm hasta 948.3 μm, este amplio rango de tamaños puede ser favorable durante la formación del cuerpo verde del cerámico (compactación), los huecos establecidos por las partículas más grandes pueden ser ocupados por las partículas más pequeñas; la figura 4.1 muestra la gráfica de tamaño de partícula.

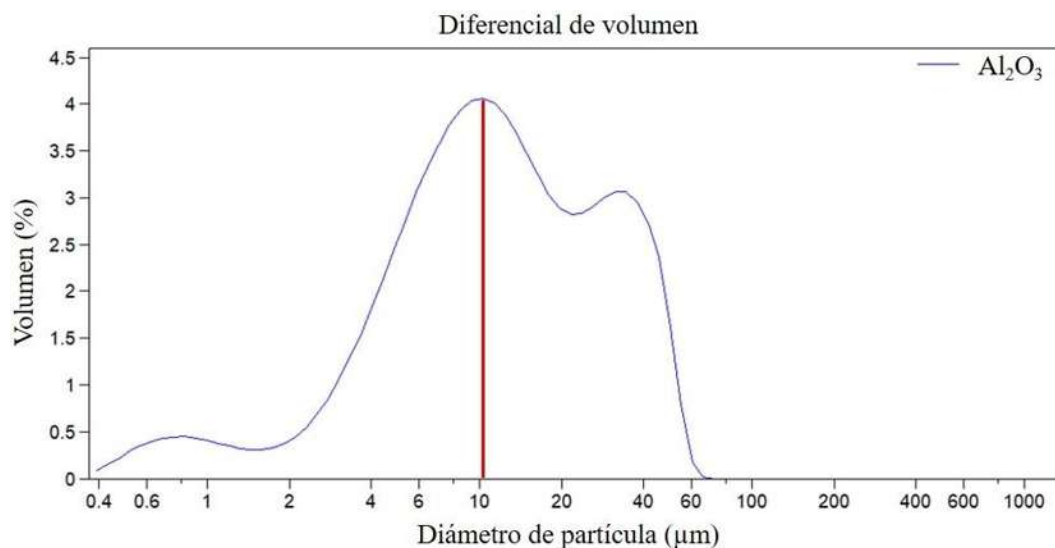


Figura 4.1 Distribución del tamaño de partícula de Al₂O₃.

Enseguida se examinaron los tamaños y morfologías de las partículas del polvo Al_2O_3 mediante imágenes en el microscopio electrónico de barrido (SEM), que se muestran en la figura 4.2. Se percibe que las partículas varían mucho en su tamaño, partículas medianas ($\sim 10 \mu\text{m}$) en su mayoría, y también en cantidades significativas partículas menores a $1 \mu\text{m}$. Además, en su morfología se aprecian partículas semi-ovaladas y de forma irregular. Corroboramos entonces la diversidad en la distribución de tamaño de partícula de polvos iniciales que se presentan en la figura 4.2.

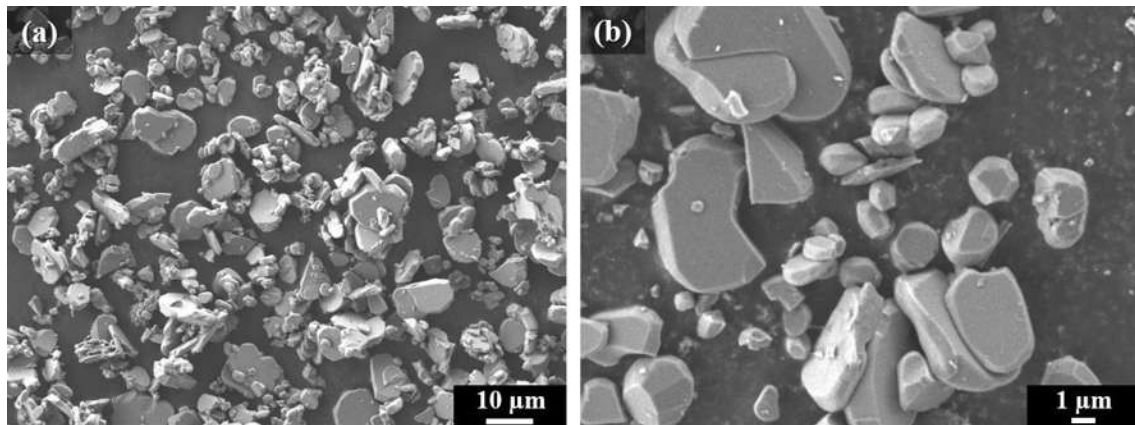


Figura 4.2 Polvos de Al_2O_3 a) 1000x de aumentos y b) 5000x de aumentos.

Igualmente, los polvos de bicarbonato de amonio (NH_4HCO_3) se fotografiaron por SEM. Las partículas de NH_4HCO_3 son varias veces mayores en tamaño comparados con las partículas de Al_2O_3 , de forma general encontramos que las partículas de amonio tienen formas irregulares, presentan rugosidad sobre la superficie y cuentan con un tamaño en el rango 100 a $300 \mu\text{m}$ aproximadamente, como es mostrado en la figura 4.3.

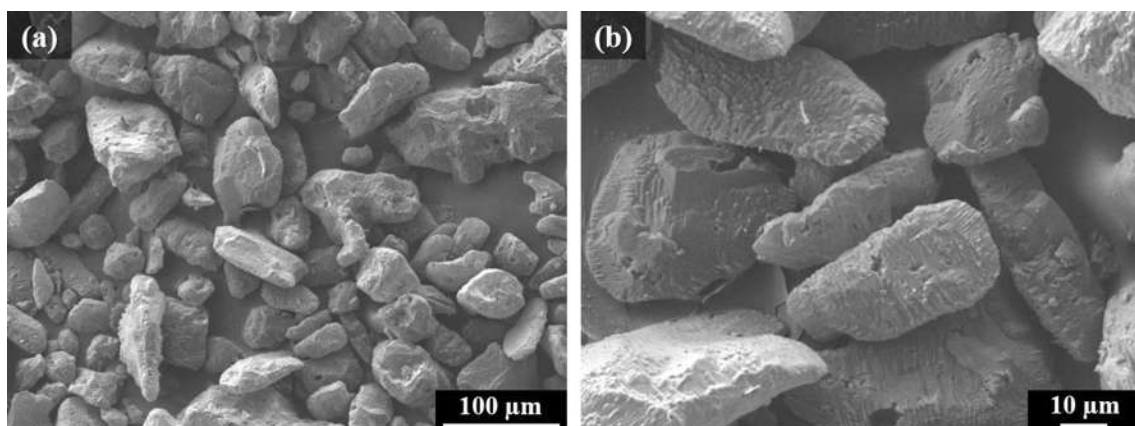


Figura 4.3 Polvos NH_4HCO_3 a) 250x de aumentos y b) 1000x de aumentos.

Los polvos NH_4HCO_3 se analizaron por difracción de rayos X (DRX) para conocer la composición y las fases presentes en el material, como resultado se encontró la tarjeta de difracción No. 04-016-3261 que corresponde a dicho bicarbonato. El difractograma de dichos polvos es mostrado en la figura 4.4, donde se observan que no se encuentran fases ajenas a este material, concluyendo que no se encuentran contaminaciones en los polvos y se tiene la certeza de la integridad del material.

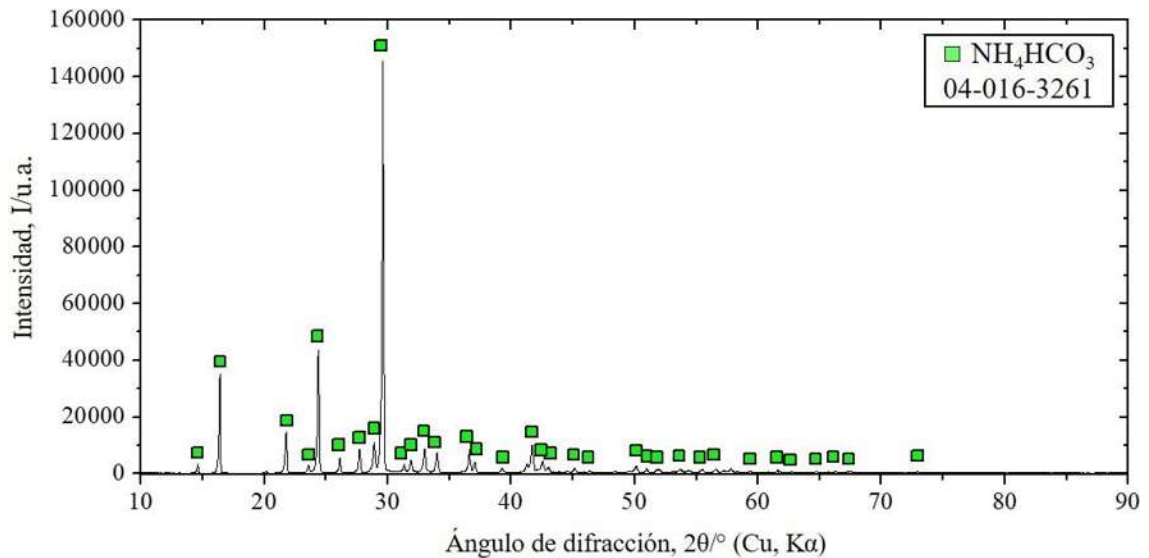


Figura 4.4 Difractograma de polvos de NH_4HCO_3 .

Por DRX se examinó Al_2O_3 antes y después del proceso de sinterización, es decir, se estudiaron los polvos iniciales y los compactos posterior al tratamiento a alta temperatura. El difractograma correspondiente a los polvos Al_2O_3 se presenta en la figura 4.5a, mientras que la figura 4.5b muestra los datos de Al_2O_3 después de la sinterización a 1550°C durante 2 horas (ver, sección 3.1.1). La tarjeta que corresponde a los patrones de difracción es la No. 01-075-1865, donde el espectro indica que Al_2O_3 tiene una celda unitaria hexagonal con parámetros de red $a=0.4764$ nm y $c=1.3$ nm. Con estos resultados concluimos que el difractograma de la figura 4.5a corresponde a la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ donde no aparecen partículas contaminantes u otros residuos ajenos al material, posteriormente al proceso de sinterización el material continúa conservando la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, como es mostrado en la figura 4.5b; sin embargo, se hace notar la disminución en la intensidad de los picos principales. Hay que mencionar además que también se le realizó DRX a la mezcla de polvos $\text{Al}_2\text{O}_3+5\%\text{NH}_4\text{HCO}_3$, no obstante, al tener una cantidad muy pequeña de bicarbonato, solamente se detectó la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

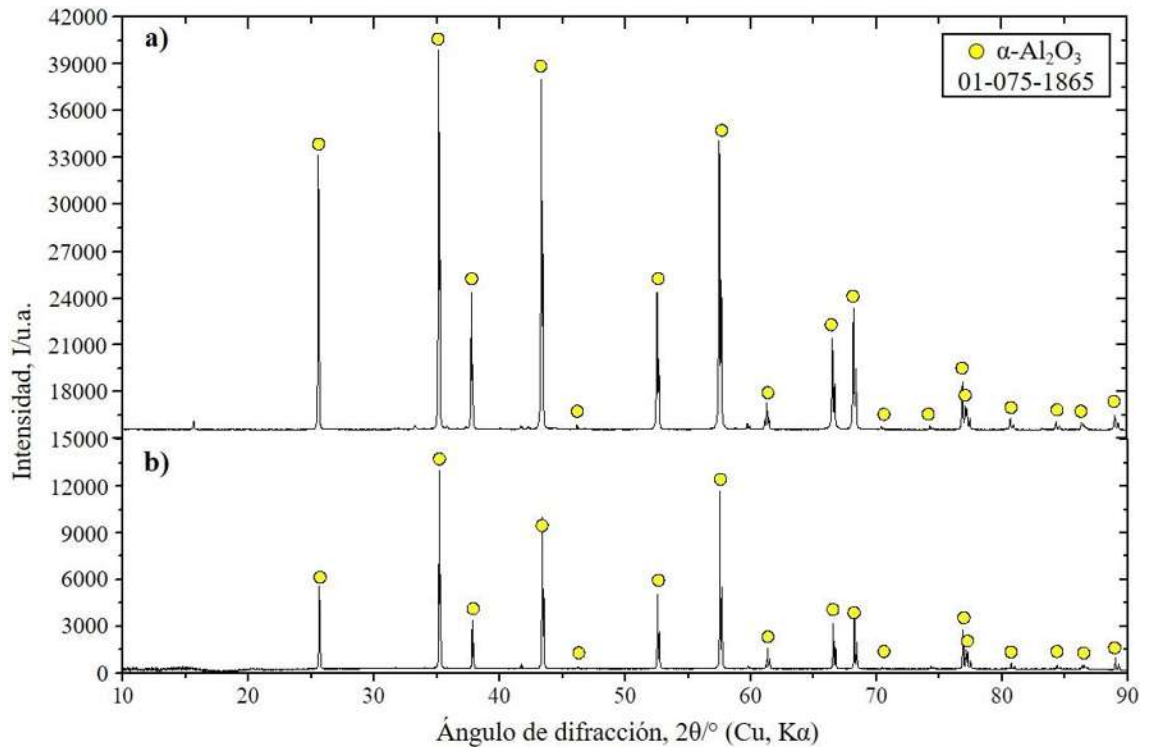


Figura 4.5 Difractograma de a) polvos de Al_2O_3 y, b) Al_2O_3 sinterizada a 1550°C por 2 h.

Continuando el análisis, se tomaron imágenes de los compactos sinterizados a 1550°C fabricados a partir de polvos $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el SEM. Como se mencionó en la sección 3.1 de este trabajo, los compactos fabricados fueron de dos tipos, usando solamente polvos de Al_2O_3 y una segunda serie con la mezcla $\text{Al}_2\text{O}_3+5\%\text{NH}_4\text{HCO}_3$. La figura 4.6 presenta la imagen SEM en el modo de electrones secundarios del compacto Al_2O_3 con el cuerpo poroso, denominado $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CP}$ a partir de este punto, el cual corresponde a la serie fabricada solamente con Al_2O_3 . En los compactos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CP}$ se observa que se presentan porosidades en el cuerpo cerámico, además que en los granos de Al_2O_3 no se encuentra el crecimiento de cuellos habitualmente presentados cuando se alcanza la máxima densificación del material, en su lugar se presenta una sinterización parcial de los compactos cerámicos [15,16]. Las porosidades no se encuentran en cantidades excesivas en el compacto cerámicos (ver figura 4.6a), sin embargo, el tamaño de los poros se halla en rango de macroporos (≥ 50 nm), de poca profundidad, y se observa que presenta una configuración irregular poco definida (ver, figura 4.6b).

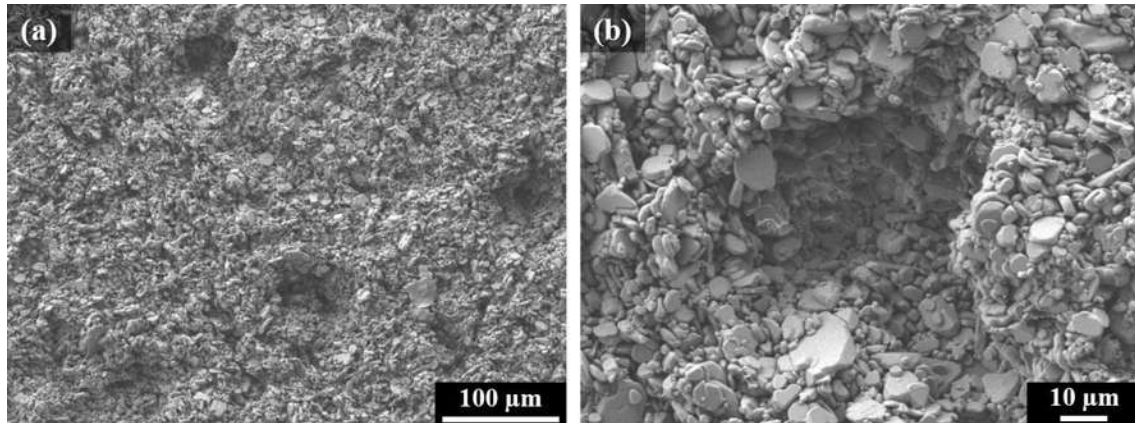


Figura 4.6 Imagen MEB zona superficial del compacto de Al_2O_3 -CP pulido, a) 250x y b) 1000x de aumentos.

La figura 4.7 muestra compacto de Al_2O_3 con porosidad superficial, denominado Al_2O_3 -SP, el cual se refiere a los compactos que se fabricaron a partir de una mezcla de polvos $Al_2O_3+5\%NH_4HCO_3$. La función del polvo NH_4HCO_3 es esencialmente participar como partículas de sacrificio para la formación de porosidades en la superficie del material.

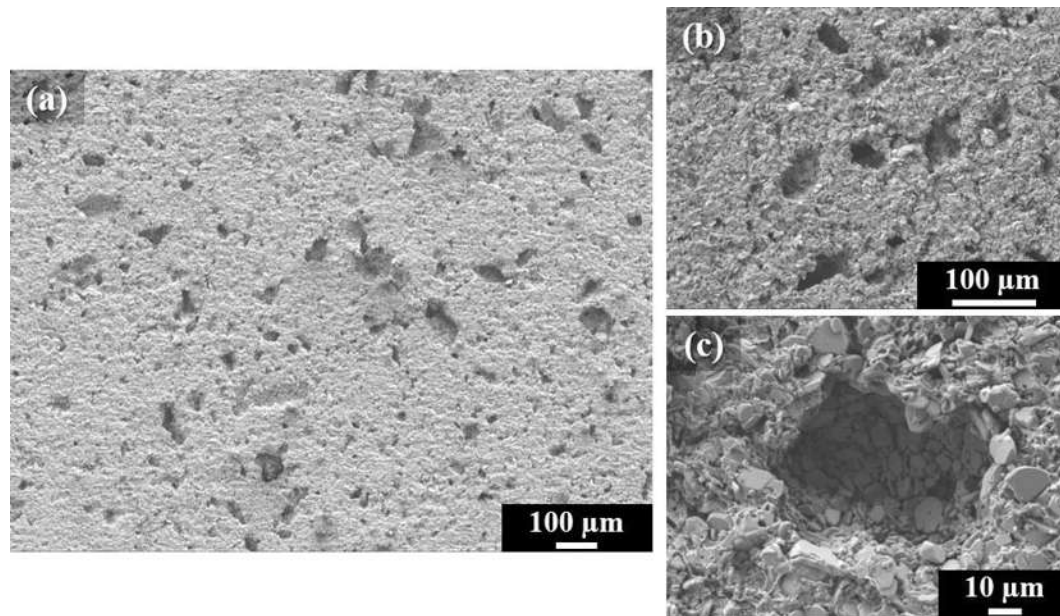


Figura 4.7 Imagen MEB zona superficial del compacto de Al_2O_3 -PS pulido, a) 75X, b) 250x y c) 1000x de aumentos.

En metalurgia de polvos es común el uso del NH_4HCO_3 para la fabricación de compuestos porosos, lo llaman el formador de poros o espaciador ideal, debido a que estos polvos no tienen influencia en la microestructura o las fases constituyentes del material a sinterizar debido a que son eliminados fácilmente a relativamente baja temperatura en una etapa anterior a este proceso [47,48]. Los

compactos Al_2O_3 -SP presentan una serie de porosidades cuya constitución es irregular (ver, figura 4.7c) y de gran variación en el rango de tamaños (ver, figura 4.7b), que son semejantes a las formas y dimensiones de los polvos NH_4HCO_3 (ver, sección 4.1.2), en conclusión, estos resultados nos indican que los poros son productos directamente del espacio vacío dejado por los polvos de bicarbonato después de su eliminación a baja temperatura.

Por otro lado, la figura 4.8 muestra el compacto fracturado de Al_2O_3 representando los casos Al_2O_3 -CP y Al_2O_3 -SP. Se aprecia claramente en la imagen que no se manifiesta la formación de grandes cantidades de cuellos o encuellamiento entre las partículas de Al_2O_3 , por lo tanto, confirmamos que existe una sinterización parcial en los compactos cerámicos y por consiguiente una baja densificación de las muestras Al_2O_3 .

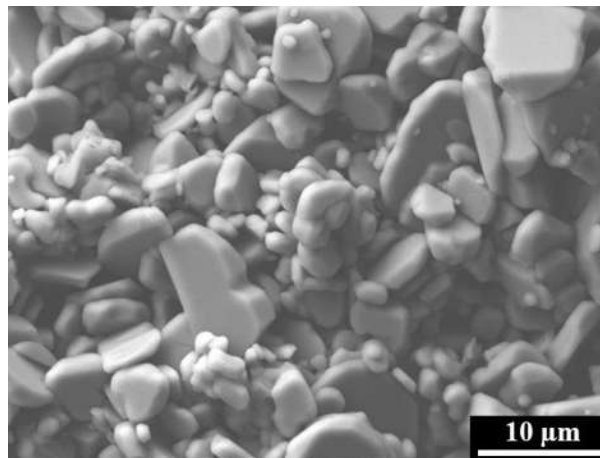


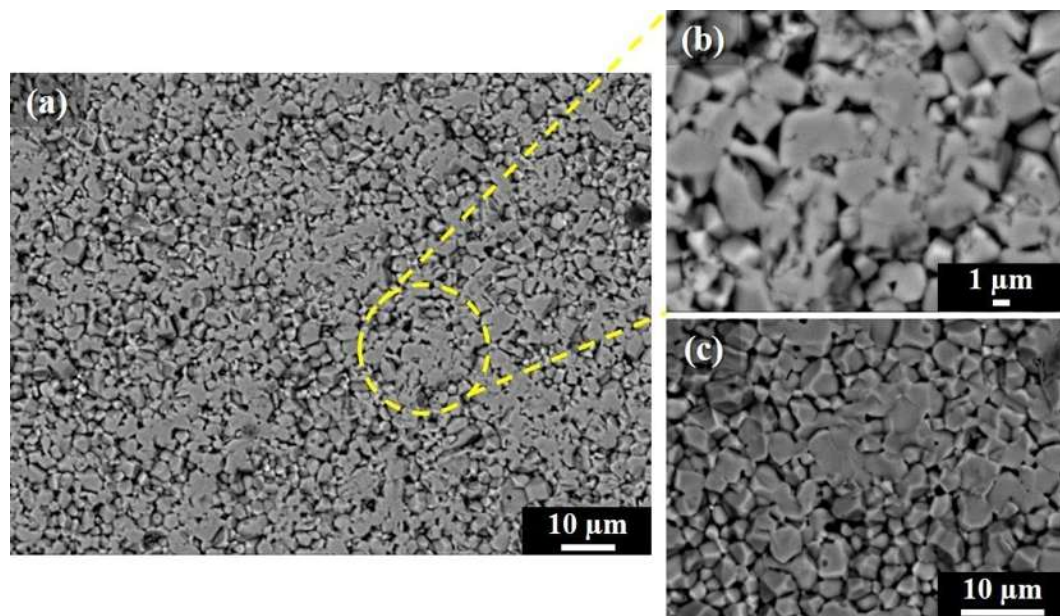
Figura 4.8 Imagen MEB Al_2O_3 fracturado a 2500x de aumentos.

Después, por el método de Arquímedes se realizó la medición de densidad a los dos tipos de muestras producidas Al_2O_3 -CP y Al_2O_3 -PS, el resumen de los resultados se muestra en la tabla 4.1. Los compactos alcanzaron una densidad en bulto de 2.5 y 2.49 gr/cm^3 respectivamente (densidad relativa de 63.39 y 62.88%). Es la densidad teórica la que designa la máxima densidad en bulto alcanzable donde el cuerpo estará libre de porosidades abierta o cerrada (100% de densificación) cuyo valor para el caso de Al_2O_3 es 3.96 gr/cm^3 , por lo tanto, los resultados indican que los compactos cerámicos fabricados por el método convencional alcanzaron una baja densidad, obteniendo un alto porcentaje de porosidad en el cuerpo (~34.8%).

Tabla 5.1 Resultados densidad de compactos sinterizados de Al_2O_3 .

Compacto cerámico	Volumen exterior (cm^3)	Vol. de poros abiertos (cm^3)	Vol. de poros cerrados (cm^3)	Densidad de bulto (g/cm^3)	% Porosidad aparente	% Densidad relativa
Al_2O_3 -CP	0.0948	0.0330	0.0617	2.5039	34.8870	63.3900
Al_2O_3 -PS	0.08926	0.0317	0.05782	2.4901	35.2189	62.8806

La figura 4.9. presenta la imagen del tercer tipo compacto usado para realizar las uniones disimiles, este se denominó Al_2O_3 -CD debido a que este conjunto de compactos cerámicos poseen una densidad relativa del 94% lo cual indica su propiedad de cuerpo densificado; como se mencionó en la sección 3.2 los compactos Al_2O_3 -CD fueron proporcionados por el laboratorio de unión de materiales, con una densidad de bulto de $3.7 g/cm^3$ aproximadamente. De forma general, al observar la micrografía de Al_2O_3 -CD la distribución uniforme de las partículas se hace presente, principalmente se advierte la coalescencia y crecimiento de cuellos entre éstas, y solo un pequeño número de porosidades. En conclusión, podemos indicar que el compacto Al_2O_3 -CD proporcionado por el grupo de trabajo supera en gran medida la densidad de los compactos Al_2O_3 -CP y Al_2O_3 -PS que se fabricaron por el método de sinterización convencional.


 Figura 4.9. Imagen MEB de compacto Al_2O_3 -CD, donde Al_2O_3 pulido son a) 1000x y b) 5000x, y Al_2O_3 fracturado es: c) 1000x.

4.1.2 Titanio

Alfa Aesar A Johnson Matthey Company indica en su certificado de análisis que el titanio comercial ($Ti_{\text{comercial}}$) suministrado es de una pureza de 99.7%. Por tanto, se analizó la microestructura del titanio mediante un microscopio óptico, la microestructura del material se reveló al ser atacado con Kroll's reagent 192. Kroll's reagent es el reactivo más común para atacar las aleaciones de titanio debido a que expone la microestructura general a relativamente bajo contraste; los tiempos cortos revelan más detalles mientras que los tiempos de ataque más largos brindan más contraste, sin embargo, a medida que se incrementa el tiempo del ataque químico todos los detalles se pierden en el contraste [49]. La figura 4.10 presenta los granos finos equi-axiales típicos de la fase α -Ti de alta pureza según varios autores [17,49,50], confirmando la pureza presentada en la aleación comercial.

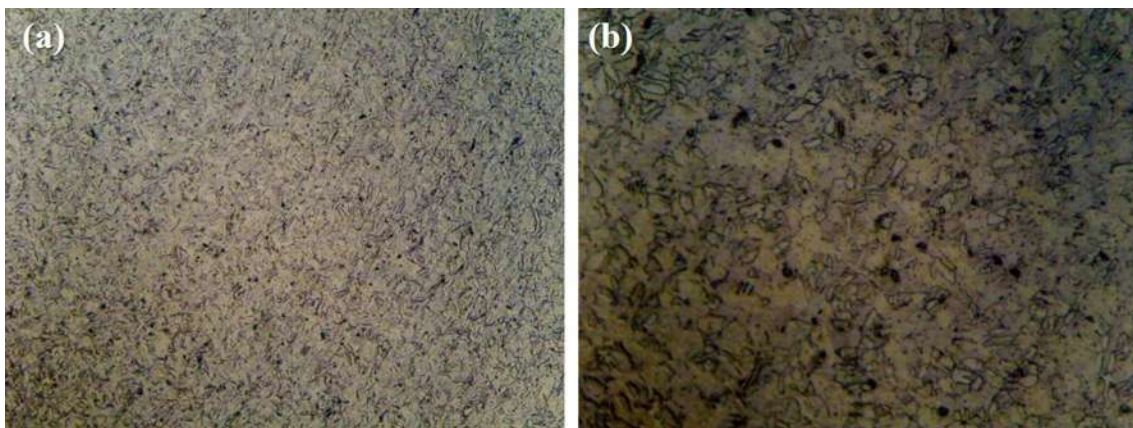


Figura 4.10 Imagen microscopio óptico de $Ti_{\text{comercial}}$ sometido a ataque químico (Kroll's reagent 192) a) 200x y b) 500x.

La figura 4.11 presenta la gráfica de dilatometría del titanio después de ser sometida a calentamiento para la observación del punto de transformación de fase de dicho material (ver, sección 3.1.2), se gráfica la deformación que presenta el material en relación al tiempo en el que ésta ocurre (velocidad de deformación) contra la temperatura a la que se somete el material. Al principio del experimento se exhibe el aumento de la velocidad de densificación, se presenta una ligera contracción del material que es común cuando se induce el calentamiento, y enseguida la expansión o dilatación del titanio, que se manifiesta en virtud de la vibración atómica del metal que finaliza hasta alcanzar el equilibrio. La transformación alotrópica en el material comienza a los 823°C y finaliza cerca de los 903°C lo que quiere decir que cuando se realiza la transformación de

fase HCP a BCC no ocurre espontáneamente, sino que existe un rango en el que ocurre la transformación el cual es observado en la gráfica en la forma de una cresta. El segundo rango importante de la gráfica es durante el enfriamiento donde se presenta el aumento de volumen de celda en la transformación BCC a HCP ($\beta \rightarrow \alpha$) desde los 983°C hasta 843°C, representada en la forma de un valle en la gráfica obtenida, cabe resaltar que la transformación tampoco ocurre espontáneamente para este caso sino que termina hasta que todo el material de la muestra cambia de una fase a otra. El rango de transformación alotrópica de nuestro material se presenta en un rango muy cercano a lo reportado en la literatura (882°C) [17,22,49], estas variaciones pueden corresponder a que lo ideal es que el sistema fuera completamente puro, se encontrara bajo condiciones ideales y por tanto el cuerpo transformará totalmente en un solo punto.

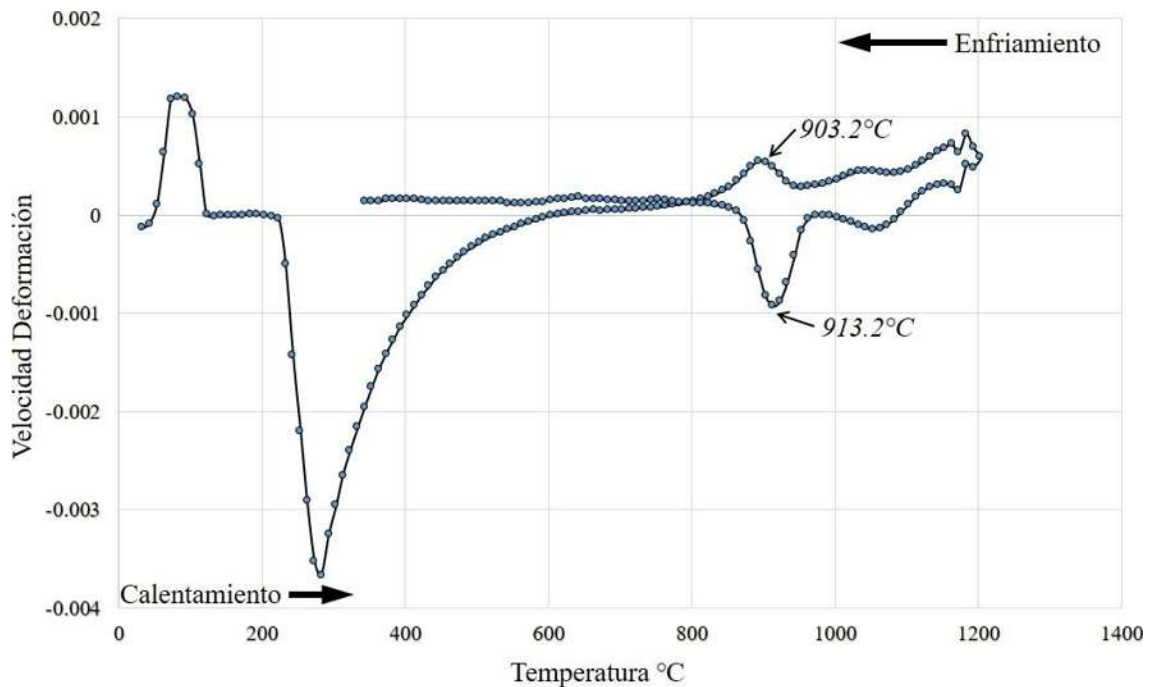


Figura 4.11 Prueba de dilatación térmica a titanio de alta pureza.

Posterior a la prueba en el dilatómetro se caracterizó la microestructura de la muestra utilizada de titanio ($Ti_{\text{dilatómetro}}$). Como en el caso de $Ti_{\text{comercial}}$ se atacó con el reactivo químico de Kroll's a $Ti_{\text{dilatómetro}}$ para la revelación de la microestructura. La figura 4.12 presenta las imágenes de la microestructura lamelar o estructuras tejido de canasta que aparece cuando el titanio es calentado por encima de la temperatura de transición a la fase β y enfriada hasta transformarla nuevamente en α (ver, sección 2.2.1). La microestructura de las aleaciones de titanio está fuertemente

influenciada por el historial de procesamiento y tratamiento térmico que se le dé al material; el tamaño final de las estructuras lamelares dependen de la velocidad de enfriamiento, cuando el enfriamiento incrementa la estructura alfa lamelar se vuelve más fina [17,49].

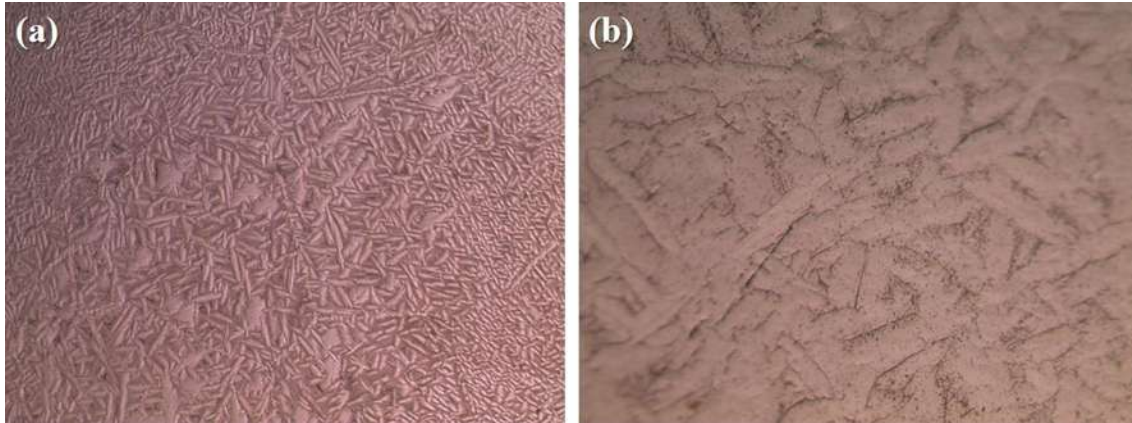


Figura 4.12 Imagen microscopio óptico de $Ti_{dilatómetro}$ sometido a ataque químico (Kroll's reagent 192) a) 50x y b) 200x.

Con difracción de rayos X a las muestras $Ti_{comercial}$ y $Ti_{dilatómetro}$ se examinan las fases manifestadas en ellas, el difractograma se presenta en la figura 4.13. El difractograma de la figura 4.13a indica que el $Ti_{comercial}$ tiene una celda unitaria hexagonal con parámetros de red de $a=0.29505$ nm y $c=4.6826$ nm, con densidad de 4.506 g/cm³ estos valores corresponde a la tarjeta COD 00-044-1294; todas estas características prácticamente son iguales a los del titanio en el cristal perfecto. La figura 4.13b presenta el difractograma de $Ti_{dilatómetro}$, de igual manera se presenta una celda hexagonal pero los parámetros de red son ligeramente diferentes, $a=0.295$ nm y $b=4.681$, manifestando así una densidad de 4.509 g/cm³ y que proviene de la tarjeta COD 04-00-8963. Cuando se enfría el cuerpo los planos densamente empaquetados de la celda BCC (β) pasan a ser los planos basales de la celda HCP (α) que va deformando la celda [17], el eje c reduce su tamaño en un 0.034% para este caso. Estos resultados también corroboran lo encontrado en la revelación de la microestructura de $Ti_{comercial}$ y $Ti_{dilatómetro}$.

Existe transformación de la fase α a β en el titanio comercial que utilizamos durante el proceso de unión cerámico/metal, por lo tanto, para evitar defectos en la interfase de unión se debe aguardar a que toda la transformación alotrópica cambie completamente en el metal. Se opta por el control de la temperatura de unión brindando velocidades de calentamiento y enfriamientos lentos ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) en el rango de los 850°C hasta las temperaturas de unión (ver, figura 3.8).

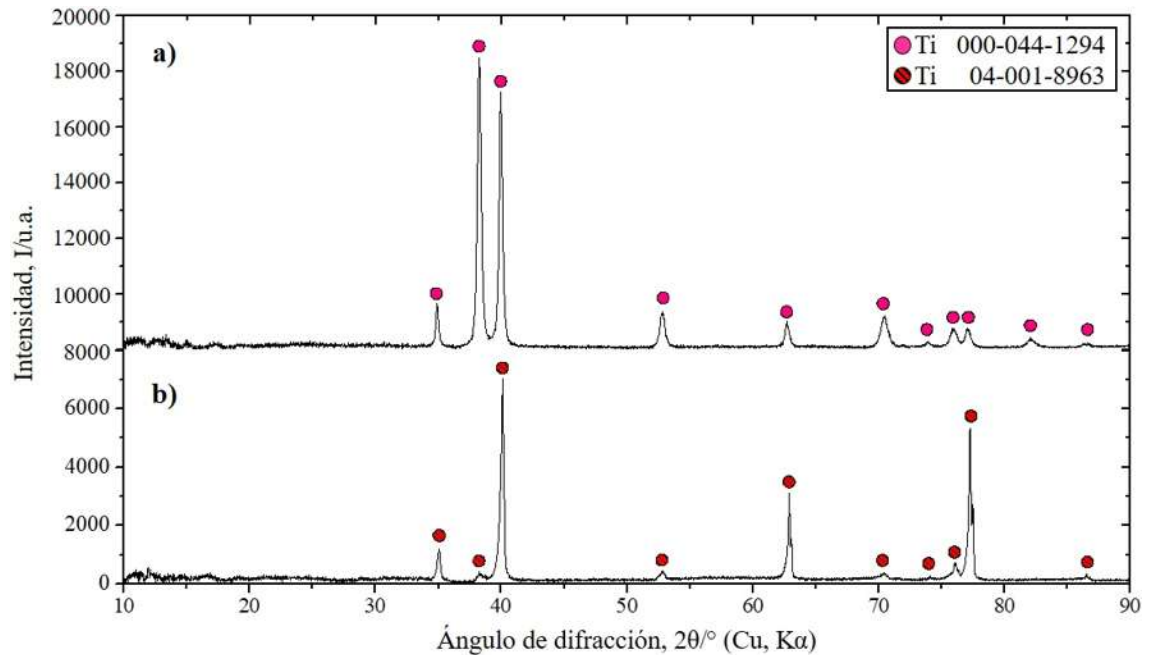


Figura 4.13 Difractograma las muestras de titanio: a) $Ti_{comercial}$, b) $Ti_{dilatómetro}$.

4.1.3 Lámina $Ti_{60}Cu_{40}$

La figura 4.14 presenta la imagen de microscopía óptica de la lámina de la aleación $Ti_{60}Cu_{40}$. El ataque químico en la superficie no revela ninguna microestructura, en otras palabras, este fenómeno que sucede en la muestra metálica indica que no existen límites de granos que se puedan revelar, esto debido a que en lugar de una estructura cristalina se está presentando una estructura desordenada o amorfa en la lámina.



Figura 4.14 Lámina $Ti_{60}Cu_{40}$ sometida a ataque químico (Kroll's reagent 192) a 200x.

En el difractograma de la figura 4.15 se presenta la formación de una curva con base ancha sin ningún pico característico completamente definido. Cuando se trata de un sólido amorfo las estructuras se encuentran ausentes de periodicidad, solo se presentan ordenes de corto alcance, y como resultado no se forman reflexiones de los planos de difracción característicos para las fases o estructuras cristalinas. Aseguramos entonces que no existe una estructura cristalina y por lo tanto la lámina $Ti_{60}Cu_{40}$ se trata de una aleación amorfa.

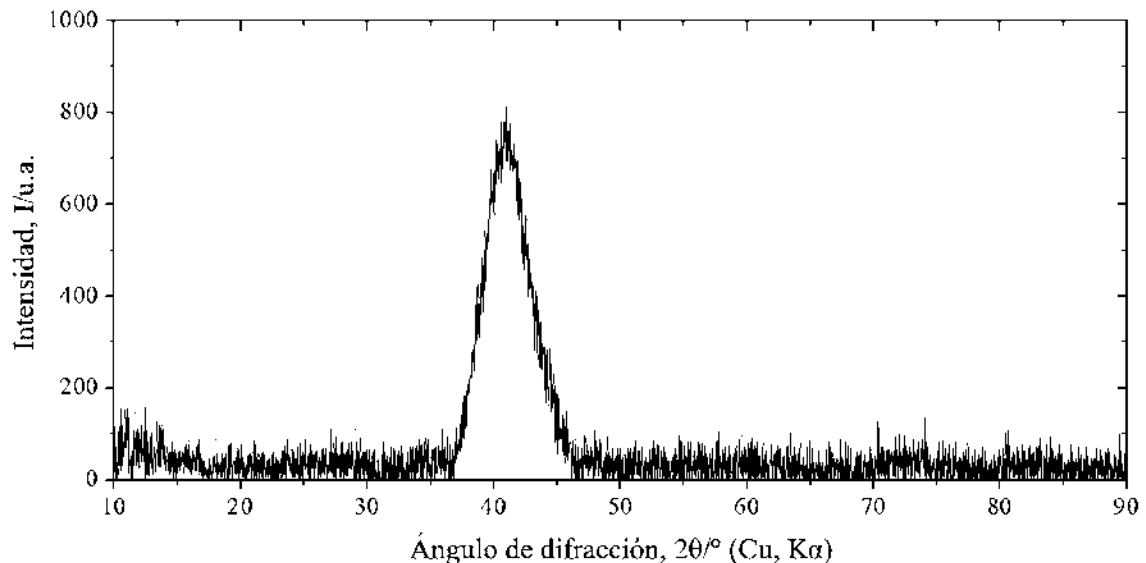


Figura 4.15 Difractograma de lámina $Ti_{60}Cu_{40}$.

4.2 Resultados de unión

En esta parte del trabajo se explican los resultados obtenidos en las uniones disímiles Al_2O_3/Ti , mediante el análisis de la interfase de unión formada durante el proceso brazing.

Las uniones utilizaron como elemento de aporte una lámina amorfa de aleación $Ti_{60}Cu_{40}$ y la técnica de unión brazing se efectuó bajo una atmósfera de gas inerte, para este caso gas argón, cuyo objetivo es el de proteger a los materiales de la formación de óxidos; primordialmente a los elementos metálicos (titanio y aleación $Ti_{60}Cu_{40}$) que pueden presentar alta afinidad con el oxígeno del medio ambiente con el incremento de la temperatura durante el proceso de unión. Las variables empleadas en el proceso brazing fueron: temperatura, tiempo de unión y tipo de compacto; este

último se trató de los 3 compactos Al_2O_3 presentado con diferentes cualidades, esto se refiere a los compactos con el cuerpo poroso (Al_2O_3 -CP), porosidad superficial (Al_2O_3 -PS) y cuerpo denso (Al_2O_3 -CD). El uso de diferentes compactos tiene como propósito observar y analizar el efecto que tiene directamente la presencia de porosidades en los compactos cerámicos, en especial en el mejoramiento o las limitaciones que pueden ocurrir en la formación de la interfase de unión cerámico/metal. Las temperaturas de unión elegidas fueron 1000, 1010, 1030 y 1040°C, mientras que los tiempos manejados se situaron en 5, 10 y 20 minutos, además de un sistema de unión realizado durante 1 minuto a 1040°C. Las uniones analizadas por MEB fueron sobre la zona transversal de las uniones que abarcan la parte cerámica, la interfase de unión y la parte metálica que componen a los sistemas.

Un resumen de los resultados de las uniones cerámico/metal se muestra en la tabla 4.1, en dónde se aprecia el comportamiento de las variables y su influencia para lograr la unión de los materiales. De ahí que, se dividirá el análisis de resultados en cuatro partes principales; dónde el soporte principal para las tres primeras se enfocará según el tipo de compacto utilizado (Al_2O_3 -CP, SP o CD) en el proceso de unión, y una cuarta parte, que se dirigirá a la resistencia a la penetración (dureza) alcanzada en la interfase de unión formada.

Tabla 4.2 Condiciones y resultados de unión para los ensambles $Al_2O_3/Ti_{60}Cu_{40}/Ti$ producidos por brazing.

Ensamble $Al_2O_3/Ti_{60}Cu_{40}/Ti$					Unido (♦) No unido (○)
Temperatura de unión (°C)	Tiempo de unión (min)	Tipo de compacto Al_2O_3			
		CP*	PS**	CD***	
1000	5	○	♦	-	
	10	♦	♦	♦	
	20	♦	♦	-	
1010	5	♦	♦	-	
	20	♦	♦	-	
1030	5	♦	♦	-	
	20	♦	♦	-	
1040	1	♦	♦	♦	
	10	♦	♦	♦	
	20	♦	♦	♦	

*CP compacto con cuerpo poroso

**SP compacto con porosidad superficial

***CD compacto con cuerpo completamente densificado

4.2.1 Uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}/\text{Ti}$ con $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CP}$

Esta parte nos enfocaremos en las uniones realizadas con el compacto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CP}$, en este sistema se utilizaron 3 tiempos de permanencia (5, 10 y 20 minutos) a 4 diferentes temperaturas para el proceso de unión (1000, 1010, 1030 y 1040°C), y los resultados mostraron que solo en uno de los parámetros utilizados no se unieron los materiales. A continuación, se describen las interacciones producidas en los ensambles cerámico/metal.

La figura 4.16 muestra la unión realizada a 1000°C durante 5 minutos, cabe destacar que este sistema fue el de menor temperatura y tiempo utilizados para la experimentación; en este caso las muestras se separaron al extraerlas del porta muestras después de finalizar el proceso de unión, por tanto, se deduce que la interfase fue débil. En la figura 4.16a se observa que la interfase de unión no se formó completamente, existen grandes zonas sin unir a lo largo de toda la muestra, así como pequeñas zonas dónde la lámina de aleación $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$ se encuentra intacto aún después del proceso de unión a 1000°C. En consecuencia, se determina que la aleación de aporte no alcanzó el estado líquido completamente durante el calentamiento en virtud de que tiempo y temperatura de unión no fueron suficientes, según el diagrama de equilibrio Ti-Cu la temperatura de fusión de $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$ está cercano a 990°C (ver, figura 2.17) [46], es importante recalcar que durante el proceso brazing es preferible encontrarse alrededor de 30°C por encima de la temperatura de fusión del elemento de aporte [34]; no obstante, se observó que se presenta interacción entre el metal base de titanio y la lámina de aleación $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$ en la frontera de ambos materiales (difusión en estado semi-sólido) (ver, figura 4.16b).

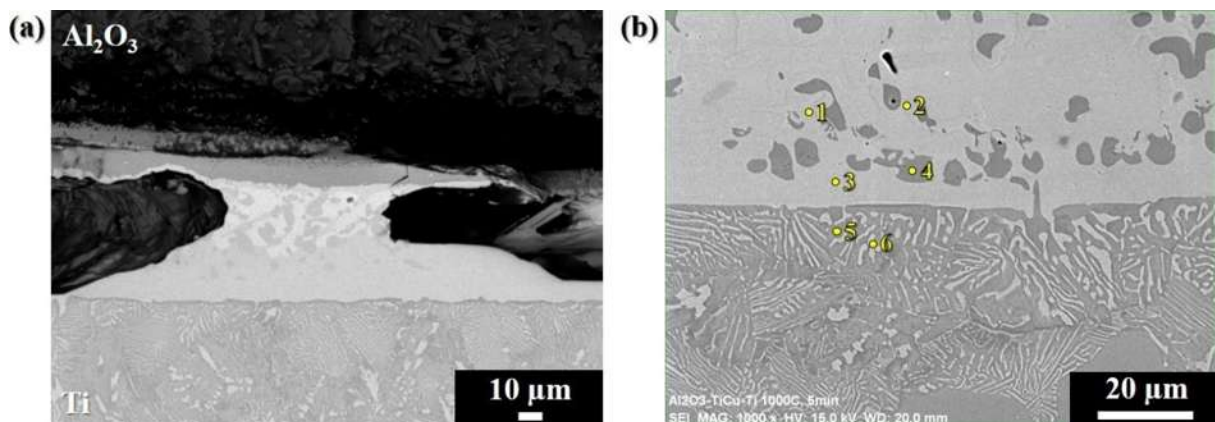


Figura 4.16 Unión $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CP}/\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}/\text{Ti}$ a temperatura de 1000°C unido durante 5 minutos, a) 500x y b) 1000x.

Según la figura 4.16b, se observa claramente la formación del eutéctico de titanio, esencialmente en la forma de agujas o formas laminares alternadas de las fases presentes [51]; éste eutéctico se establece en la parte inferior de la región donde entraron en contacto la aleación $Ti_{60}Cu_{40}$ y Ti en el ensamble tipo sándwich (ver, sección 3.2). Al realizar un análisis puntual (EMPA) en SEM a lo largo de la zona $Ti_{60}Cu_{40}$ -Ti se observan dos fases que se presentan, que aparece en la tabla 4.3. En los puntos 4 y 5 se muestra una fase rica en Titanio (> 96.5% at.) que posee un color gris oscuro, por otra parte, aparece una segunda fase de color gris claro que se encuentra compuesta por titanio y cobre que van de los puntos 1 al 3 y 6, en este caso Ti se encuentra en mayor proporción (entre 69.9-62% at.). Por consiguiente, encontramos titanio y cobre distribuido por toda la zona en forma de eutéctico principalmente [46], y fases dispersas de Ti (punto 4) en la parte superior a este eutéctico. Acorde con lo encontrado en DRX, la formación del intermetálico Ti_2Cu se hace presente a lo largo de la zona entre el metal base y metal de aporte. Según Eremenko y col. [52] el compuesto Ti_2Cu existe desde su punto de fusión a $1015^{\circ}C$ hasta temperaturas debajo de este, dentro del rango de 30-33% at. de cobre, asumiendo la forma de una reacción eutéctica, afirmando lo observado en la figura 4.16b. Este tipo de comportamiento entre el titanio y cobre se exhibe en las mismas zonas en las uniones cerámico/metal producidas en este trabajo.

Tabla 4.3 Análisis EMPA de zona $Ti_{60}Cu_{40}$ -Ti del sistema Al_2O_3 -CP/ $Ti_{60}Cu_{40}$ /Ti presentado en la figura 4.16b.

Punto	Elementos (% at.)		
	O	Ti	Cu
1	-	66.94	33.06
2	7.44	62.09	30.47
3	-	66.79	33.21
4	-	98.37	1.63
5	-	96.87	3.13
6	-	69.91	30.09

Ahora bien, para examinar la formación de fases en la interfase de unión se realizó difracción de rayos x a la superficie de la muestra no unida (unión a $1000^{\circ}C$ durante 1 min); entonces la muestra está conformada por las dos partes desunidas: la cara metálica y la cara cerámica. En la figura 4.17 se analiza el difractograma de las piezas mencionadas. Al_2O_3 y Cu_2O fueron las fases encontradas en la cara cerámica observados en la figura 4.17a, los espectros indican que para Al_2O_3 tiene una celda hexagonal con parámetros de red de $a=0.4758$ nm y $c=1.299$ nm y una densidad de 3.987

g/cm^3 identificado con la tarjeta COD 00-044-1294, mientras que para Cu_2O se reconoce con la tarjeta COD 00-005-0667 teniendo una celda cúbica con parámetro de red $a=0.4269 \text{ nm}$ y densidad de 6.106 g/cm^3 . La figura 4.17b, correspondiente a la cara metálica, aparecen las fases $\text{Ti}_{0.936}\text{O}_2$, $\text{TiO}_{0.428}$ y CuTi ; una celda tetragonal con $a=0.459 \text{ nm}$, $c=0.2957 \text{ nm}$ y 4.096 g/cm^3 de densidad corresponde a $\text{Ti}_{0.936}\text{O}_2$ (COD 01-089-055), para $\text{TiO}_{0.428}$ aparece una celda hexagonal con $a=0.2956 \text{ nm}$, $c=0.4793 \text{ nm}$ y densidad de 5.013 g/cm^3 (COD 01-082-7491) y finalmente el intermetálico TiCu posee una estructura tetragonal, parámetros de red $a=0.3107 \text{ nm}$ y $b=0.5919 \text{ nm}$, y densidad de 6.45 g/cm^3 (COD 04-003-6221). Posiblemente bajo estas condiciones de la experimentación aún se comenzaba la formación de compuestos intermetálicos, las fases presentadas aún no tienen una relación atómica entera correctamente definida, que en consecuencia pudo haber afectado a la debilidad de la interfase de unión que aún se encontraba constituyendo a tan solo 1000°C durante un corto periodo de tiempo (5 min).

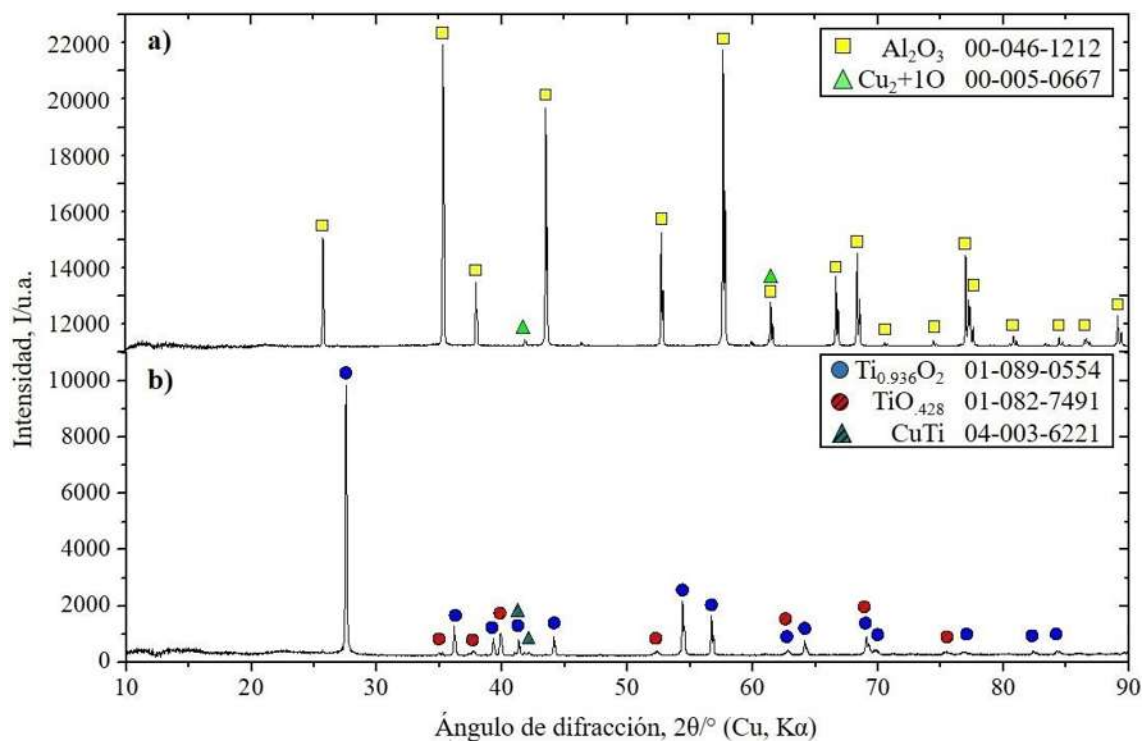


Figura 4.17. Difractograma de la superficie del ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}/\text{Ti}$ a 1000°C durante 1 min, a) CC y b) CM.

Al incrementar el tiempo en el proceso de soldadura se forma una interfase de unión bien definida entre los materiales base (Al_2O_3 y Ti); Cuando se utiliza el cerámico poroso $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CP}$ a mayor tiempo de unión como fue el caso de 10 y 20 minutos a 1000°C , se produce una interfase con

partículas de Al_2O_3 (ver, figura 4.18a y 4.18b), en contraste con los 5 minutos a la misma temperatura en el que apenas comienzan las interacciones entre los materiales. A los 20 minutos de unión observamos que la interfase formada disminuye de espesor y homogeneidad, además de que aparecen mayor cantidad agrietamientos en la zona interfase-Ti comparando con la unión a las mismas condiciones, pero durante 10 minutos. Estos agrietamientos son resultado de la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica entre la parte cerámica y metálica, teniendo en cuenta que esta diferencia da pie a la generación de estrés en la unión, y finalmente buscando liberar esta energía provoca entonces la destrucción de estas zonas [53].

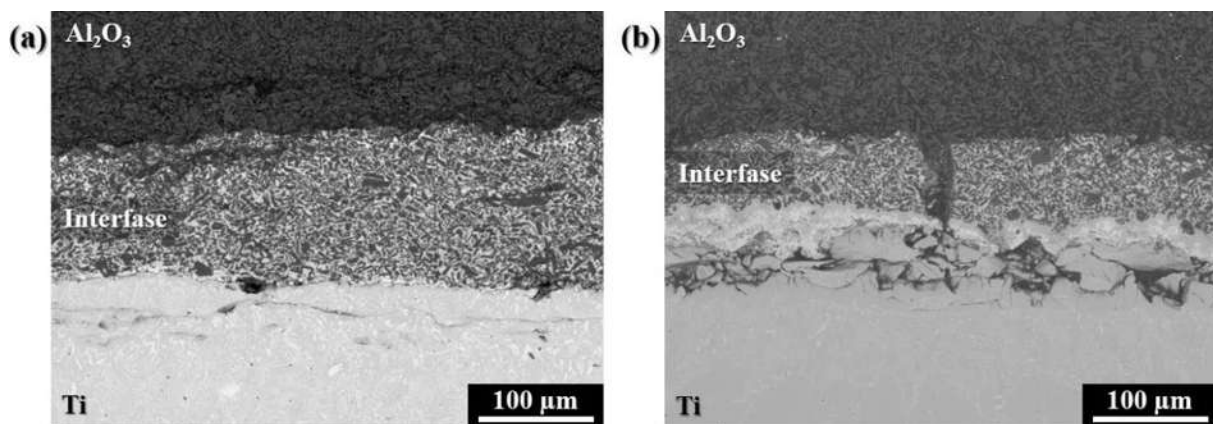


Figura 4.18 Uniones $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CP/Ti}_{60}\text{Cu}_{40}/\text{Ti}$ a temperatura de 1000°C a $250\times$, unido durante: a) 10 minutos y b) 20 minutos.

Enseguida, se examinó la interfase de unión presentada en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CP/Ti}_{60}\text{Cu}_{40}/\text{Ti}$ unida a 20 minutos por EMPA (ver, figura 4.19b). El contraste de color en esta técnica realizada por medio de electrones retrodispersados muestra a los elementos pesados más brillantes y los elementos ligeros más oscuros, y revela en nuestra interfase de unión granos alargados y partículas que se encuentran rodeadas de una matriz metálica de dos fases, una de color gris y la segunda de color blanco, mostrado en la figura 4.19b. En la figura 4.19a además de observar los granos, se presentan la zona de reacción entre interfase-Ti, esta parte se analiza más adelante por la misma técnica (EMPA). Los resultados de EPMA de esta interfase se encuentran en la tabla 4.4. La fase de color blanco es rica en cobre (tabla 4.4, punto 1) con pequeñas cantidades de aluminio, titanio y oxígeno, mientras que la fase gris (tabla 4.4, punto 2) demuestra que está constituida de titanio y cobre, con remanentes de aluminio y oxígeno. Las partículas alargadas dentro de la matriz son de Al_2O_3 (tabla 4.2, punto 3).

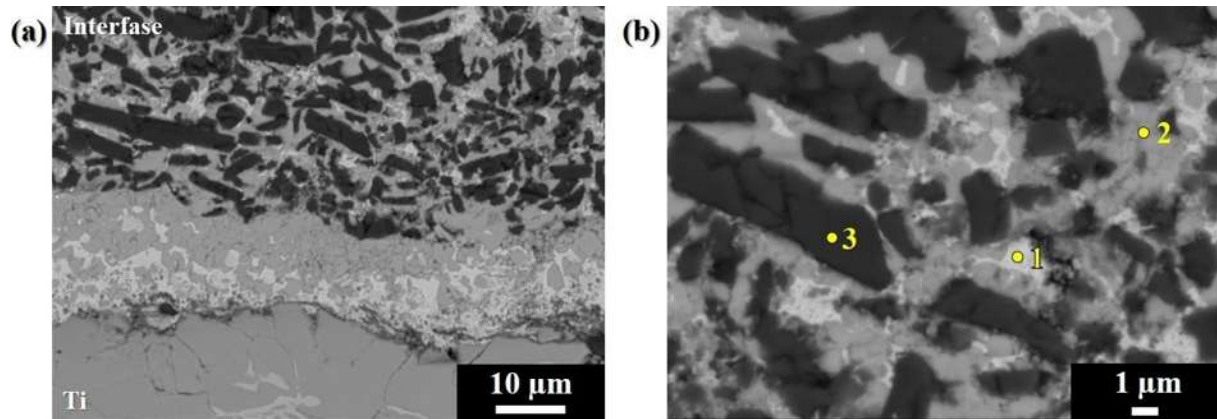


Figura 4.19 Unión Al_2O_3 -CP/ $Ti_{60}Cu_{40}$ /Ti a $1000^\circ C$ durante 20 minutos, a) 1500x y b) EMPA de la interfase de unión a 5000x.

Con los puntos examinados, se exhibe que el cobre de la lámina de aporte ($Ti_{60}Cu_{40}$) difundió dentro de la interfase hasta formar precipitados dentro de ella, según lo presentado por O. Kozvola [33] el titanio tienen una fuerte afinidad al cobre y disuelve al cobre dentro de él formando precipitados y dendritas en el patrón de solidificación. Así mismo, con un mayor tiempo de unión el metal de la aleación de aporte transformó a estado líquido, disminuyendo su viscosidad, con lo cual mediante el fenómeno de capilaridad le permitió impregnarse dentro de las porosidades de la parte cerámica formando este tipo de interfase inusual observada en la figura 4.19b [53].

Tabla 4.4 Análisis EMPA de interfase de unión del sistema Al_2O_3 -CP/ $Ti_{60}Cu_{40}$ /Ti presentado en la figura 4.19.

Punto	Elementos (% at.)			
	Al	O	Ti	Cu
1	7.91	3.60	5.52	82.97
2	15.42	11.79	44.5	28.29
3	50.89	48.39	0.27	0.45

La formación de la interfase con granos de Al_2O_3 rodeados de una matriz metálica de Ti-Cu se presentan también en el resto de las uniones con el compacto Al_2O_3 -CP a las diferentes temperaturas de unión (1010 , 1030 y $1040^\circ C$), con la diferencia en las variaciones del ancho en la interfase formada. Ahora bien, para analizar el comportamiento general de los materiales tanto en la interfase de unión como con la parte metálica y cerámica se realizaron escaneos lineales a través de estas zonas, hay que hacer notar que este tipo de técnica cuantitativa va a proporcionar la distribución de los elementos a lo largo de la zona analizada.

La figura 4.20 presenta el escaneo lineal del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CP/Ti}_{60}\text{Cu}_{40}/\text{Ti}$ unido a 1030°C durante 20 minutos. En estos resultados podemos observar la estabilidad del material cerámico, no existe una difusión de material perceptible de parte de Al_2O_3 , mientras que, para la parte metálica, el titanio y la aleación de aporte $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$ si presentaron difusión. El titanio difunde en gran proporción dentro de la interfase de unión y, por otra parte, el cobre se mantiene dentro de la interfase y difunde en muy pequeñas cantidades en los límites con el titanio del material base.

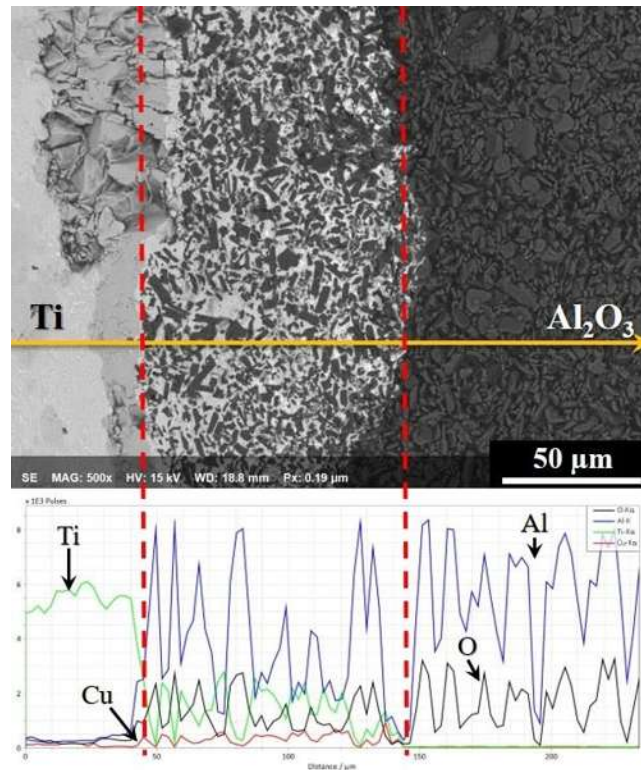


Figura 4.20 Escaneo lineal de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CP/Ti}_{60}\text{Cu}_{40}/\text{Ti}$ unido a 1030°C durante 20 minutos, a 500x.

Otro análisis cualitativo donde observamos la difusión de los materiales es por medio de un mapeo cubriendo las zonas de Al_2O_3 , interfase formada y Ti. En la figura 4.21 se muestra el mapeo de la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CP/Ti}_{60}\text{Cu}_{40}/\text{Ti}$ unida a 1030°C , se aprecia principalmente la difusión del cobre en la matriz metálica sobre toda la interfase, así como una cantidad importante en forma de precipitados muy cercano a la línea de unión del titanio del material base. Asimismo, observamos la presencia de Al_2O_3 en la interfase de unión, como partículas o granos rodeados de titanio y cobre. Como se mencionó anteriormente, se plantea que cuando la aleación de aporte $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$ alcanza el estado líquido durante el proceso de unión, el metal líquido se orienta o se infiltra dentro de las porosidades de la parte cerámica, terminando por arrancar los granos de Al_2O_3 y que el metal

líquido acabe por rodearlos, formando una matriz metálica compuesta de Ti y Cu (fase continua), y que las partículas de Al_2O_3 se presenten como el reforzamiento (fase discontinua).

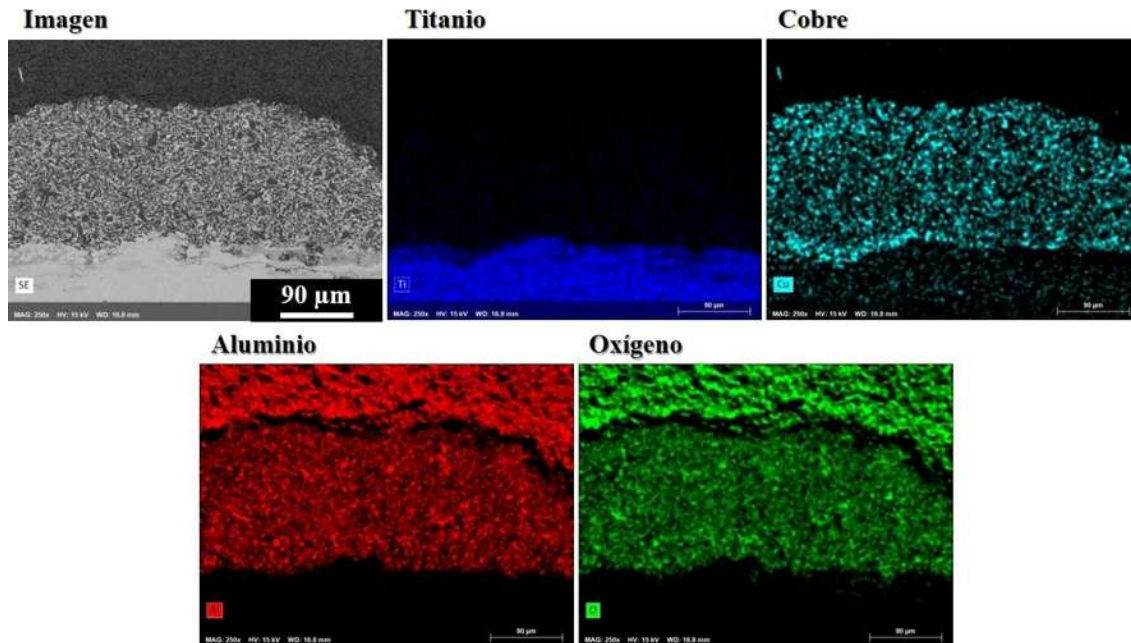


Figura 4.21 Mapeo de Al_2O_3 -CP/ $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$ /Ti unido a 1030°C durante 20 minutos, a 250x.

Por otra parte, la zona de reacción entre interfase-Ti también presenta información interesante, con la figura 4.22 correspondiente a la unión realizada a temperatura de 1030°C durante 20 minutos observamos el comportamiento en dicha región. Conforme a esta imagen, en la parte superior se presentan los granos de Al_2O_3 (punto 1, tabla 4.5), y una matriz metálica que le rodea (punto 2, tabla 4.5) perteneciente a la interfase de unión. Después continúa una matriz de titanio y cobre con una cantidad pequeña de aluminio de color gris claro, sobre éste aparecen varios precipitados de color gris oscuro con alto contenido de titanio (96.7% at.), indicados en los puntos 3 y 4 de la tabla 4.5 respectivamente. Finalmente aparece el eutéctico de titanio y cobre en la parte inferior de la figura 4.22, pero se manifiesta muy sutilmente comparado con lo que se observa en la muestra no unida durante 5 minutos a 1000°C (ver, figura 4.16); posiblemente producto del empleo de un mayor tiempo y temperatura de unión, se alcanzaron todas las ventajas para que el cobre de la aleación metálica de aporte ($\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$) formará los precipitados intermetálicos más estables en la zona contigua a la interfase de unión [46,52].

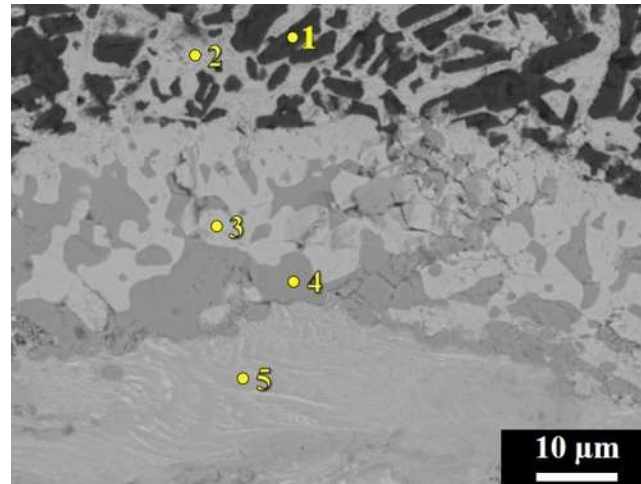


Figura 4.22 Imagen de EMPA al sistema Al_2O_3 -CP/Ti₆₀Cu₄₀/Ti unido a 1000°C durante 20 minutos a 1500x.

Tabla 4.6 Análisis EMPA de la zona Interfase-Ti del sistema Al_2O_3 -CP/Ti₆₀Cu₄₀/Ti presentado en la figura 4.22.

Punto	Elementos (% at.)			
	Al	O	Ti	Cu
1	52.20	47.22	0.29	0.29
2	14.54	10.74	47.87	26.85
3	11.45	7.23	58.0	23.32
4	2.27	-	96.78	0.95
5	-	-	93.45	6.55

Las uniones cerámico a metal son difíciles de realizar, debiendo considerar varios factores como la compatibilidad química y la diferencia entre coeficientes de expansión térmica entre los materiales a unir, además, es importante mencionar que también resulta compleja la preparación de las muestras para ser observadas en SEM, mientras la parte cerámica es muy dura el metal se comporta dúctilmente e impacta el pulido disparejo de los elementos. Según lo mostrado en la figura 4.23a existen problemas de agrietamiento en la zona del cerámico, además de un problema con zonas desunidas y huecos en la parte de la interfase-titanio, se infiere que para este sistema de unión no se tuvo cuidado con la presión aplicada durante el montaje de la muestra previo al proceso de unión, el exceso de presión agrietó el cerámico y desprendió parte del material de titanio durante el enfriamiento; sin embargo es importante recalcar que la unión a 1 minuto y 1040°C formó la interfase de granos alargados Al_2O_3 y matriz metálica, por lo tanto hubo interacción y difusión entre los materiales. La figura 4.23b presenta una unión sin una interfase definida unida durante 10 minutos a esa misma temperatura, pero se presenta la unión e interacción química entre los

materiales, seguramente la aleación de aporte en estado líquido se infiltró entre las porosidades interconectadas de Al_2O_3 en escasas cantidades y el resto interactuó con el metal base, hechos posiblemente provocados por una mayor presión aplicada en el ensamble tipo sándwich. Por último, la figura 4.23c unido también a 1040°C , pero con un mayor tiempo presenta una interfase con granos de Al_2O_3 y matriz metálica no homogénea, sin manifestar problemas de agrietamiento o porosidades u otros defectos en la interfase de unión formada; es así que entre estos tres diferentes tiempos el de mayor periodo (20 minutos) usando el cerámico Al_2O_3 -CP muestra la interfase con mayor espesor, no obstante un mayor tamaño en este aspecto no es garantía de mejores propiedades sino por el contrario puede presentar aún más problemas de resistencia mecánica de la unión [34,53].

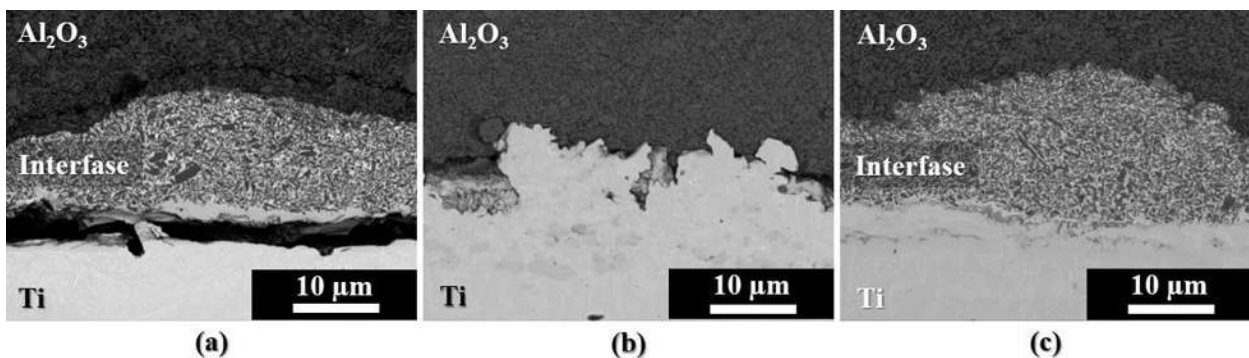


Figura 4.23 Uniones Al_2O_3 -CP/ $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$ /Ti unidas a 1040°C a 250x, unido durante: a) 1 minuto b) 10 minutos y c) 20 minutos.

4.2.2 Uniones Al_2O_3 / $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$ /Ti con Al_2O_3 -SP

La segunda parte de las uniones presenta los sistemas utilizando el compacto Al_2O_3 -SP, en otras palabras, los ensambles que utilizaron los compactos Al_2O_3 sinterizados con las sales de NH_4HCO_3 para brindar una porosidad superficial este conjunto. Las temperaturas a las que se realizaron las uniones fueron de 1000 , 1010 , 1030 y 1040°C y los tiempos de unión 1, 5, 10 y 20 minutos.

Cuando la unión se realizó a 1000°C durante 5 minutos no tuvo lugar la formación de una interfase claramente definida (ver, figura 4.24a), sin embargo, si obtuvo cierta interacción entre el elemento de aporte con los materiales base (Al_2O_3 y Ti) logrando la unión de los materiales, por consiguiente alcanzó una resistencia interfacial que permitió la manipulación de la muestra unida durante su preparación para SEM, en contraste con la unión bajo los mismos parámetros pero utilizando el

compacto Al_2O_3 -CP. Por el contrario, la figura 4.24b muestra la formación de una interfase con Al_2O_3 y matriz metálica, como lo presentado en las uniones con Al_2O_3 -CP a tiempos mayores de 5 minutos. Por otra parte, la unión a 20 minutos del mismo sistema mostrado en la figura 4.24c nuevamente no presenta una interfase de unión claramente definida, se presentan precipitados de cobre y titanio sobre la parte metálica, de manera que se producen interacciones químicas para mantener la unión entre la parte cerámica y metálica. La porosidad superficial del material cerámico sirvió para que se manifestara la infiltración de la aleación de aporte en ella, este efecto significó que no se formara una interfase homogénea, pero si se presenta la unión de los materiales como en el caso 4.24a y 4.24b.

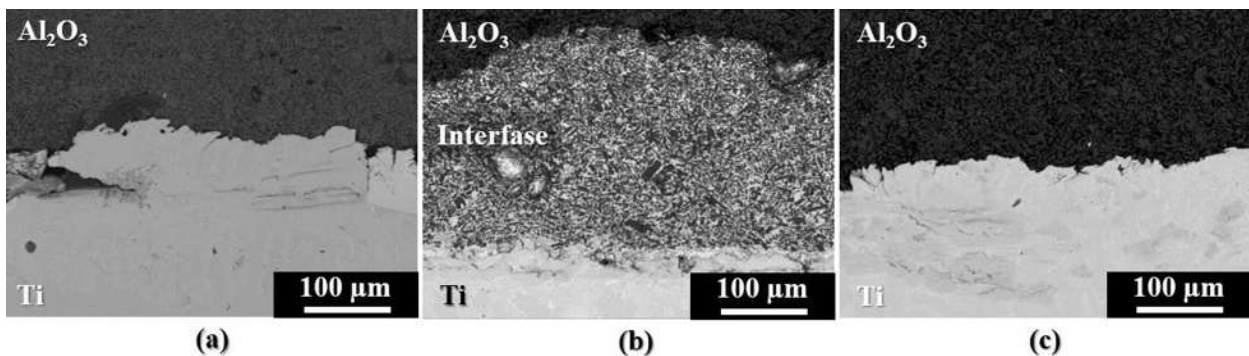


Figura 4.24 Uniones Al_2O_3 -SP/ $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$ /Ti a temperatura de 1000°C a $250\times$, unido durante: a) 5 minutos, b) 10 minutos y c) 20 minutos.

La interfase de unión constituida de matriz metálica y partículas alargadas de Al_2O_3 aparece con el resto de las condiciones que se variaron para realizar las uniones por el proceso de *brazing*. Sin embargo, un punto importante que manifiestan las uniones que utilizaron el cerámico Al_2O_3 -SP es la aparición de macroporos en la zona de la interfase de unión, como observamos a 1010°C (ver, figura 4.25a), además de que por encima de esta temperatura se presenta la formación de lagunas de matriz metálica (ver, figura 4.25b). Como se mencionó anteriormente, Al_2O_3 -SP adquirió macroporos en la superficie del compacto, y son estas mismas las que seguramente se mantuvieron después del proceso de unión como defectos en los ensambles. Cuando la temperatura y tiempo se aumenta durante el proceso *brazing*, estas porosidades disminuyen y aparecen lagunas en la interfase, en la figura 4.25a observamos este fenómeno. La zona interfase-Ti unida a 1040°C exhibe porosidades, una parte se encuentra en la zona del metal base debido a la difusión del material metálico, y un par más sobre la interfase Al_2O_3 con matriz metálica; se halla sobre la interfase de unión una porción sin granos de material cerámico, donde aparecen dos fases de color gris oscuro

y blanco. Otro punto importante que debemos mencionar es que, a ambas temperaturas de unión, después de la interfase formada, se presenta una zona metálica libre de precipitados y enseguida el eutéctico Ti-Cu, como en el caso de las uniones utilizando Al_2O_3 -CP.

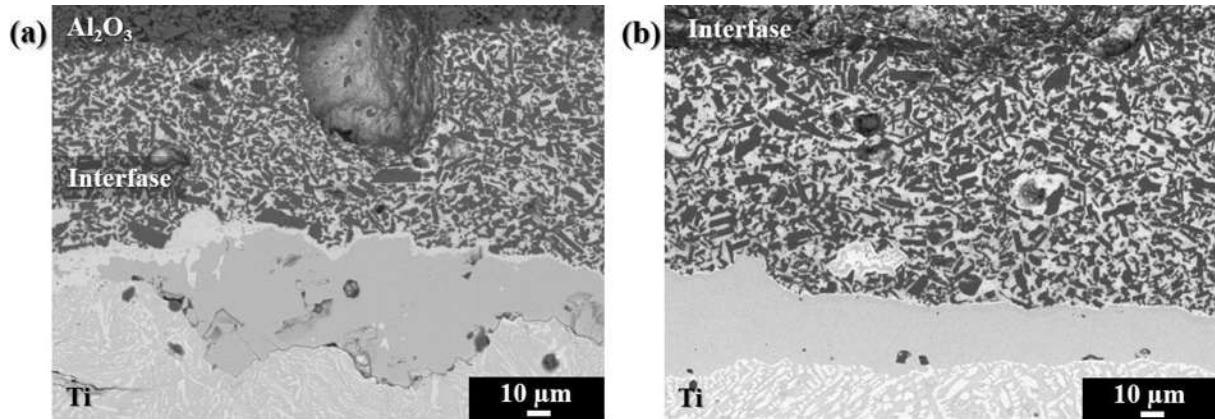


Figura 4.25 Unión Al_2O_3 -SP/ $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$ /Ti unida a las temperaturas a) 1010°C durante 5 minutos y b), 1040°C durante 1 minutos.

En la figura 4.26 se presenta el mapeo de la interfase en la zona donde se exhibe la matriz metálica de dos fases en una zona sin granos de Al_2O_3 . Con este análisis cualitativo se observa de color azul representando al titanio como difunde hacia la zona de la interfase de unión, mientras tanto el cobre (aguamarina) también interactúa en la interfase en mayor medida sobre el charco de metal y como precipitado sobre la línea de unión entre interfase-Ti. En cambio, Al_2O_3 permanece solamente en formas de partículas discontinuas dispersas en la interfase. El aluminio (rojo) proveniente del cerámico tiene un porcentaje bajo de precipitación en la línea de interfase-Ti. Según Y. Shi y col. [44] es posible la formación de aluminatos de cobre (CuAlO_2) en esta zona debido tanto de la buena compatibilidad química así como de la mojabilidad adecuada del cobre sobre Al_2O_3 , entonces se promueve fácilmente la infiltración e interdifusión de los elementos químicos. Por otro lado M. Ali y col. [42] mencionan que se forma una bicapa de reacción de tamaño micrométrico en la interfase de unión continua al cerámico Al_2O_3 , las capas se componen de un compuesto con la forma Ti_xO_y y M_6O , donde M es una mezcla de Ti y Cu, cuando se usa un elemento de aporte comercial de la serie ABA (Ag-Cu-Ti), donde el titanio actúa como elemento activo para causar la precipitación de dichos compuestos intermetálicos y mejorar la mojabilidad de la superficie de unión. Debido a que tales efectos pudieron presentarse en nuestra interfase de unión se continuó el análisis de dichas zonas por EMPA.

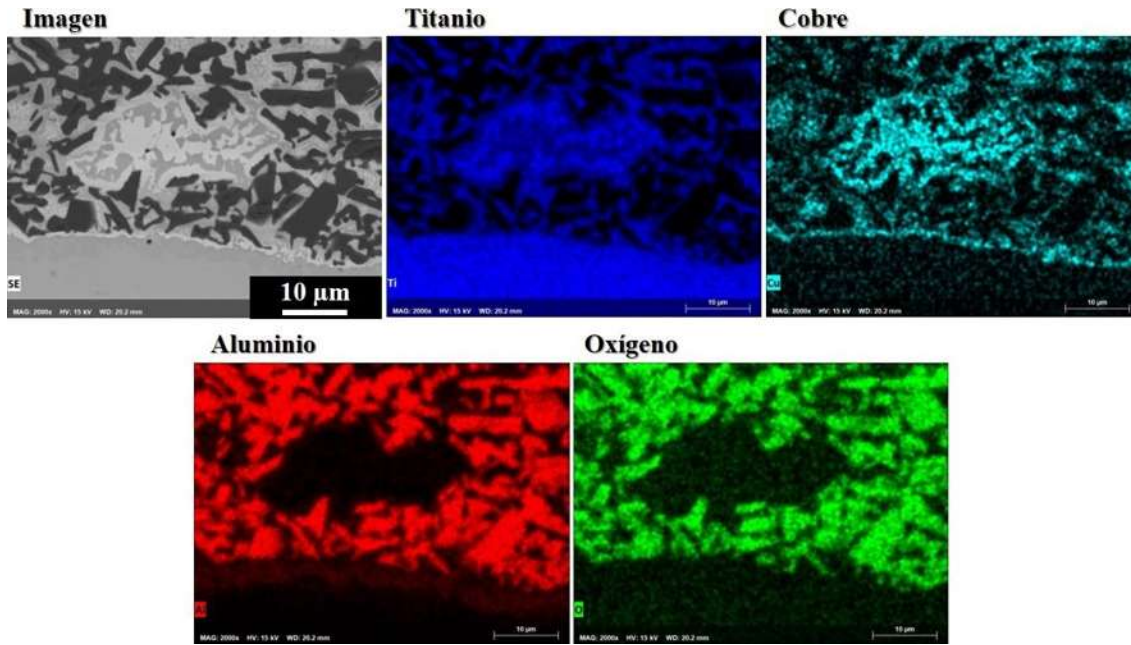


Figura 4.26 Mapeo de Al_2O_3 -CP/Ti₆₀Cu₄₀/Ti unido a 1040°C durante 1 minuto, a 2000x.

La figura 4.27 y la tabla 4.6 muestran el análisis EMPA de la zona de Ti-interfase, atravesando directamente la zona de la laguna metálica, esto con el fin de comprobar los tipos de intermetálicos pudieran formarse en dicha zona. El punto 1 de la figura 4.27, indica la zona de Ti (97.4 %at.) con mínimas cantidades de Cu y aluminio que lograron difundir hacia el material base, enseguida sigue una zona con un color gris ligeramente más oscuro que la del punto anterior, correspondiente al punto 2, esta primera capa de precipitados se compone de 82.42% at. de Ti, con 16.05% at. de Al y el resto de Cu (1.53% at) donde se observa la formación de un compuesto Ti-Al, donde según el diagrama de equilibrio Ti-Al puede corresponder a la fase $\alpha + Ti_3Al$ [54].

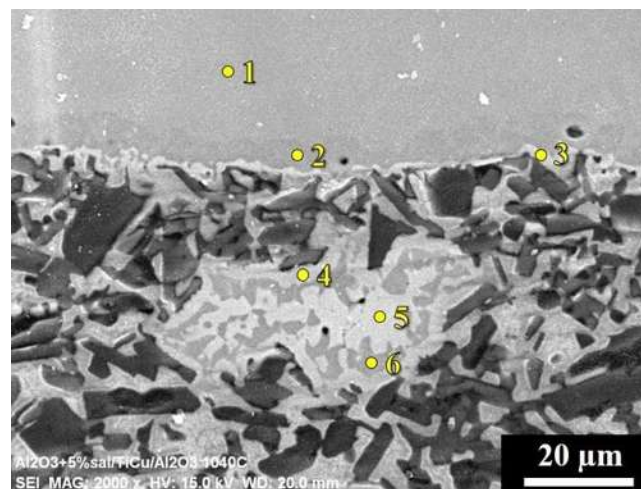


Figura 4.27 Imagen de EMPA del sistema Al_2O_3 -PS/Ti₆₀Cu₄₀/Ti unido a 1040°C durante 1 minuto a 2000x.

A continuación, aparece una composición con Ti (47 % at.), Cu (33-27% at.), Al (10-14% at.) y O (9-10% at.) que se rodea a los granos Al_2O_3 , punto 3, conforme a lo reportado por G. Niu y col. [43] una capa de reacción continua a Al_2O_3 se forma y presenta la fase $Ti_3(Cu, Al)_3O$. Los productos de reacción durante el proceso de soldadura *brazing* generalmente forman capas continuas en la interfase de unión cuando se usa un metal activo en la aleación metálica de aporte, G. P. Kelkar y A. H. Carim [55] denominan a este tipo de compuestos con las fórmulas M_4X , M_6X y relaciones mayores M:X como *cerámicas diluidas*, debido al bajo contenido de elementos ligeros y a sus características intermedias entre metales y cerámicos. El componente metálico, M, puede incluir dos o más elementos y uno de ellos proviene del elemento activo de la aleación metálica de aporte, el resto de los metales pueden provenir de tanto de la aleación metálica como de la parte cerámica; y el componente no metálico, X, se produce por la reducción de cerámico por el elemento activo de la aleación de aporte. Este comportamiento apareció en las uniones realizadas con la aleación de aporte $Ti_{60}Cu_{40}$, el titanio funge como elemento activo de la aleación, mejorando el mojado, adhesión y en consecuencia aparecen las reacciones interfaciales a lo largo de la interfase formada.

En el punto 5 se encuentra un compuesto con Ti (57% at.), Cu (28%) y O (12%) con un color gris claro, constituyendo una de las dos fases de la laguna en la interfase de unión, y para el punto 6 aparece Ti (75.74% at.) y O (21.5) en forma de precipitados dentro de la matriz metálica conformando también la laguna. Es conocida la buena compatibilidad del titanio con cobre, cuando el proceso de soldadura se realiza por encima del punto de fusión del material de aporte a temperaturas alcanzan con fácilmente el estado líquido, este líquido llena los vacíos formados en la irregularidad de la superficie [56] y, en nuestro caso, entre las porosidades del material; el metal de aporte entonces presenta buena mojabilidad, e infiltra entre el compacto cerámico poroso, ultimando en la formación de esta interfase tan peculiar. Sin embargo, cuando se encuentra a tiempos y temperaturas mayores de unión, $1040^{\circ}C$ a 10 minutos o más, disminuye el espesor de la interfase; se debe tener en cuenta que una interfase con demasiada anchura no tiene un buen rendimiento, en lugar de incrementar las propiedades mecánicas del sistema unido puede provocar debilidad, como se mencionó en la sección 4.2, en este aspecto se necesitan varias pruebas de esta índole para encontrar el espesor de la interfase con la resistencia ideal.

Tabla 4.7 Análisis EMPA de la zona Ti-Interfase del sistema Al_2O_3 -PS/Ti₆₀Cu₄₀/Ti presentado en la figura 4.27.

Punto	Elementos (% at.)			
	Al	O	Ti	Cu
1	1.27	-	97.41	1.32
2	16.05	-	82.42	1.53
3	14.79	10.37	47.58	27.26
4	10.45	9.28	46.37	33.9
5	1.75	12.49	57.64	28.12
6	0.97	21.5	75.74	1.79

Considerando la formación de este tipo de interfase (partículas cerámicas y matriz metálica), resulta crucial identificar el efecto de la mojabilidad sobre el compacto cerámico poroso. Como lo describen Y.V. Naidich y col. [53] el titanio junto a elementos como Sc, V, Zr o Cr caen en la categoría de aditivos o elementos activos que para el caso del proceso *brazing* resultan ideales para promover la mojabilidad sobre materiales que presentan un enlace del tipo iónico o covalente, en otras palabras es excelente para utilizar en materiales cerámicos, tal es el caso del óxido de aluminio (Al_2O_3) que empleamos en las uniones en esta investigación. Es así que, cuando existe una alta mojabilidad del metal líquido sobre el cuerpo cerámico resulta en la formación de enlaces químicos interfaciales, siendo esta energía la que contribuye al trabajo de adhesión entre el metal líquido y el cuerpo sólido. Entonces se encuentra una relación entre la mojabilidad (ángulo de contacto) y la energía de Gibbs de la reacción química interfacial ΔG , para metal líquido/sistema óxido la reacción puede ser expresada como:

$$\Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2 \quad (4.1)$$

Donde se considera a ΔG_1 como la energía de formación de óxido de metal líquido y ΔG_2 como la energía de Gibbs para la formación de óxido en fase sólida. Según la compilación de información por parte de Y.V. Naidich [53], en el caso de los materiales óxidos es mejor tener un ΔG negativo, con lo cual se indica una alta afinidad química entre el metal y el oxígeno que genera un bajo ángulo de mojado ($< 90^\circ$), en otras palabras, se mejora la mojabilidad sobre la superficie del cerámico. Mientras que, la interacción química sólido/líquido resulta en la formación de nuevas fases en la interfase de unión formada.

En la figura 4.28 se muestra un escaneo lineal de la zona Ti-Interfase de la unión realizada a 1040°C, en esta parte se muestra la formación del eutéctico Ti-Cu en la región inferior de la interfase después de una zona de reacción donde se presenta esencialmente titanio, el eutéctico forma agujas alargadas que van disminuyendo su proporción a medida que se alejan de la interfase, como en el caso presentado en los ensambles $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CP/Ti}_{60}\text{Cu}_{40}/\text{Ti}$ (ver, sección 4.2.2). Asimismo, en el escaneo además de observar claramente los precipitados de Ti y cobre en la zona del metal base, se evidencia que no difunde Al hacia el titanio, ni tampoco se existe oxidación de Ti; el aluminio y oxígeno se mantienen formando los granos del material cerámico Al_2O_3 principalmente.

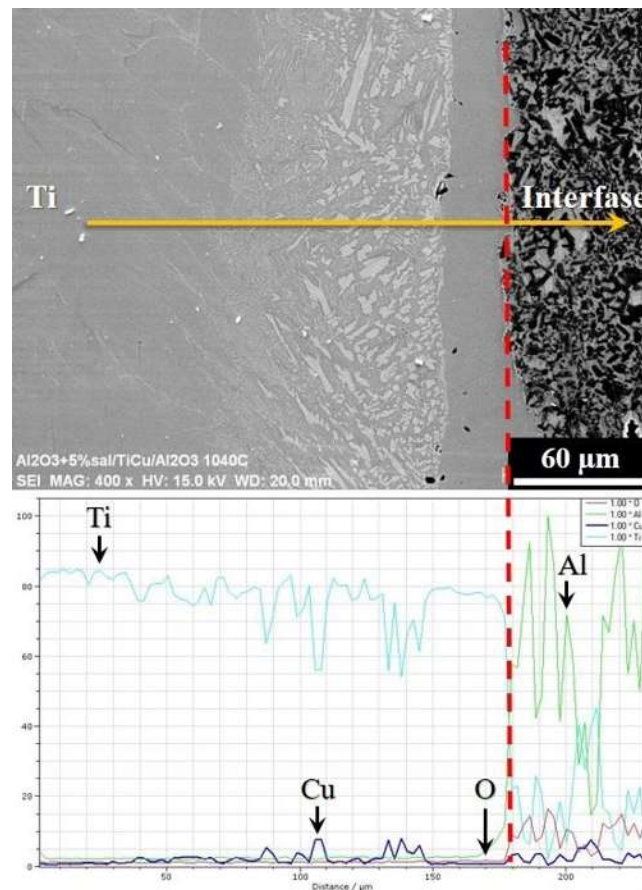


Figura 4.28 Escaneo lineal de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PS/Ti}_{60}\text{Cu}_{40}/\text{Ti}$ unido a 1040°C durante 1 minuto, a 400x.

Un análisis puntual de la región eutéctica se muestra en la figura 4.29, esta unión se efectuó a 1000°C durante 20 min. Al examinar la zona aparecen 3 fases bien definidas, el punto 1 marca una composición donde principalmente aparece Ti (91.09% at.) y en cantidades bajas Cu y O, este tiene un color gris oscuro; el punto 2 también se compone esencialmente de Ti (95.93%) y se muestra con el color gris, finalmente el punto 3 tiene como Cu en un 23% at. y el resto de Ti. En esta parte

del estudio observamos que aún no se forma el intermetálico Ti_2Cu [52], lo más probable es que al tener más tiempo de interacción entre los materiales, estos difundieron y se dispersaron en mayor medida a lo largo del material base, lo que a su vez explica porque se pierde nitidez en la forma del eutéctico Ti-Cu. Según el diagrama de equilibrio Ti-Cu [54] pueden estar presentes las fases α -Ti+ Ti_2Cu bajo las composiciones mencionadas, lo cual aclararía las diferencias entre características físicas (variación en el tono gris) de las dos fases ricas en titanio (punto 1 y 2), donde una de ellas probablemente pertenece a la fase α en equilibrio.

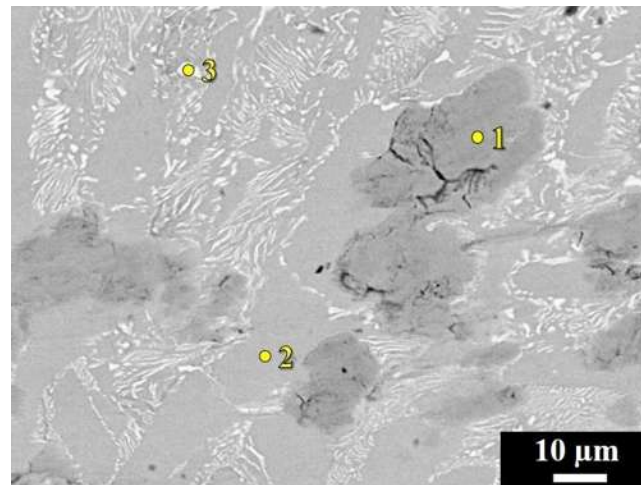


Figura 4.29 Imagen de EMPA del sistema Al_2O_3 -PS/ $Ti_{60}Cu_{40}$ /Ti unido a $1000^\circ C$ durante 20 minutos a $1000\times$.

Tabla 4.8 Análisis EMPA de la zona eutéctica del sistema Al_2O_3 -PS/ $Ti_{60}Cu_{40}$ /Ti presentado en la figura 4.29.

Punto	Elementos (% at.)		
	O	Ti	Cu
1	6.99	91.09	1.92
2	2.88	95.93	1.28
3	1.9	74.92	23.18

4.2.3 Uniones Al_2O_3 / $Ti_{60}Cu_{40}$ /Ti con Al_2O_3 -CD

La tercera parte de uniones cerámico/metal abarcan los ensambles que utilizaron los compactos de Al_2O_3 con 94% de densificación mostrados en la sección 4.1.3 que fueron denominados como Al_2O_3 -CD. La figura 4.30 muestra los cuatros sistemas que fueron unidos, se usaron las temperaturas de $1000^\circ C$ y $1040^\circ C$, en el primer caso solo se unió durante 10 minutos (ver, figura

4.30b), mientras que el segundo utilizó 5, 10 y 20 minutos en el proceso de unión (ver, figura 4.30a, 4.30b y 4.30c).

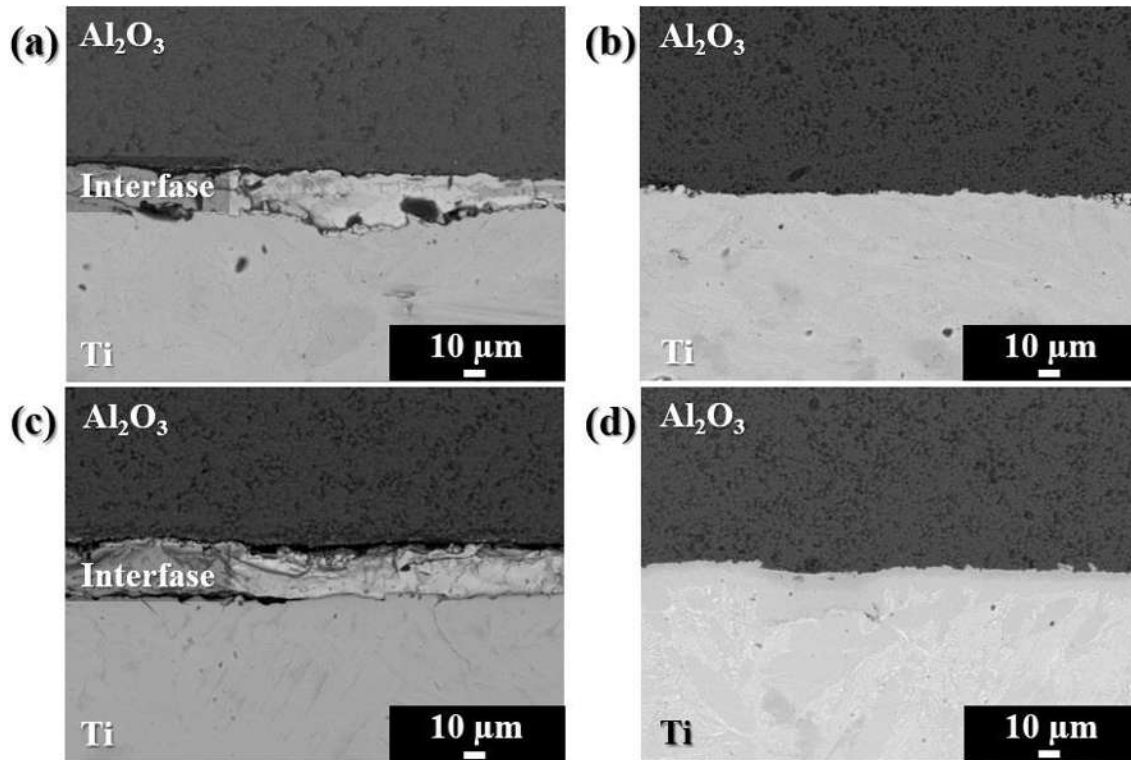


Figura 4.30 Uniones Al_2O_3 -CD/ $Ti_{60}Cu_{40}$ /Ti, a 500x: a) 1040°C durante 1 minuto, b) 1000°C durante 10 minutos, c) 1040°C durante 10 minutos y d) 1040°C durante 20 minutos.

Examinando el comportamiento de esta serie de ensambles Al_2O_3 /Ti se tienen dos grupos bien diferenciados uno con la formación de una interfase de unión definida y otro sin ella. El primer caso donde se distingue la interfase de unión se realizaron a 1040°C durante 1 minuto y 10 minutos, presentados en las figuras 4.30a y 4.30b respectivamente; al incrementar el tiempo de unión la interfase se vuelve más homogénea en espesor y disminuyen los defectos tales como las porosidades. Cuando el tiempo de unión a 1040°C incrementa a 20 minutos no se manifiesta una interfase de unión definida mostrado en la figura 4.30d, tiene más afinidad a una unión directa o difusión en estado sólido (ver, sección 2.3) donde existe una difusión de los materiales que mantienen una buena resistencia en la unión al ser manipulada pero que no utiliza un material de aporte, del mismo modo este fenómeno ocurre en la unión a 1000°C durante 10 minutos presentado en la figura 4.30b.

Para observar la interfase de unión formada con Al_2O_3 -CD, se examinó el sistema unido a 1040°C durante 1 minuto. La figura 4.31a muestra la zona Al_2O_3 -Interfase que abarca los puntos 1 al 5, mientras que la zona Interfase-Ti se representa de los puntos 6 al 9 en la figura 4.31b. Como defectos se tienen algunas porosidades y agrietamientos en la interfase de unión, esta última por efecto de las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica durante el enfriamiento después del tiempo de permanencia (1 minuto) a la temperatura de unión [34]. El punto 1 señala el compuesto Al_2O_3 , los puntos 3 y 6 señalan los precipitados dentro de la interfase, el primero con 89% at. de Titanio y el resto de oxígeno, mientras que el punto 6 aparece Cu en 22.5% at, O en 8% at. y 82% at de Ti, por tanto, se observa un incremento de cobre en los precipitados. Los puntos 2 y 7 representan la matriz de la interfase, el punto 2 contiene una cantidad importante de Al, con 13% at., y Cu, 22% at., entretanto en el punto 7 se impone el Ti con 70% at. y más de 22% at. de cobre; en este caso el aluminio proveniente de la aleación metálica de aporte no difunde a gran distancia en la interfase de unión, se mantiene cerca de la zona adyacente del lado cerámico pero sin formar una bicapa, efecto contrario a las uniones usando cerámicos porosos [43,53].

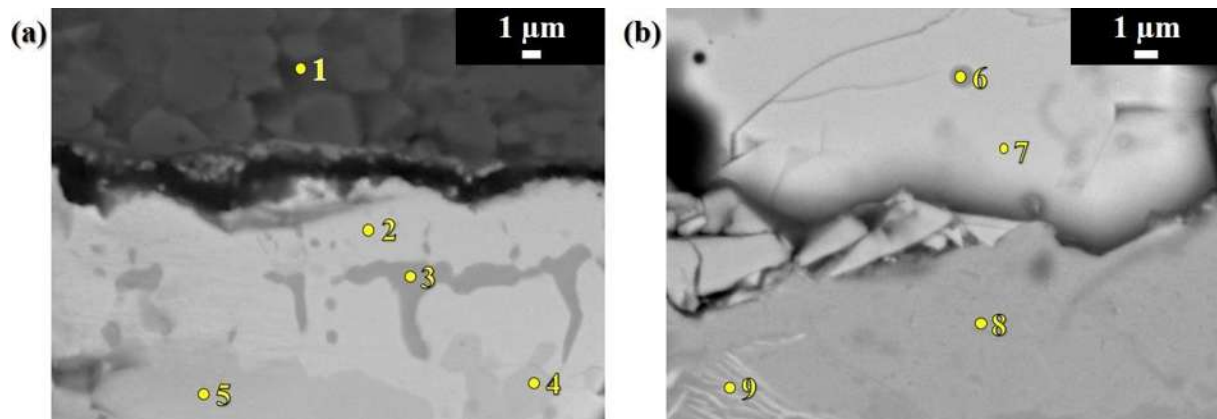


Figura 4.31 Imagen de EMPA del sistema Al_2O_3 -CD/ $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$ /Ti unido a 1040°C durante 1 minutos, a) zona Al_2O_3 -Interfase a $4000\times$ y, b) zona Interfase-Ti a $5000\times$.

Una fase gris oscura representa los puntos, 4 y 5 que contienen titanio en un 74-77% at., donde algún compuesto titanato o aluminato como $\text{Ti}(\text{Cu}, \text{Al})$ o $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ podría manifestarse en la interfase de unión [33,43]. El punto 8 muestra el metal base Ti con ligera presencia de oxígeno, mientras que el punto 9 exhibe una parte del eutéctico formado. Se debe recalcar que el cobre precipita o difunde hacia la zona con Al_2O_3 , y también la formación del eutéctico con el titanio en la parte inferior a la interfase de unión. Tampoco hay zonas de capas de elementos precipitados

sobre los límites con Al_2O_3 o titanio, el área superficial de los granos de Al_2O_3 en los casos de cerámicos poroso influye en gran medida para observar este efecto de precipitación.

Tabla 4.9 Análisis EMPA del sistema Al_2O_3 -PS/ $Ti_{60}Cu_{40}$ /Ti presentado en la figura 4.31.

Punto	Elementos (% at.)			
	Al	O	Ti	Cu
1	65.89	34.11	-	-
2	13.94	6.62	57.18	22.26
3	-	10.63	89.37	-
4	-	8.03	77.24	14.73
5	-	9.44	74.54	16.02
6	-	8.33	82.36	9.31
7	-	6.7	70.8	22.5
8	2	4.41	91.7	1.89
9	1.29	4.03	89.1	5.58

Se puede observar con el escaneo lineal de la figura 4.32 la difusión de los elementos en la interfase de unión a $1040^{\circ}C$ a tiempos de 10 minutos. Los defectos como poros se presentan en la interfase de unión, así como la presencia de una pequeña parte de la lámina de metálica de aporte $Ti_{60}Cu_{40}$ que no alcanzo el estado líquido y se encuentra parcialmente completa entre la interfase y Al_2O_3 . Ahora bien, según el escaneo, el oxígeno y aluminio se mantiene en la parte del cerámico (lado derecho) principalmente, indicando la estabilidad de Al_2O_3 , pero una pequeña parte de aluminio logra difundir en bajas cantidades a través de la interfase, pero a distancias cortas, comprobado en el análisis EMPA en la tabla 4.8. Por otra parte, el cobre proveniente de la aleación de aporte $Ti_{60}Cu_{40}$ difunde en la interfase, pero no se aprecian grandes segregaciones o precipitados de este material, solo unas cuantas zonas. El titanio en cambio juega un papel más relevante, aparece tanto en la parte del metal base como en la interfase de unión en grandes cantidades.

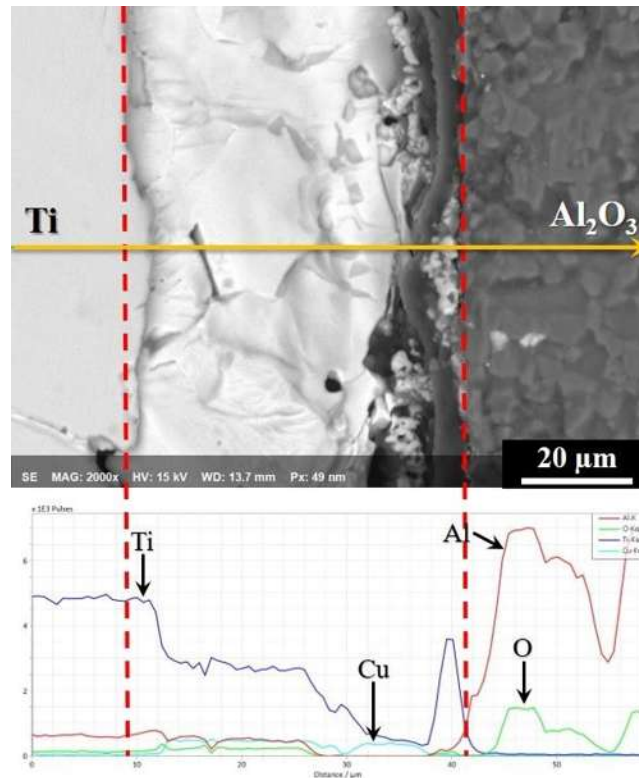


Figura 4.32 Escaneo lineal de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CD}/\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}/\text{Ti}$ unido a 1040°C durante 10 minutos, a $1500\times$.

Con el compacto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CD}$ no existe la formación de la interfase compuesta (granos Al_2O_3 y matriz metálica), aun así se observa la buena compatibilidad química entre los elementos y la buena mojabilidad por parte del metal de aporte ($\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$), en este caso la interfase formada tiene la forma habitual fabricada por el método *brazing*: una interfase metálica con difusión de elementos metálicos en ella y definida por un espesor homogéneo [24,31,34]. Como conclusión consideramos que influye en gran medida el tipo de compacto cerámico utilizado para uniones disimiles, cuando se emplea un compacto denso se establece una interfase metálica formada a partir de los elementos de la aleación de aporte y metal base, pero como el principio de uniones nos dicta, la interfase formada mantiene características diferentes de los elementos base; por el contrario, si un compacto con porosidades se utiliza en la unión, se presenta el fenómeno de infiltración donde el metal de aporte penetra entre estas porosidades, forma una interfase compuesta y varios intermetálicos sobre la parte cerámica. Es por esto que lo ideal sería emplear un compacto denso con una capa porosa en la superficie que cumpliera el papel de zona de infiltración y enlace que permitirá un mejor agarre o unión entre los materiales.

4.3 Resultados dureza $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}/\text{Ti}$

Pruebas de dureza se realizaron por el método de indentación Vickers para evaluar la resistencia de las uniones fabricadas. Se realizaron las indentaciones en forma lineal desde la parte metálica hasta la cerámica a través de la interfase de unión. Como se presenta en la figura 4.33, cuando se trata de un material metálico, la penetración de la punta de diamante es grande y queda perfectamente definida, con lo cual se mide fácilmente las diagonales de la forma piramidal para calcular la dureza; en cambio cuando se presenta la interfase con partículas de Al_2O_3 la penetración de la punta es menor, las diagonales son más pequeñas y se dificulta su observación a simple vista, sin embargo, este efecto nos indica la alta resistencia a la penetración de dicha zona o en otras palabras, que la dureza del material se incrementa en gran medida en esta región.

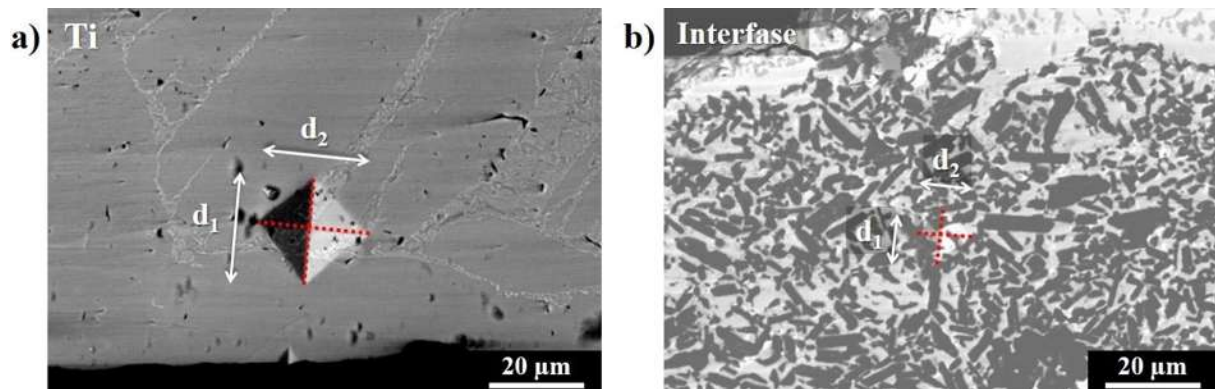


Figura 4.33 Prueba de micro-dureza Vickers a ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CP}/\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}/\text{Ti}$ unido a 1040°C durante 1 minuto a) indentación en la zona metálica y, b) indentación en la zona cerámica, a 1000x.

La figura 4.34 nos muestra una gráfica de los resultados de indentación de los ensambles $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}/\text{Ti}$ con cada uno de los diferentes compactos ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CD}$, o cuerpo denso, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CP}$, o cuerpo poroso, y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PS}$, o con porosidad superficial), unidas a 1040°C durante el tiempo de 1 minuto. En la gráfica se puede apreciar la tendencia de la resistencia en la interfase, en esta región se obtiene una dureza hasta 4 veces mayor que el del titanio y la alúmina como materiales monolíticos cuando fueron utilizados los cerámicos porosos, ya sea $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CP}$ o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PS}$. En la interfase de unión se alcanzó un máximo cercano a 2500 HV equivalentes a 24.52 GPa, formada con el cerámico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PS}$, no muy alejado de este resultado aparece el ensamble unido con $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CP}$ con un valor por encima de 2000 HV de dureza en la interface formada, no se puede ignorar la gran resistencia a la penetración que se presenta en la interfase compuesta ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{+matriz metálica}$); en cambio cuando se muestra la dureza en la zona de la alúmina la resistencia decae hasta 250 HV,

esto debido a las porosidades en la parte cerámica que debilitan a el material. Por otra parte, usando Al_2O_3 -CD en las uniones, se alcanza una dureza de 1200 HV (11.77GPa), muy por encima de la resistencia del titanio el cual no es mayor a 500 HV (4.9 GPa), pero por debajo de la resistencia de Al_2O_3 con densificación del 94% la cual alcanza una dureza máxima de 2090 HV; las regiones con depresión en esta parte cerámica fueron provocados por defectos en el material, es decir, cuando disminuye la dureza se tocó una porosidad durante la prueba indentación.

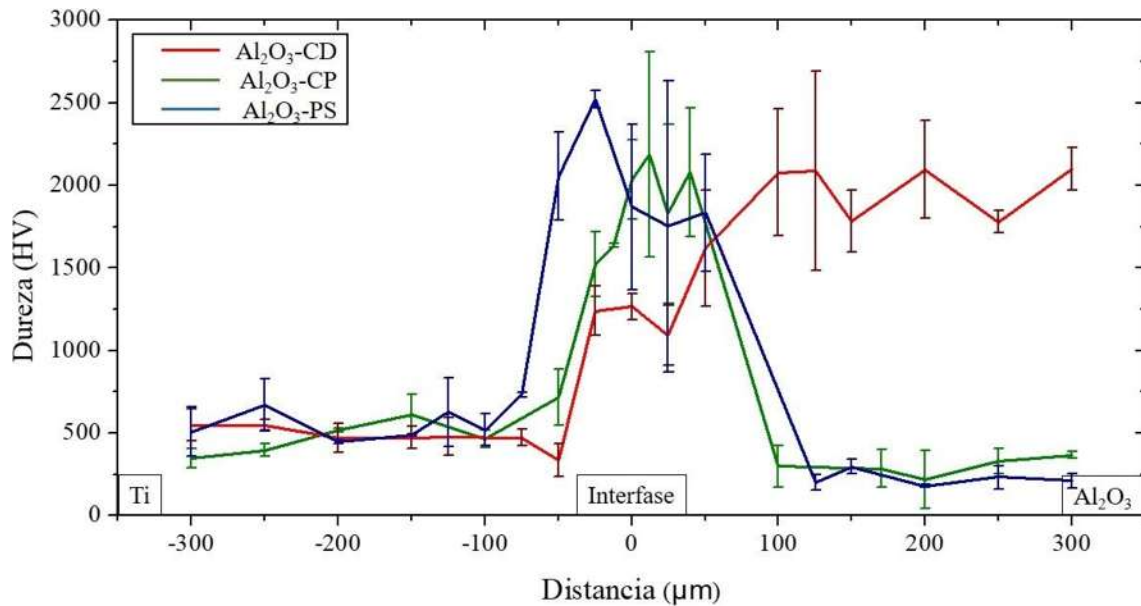


Figura 4.34 Gráfica de micro-dureza Vickers de las uniones realizadas con los 3 tipos diferentes de compactos cerámicos, Al_2O_3 -CD, Al_2O_3 -CP y Al_2O_3 -PS, a la temperatura de 1040°C durante 1 minuto.

En la literatura se reporta durezas de 350-300 HV para aleaciones α y casi- α [17], mientras tanto valores de hasta 2015 HV (19.76 GPa) en Al_2O_3 con 3.98 g/cm³ de densidad fabricada por métodos especiales y de 40 HV cuando se trata de Al_2O_3 con porosidad interconectada [57], lo más común es que la dureza de Al_2O_3 comercial se encuentre en el rango de 1500 a 1650 HV. La zona metálica se encontró entre los rangos de dureza reportados, mientras que Al_2O_3 -CD se acercó a la resistencia a la penetración de cerámicos altamente densificados y, también se obtuvo una tendencia similar a cuando se trataban de cerámicos porosos (densificación de aproximadamente 60%) para los casos CP y PS; este comportamiento se observó también en el resto de los sistemas de unión Al_2O_3 /Ti a diferentes tiempos.

A continuación, se presenta la tendencia de dureza de los sistemas Al_2O_3 /Ti unidos por el proceso *brazing* a temperatura de 1040°C conforme al tipo de compacto utilizado: Al_2O_3 -CP, Al_2O_3 -PS o

Al₂O₃-CD. Los datos graficados en las figuras 4.35, 4.36 y 4.37 solamente muestran la conducta de la interfase respecto a los materiales base (Al₂O₃ y Ti), es decir, señalan el comportamiento general de los ensambles unidos a lo largo de la línea de indentaciones que recorrieron desde la parte metálica hasta la cerámica a través de la interfase de unión. Sin embargo, estos resultados no son infalibles, para una mayor confiabilidad se necesita incrementar el número de pruebas en los ensambles. El comportamiento de dureza del sistema Al₂O₃-CP/Ti, mostrado en la figura 4.35, muestra que el punto máximo alcanzado se localizó justamente en la zona de interfase (distancia 0 μm) en el sistema unido durante 1 minuto, con 2370 HV de dureza. Enseguida, los resultados más bajos en el sistema unido con Al₂O₃-CP se presentan cuando el proceso de unión se realizó durante 10 minutos a 1040°C, en el cual no se formó una interfase claramente definida como se comentó en la sección 4.2.2.

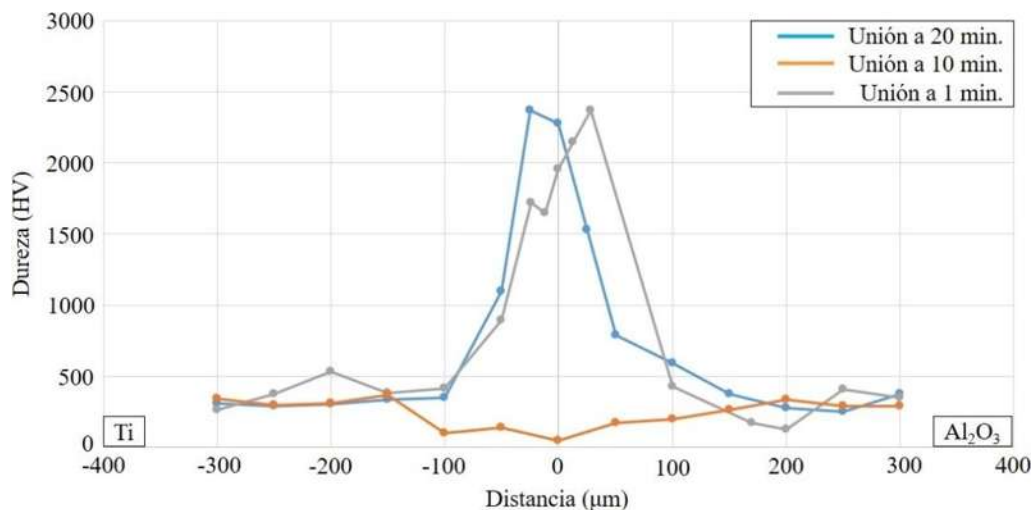


Figura.4.35 Comportamiento de dureza del sistema Al₂O₃-CP/Ti unido a 1040°C durante 20, 10 y 1 minuto.

La dureza de los ensambles para el caso del sistema Al₂O₃-PS/Ti unido durante 20, 10 y 1 minuto, presentado en la figura 4.36, tiene una tendencia similar a lo expuesto en la gráfica de la figura 4.34. En estas uniones disimiles también se exhibe la interfase formada de partículas cortas (whiskers) de Al₂O₃ rodeados de una matriz metálica. Según la tendencia de ésta gráfica, se observa que la dureza en la zona de la interfase (distancia desde 50 a -50 μm) se eleva hasta 3 veces más respecto a la zona Al₂O₃ porosa (~375 HV) y el Ti (~450 HV). La interfase de unión formada alcanza una dureza máxima de 2800 HV en el sistema unido durante 10 minutos. Es importante

señalar que en la zona cerámica donde los puntos de dureza disminuyen drásticamente, se trata de zonas porosas en el material penetradas durante la prueba de indentación Vickers.

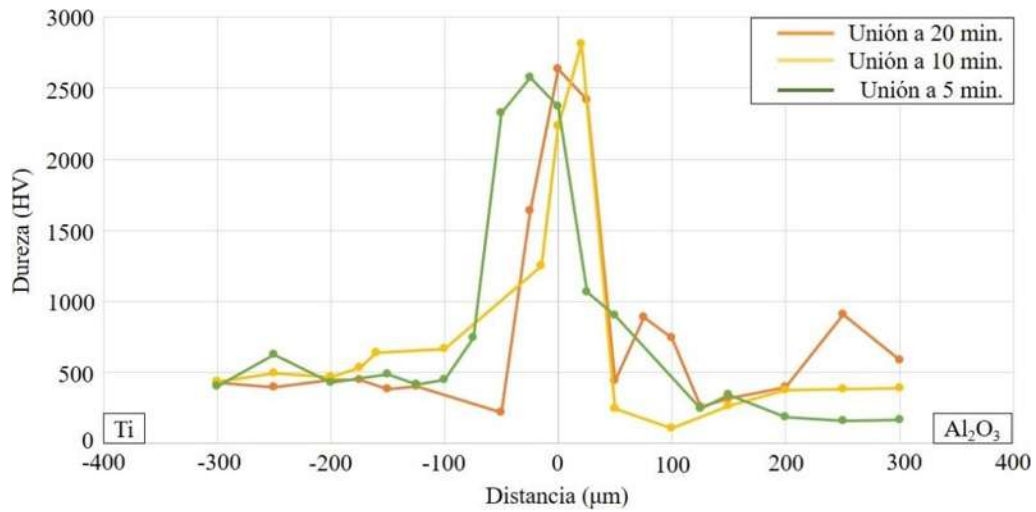


Figura 4.36. Comportamiento de dureza del sistema Al_2O_3 -PS/Ti unido a $1040^\circ C$ durante 20, 10 y 1 minuto.

La figura 4.37 presenta el comportamiento de dureza del sistema Al_2O_3 -CD/Ti. El titanio mantiene un comportamiento de dureza estable, manteniéndose cerca de los 500 HV, en la zona interfase de unión se eleva hasta 2693 HV, observado en el sistema unido durante 1 minuto en su punto máximo, y finalmente la parte cerámica (Al_2O_3) tiene una dureza promedio de 1944 HV, este último se trata del compacto de alúmina con 96% de densificación observando directamente la elevada resistencia a la penetración característica de los materiales cerámicos.

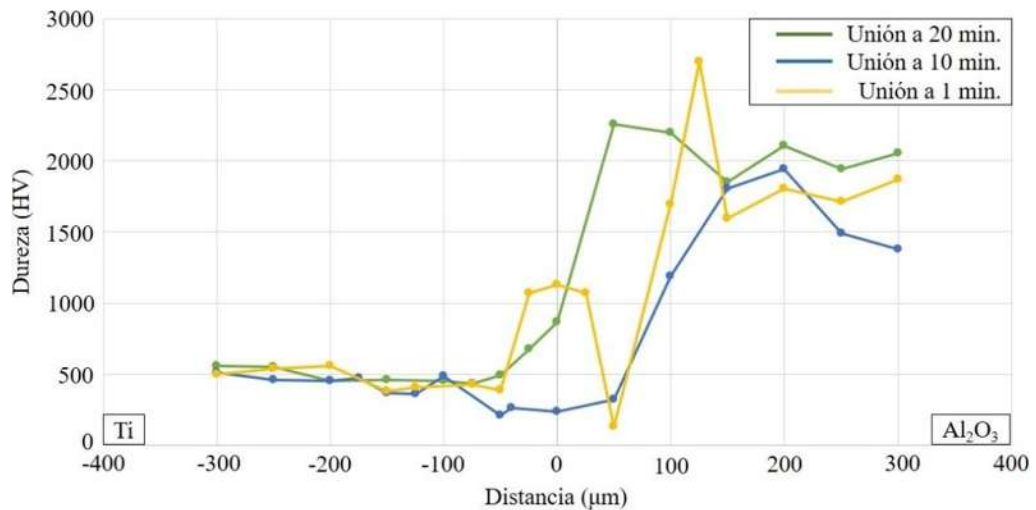


Figura 4.37 Comportamiento de dureza del sistema Al_2O_3 -CD/Ti unido a $1040^\circ C$ durante 20, 10 y 1 minuto.

Para materiales compuestos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ la dureza puede alcanzar los 1360 HV (13.34 GPa) [57] y para compuestos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ se llega alrededor de 2000 HV (19.61 GPa) [45]. Podemos reconocer que la interfase formada en los sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CP}/\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}/\text{Ti}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PS}/\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}/\text{Ti}$, donde aparece la interfase de granos alargados de Al_2O_3 rodeados de una matriz metálica, están por encima de la resistencia de los materiales alúmina y titanio, y se acercan más a la dureza de los materiales compuestos que finalmente es la configuración que se encuentran adoptando en la interfase de unión. La ventaja de que fibras cortas (whiskers) de material cerámico se presenten en la interfase unión, es la dificultad de la propagación de fracturas, los whisker absorben y/o desvían la energía de la fisura con lo que se mejora el endurecimiento en esta zona [58].

Mediante procesos de unión en estado sólido, por fusión (donde se incluyen procesos como GTAW y GMAW) o por unión fase líquida transitoria, (en donde se integra soldadura fuerte o brazing), pueden realizarse uniones entre compuestos de matriz metálica a diferentes tipos de aleaciones; aunque estos procesos en su mayoría incluyen varias dificultades para obtener una unión de calidad, debido a daños mecánicos que se pueden provocar al exponer el compuesto a altas temperaturas. Con el método que utilizamos para unir $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, se obtiene el material compuesto en la interfase al mismo tiempo que se une al metal, evitando gran cantidad de pasos adicionales, que podría ser útil en el aprovechamiento del tiempo. Aún es necesario indagar más en este tipo de interfaces compuestas, al ser un campo poco estudiado podría generar una gran cantidad de información y dar las herramientas para el desarrollo de nuevos procesos de fabricación de materiales de esta naturaleza.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Este trabajo de investigación de maestría consistió en unir titanio comercial a tres diferentes compactos de Al_2O_3 (Al_2O_3 -CD, Al_2O_3 -CP y Al_2O_3 -PS) por el método de unión en fase líquida (brazing), analizando principalmente el efecto de la porosidad que tienen dichos compactos para la formación de una interfase de unión. A continuación, se presenta la recapitulación los resultados o conclusiones obtenidas en este trabajo.

- Según los resultados de caracterización inicial, los polvos de Al_2O_3 que se utilizaron para la fabricación de los compactos porosos tuvieron un tamaño de partícula promedio de 10.82 μm , mientras que el polvo de NH_4HCO_3 presenta tamaños en el rango de 100 a 30 μm , muy superiores a el primer caso.
- El titanio que se empleó como metal base para la fabricación de las uniones presenta una pureza del 99.7% y una estructura cristalina HCP correspondiente a la fase α -Ti. Por otra parte, la aleación metálica $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$ que participa como elemento de aporte, muestra una estructura completamente amorfa y alcanza los 65 μm de espesor.
- Los compactos cerámicos Al_2O_3 -CP y Al_2O_3 -PS producidos a partir de polvos comerciales poseen una densidad relativa cercana al 60%, que demuestra la presencia de una alta cantidad de porosidades, y para el caso de Al_2O_3 -PS se cuenta con macro porosidades en la superficie de unión que son posibles debido al uso de las partículas de sacrificio NH_4HCO_3 .
- La infiltración de la aleación de aporte se presenta entre las porosidades que poseen los compactos Al_2O_3 , por lo tanto, la compatibilidad química y la mojabilidad fue fundamental para la interacción entre los materiales durante el proceso *brazing*.
- La unión a 1000°C durante 1 minuto con Al_2O_3 -CP no es posible, no cuenta puede ser manipulado sin separar la parte metálica y cerámica, posiblemente no hay suficiente temperatura ni tiempo para que la aleación de aporte alcance el estado líquido e interaccione entre las superficies de los materiales.
- Uniones a 1000, 1010, 1030 y 1040°C a diferentes tiempos de unión con los compactos Al_2O_3 -CP y Al_2O_3 -PS, exceptuando a la unión del punto anterior, fueron posibles. Asimismo, las uniones que utilizaron el compacto Al_2O_3 -CD también se lograron a los

distintos tiempos. No obstante, comparando ambas series de uniones, obtuvieron interfases completamente diferentes.

- El ensamble $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}/\text{Ti}$ usando cerámicos porosos resultó en la formación de una interfase compuesta: granos alargados de Al_2O_3 y una matriz metálica Ti-Cu.
- El titanio al ser un elemento activo puede interactuar eficientemente sobre la superficie cerámica, reduciendo la energía superficial y disminuyendo el ángulo de contacto del metal de aporte líquido; además de la buena compatibilidad de Ti con Cu de la aleación de aporte, produce la formación de precipitados intermetálicos como Ti_2Cu . Mientras que, el cobre puede intervenir reduciendo la energía de superficie de Al_2O_3 aumentando la mojabilidad de la aleación metálica sobre el sustrato cerámico.
- Una capa de reacción sobre los granos de Al_2O_3 se forma en el caso de las uniones utilizando cerámicos porosos, en el cual es posible la formación de la fase $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$; el titanio participa como elemento activo en el material y se convierte en el elemento ideal para interactuar con materiales con enlace iónico-covalente (cerámico) formando enlaces químicos interfaciales.
- Uniones utilizando el compacto Al_2O_3 -CD forman una interfase habitual en las uniones *brazing*, se mantiene una interfase más homogénea, comparándola con las uniones con cerámicos porosos, y presenta difusión de los elementos hacia la interfase de unión.
- Sin importar el tipo de compacto utilizado en los ensambles $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, en la región del material base Ti, debajo de la zona de reacción contigua a la interfase, las uniones presentaron la formación de un eutéctico Ti-Cu. Debido a las condiciones en las que se realizó el proceso de unión y principalmente la afinidad química entre estos dos elementos.
- La dureza en la interfase compuesta (Al_2O_3 +matriz metálica) supera los 2000 HV, tiene más afinidad a la dureza de los materiales compuestos, y es superior a la dureza de Al_2O_3 (1500 HV) y Ti (300 HV) como materiales monolíticos.

Al formarse una interfase de unión con una matriz metálica (Ti-Cu) y partículas de refuerzo de Al_2O_3 se observa un incremento de dureza, donde estas partículas cumplen el papel de absorber la energía cuando se presenta una fisura, sin embargo, estos resultados inciden directamente en la fragilidad de la interfase. Las uniones con este tipo de interfase compuesta nos indica que no es viable que se usen en aplicaciones estructurales, pero si presentan gran potencial en aplicaciones ingenieriles como las tecnologías biónicas.

Recomendaciones para trabajo futuro

Durante esta investigación se observaron muchos detalles que se deben de cuidar durante el proceso de unión, además de la necesidad de desarrollar, incrementar y profundizar en más experimentación para mejorar futuros trabajos en esta área.

- El titanio es un metal altamente reactivo al oxígeno, se recomienda purgar la cámara del horno antes del proceso de unión a alta temperatura por lo menos 3 veces. Asegurarse de que la cámara del horno se encuentre completamente cerrada, enseguida suministrar gas inerte de 2 a 3 minutos, luego esperar el mismo tiempo para volver a inyectar gas, repetir el proceso cuantas veces considere necesario; el objetivo es que dentro de la cámara se desplace la mayor cantidad de aire que se encuentre dentro y que la atmósfera protectora cubra las superficies de los materiales a unir.
- El cambio de estructura cristalina del titanio resulta en un inconveniente durante el calentamiento y enfriamiento durante el proceso de unión, con tal se propone utilizar un vidrio metálico de aporte cuya temperatura de fusión este muy por debajo de la temperatura de transformación alotrópica (882°C) o en su defecto, unir este metal a bajas temperaturas por otros métodos como podría ser difusión en estado sólido.
- Los polvos de óxido de aluminio y el bicarbonato de amonio adsorben la humedad fácilmente. Para el primer caso (Al_2O_3) se recomienda usar un horno a $100\text{-}150^{\circ}\text{C}$ por lo menos 1 hora para secar los polvos antes de hacer uso de ellos. Mientras que, para el segundo caso, como el NH_4HCO_3 es susceptible a descomponerse desde los 75°C , se aconseja el uso de un desecador con sílica para retirar la humedad de los polvos.
- Se propone ampliar más la investigación sobre sinterización de Al_2O_3 , para obtener compactos cerámicos con una zona de porosidad que cuente solamente con la cantidad necesaria para la formación del anclaje y la interfase de unión compuesta. Así como, para poder permitir mayores pruebas de resistencia de la interfase como la prueba de corte.
- Se deben realizar pruebas al corte en interfase de unión para complementar las propiedades mecánicas que presentan dicha interfase compuesta (matriz metálica + Al_2O_3 refuerzo).
- Se sugiere medir el comportamiento de la unión cerámico/metal en un fluido fisiológico simulado (en inglés, SBF) para enfocarlo en aplicaciones biomédicas.

Referencias Bibliográficas

- [1] Ruys A. *Dental, tissue scaffold, and other specialized biomedical applications of alumina*, in *Alumina Ceramics: Biomedical and Clinical Applications*, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 2018, pp. 123–137.
- [2] Ruys A. *Processing, structure, and properties of alumina ceramics*, in *Alumina Ceramics: Biomedical and Clinical Applications*, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 2018, pp. 71–121.
- [3] *Advanced Products for next generation medical devices*, Morgan Technical Ceramics, 2010, , pp. 1–4.
- [4] Ruys A. *Alumina in bionic feedthroughs: The bionic eye and the future*, in *Alumina Ceramics: Biomedical and Clinical Applications*, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 2018, pp. 283–319.
- [5] Nascimento R M do, Martinelli A E, Buschinelli A J A. *Review Article: recent advances in metal-ceramic brazing*. **Cerâmica**. 49(312), 178–198, 2005.
- [6] Marroquín García R. *Fabricación de un cerámico de porosidad controlada base Al₂O₃*., Universidad Autónoma de Querétaro, 2015.
- [7] Davis K. *Material Review: Alumina (Al₂O₃)*. **School of Doctoral Studies (European Union) Journal**. 109–114, 2010.
- [8] Takashi Shirai, Hideo Watanabe M F and M T. *Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders*. **Ceramic Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology (セラミックス基盤工学研究センター一年報)**. 9, 23–31, 2009.
- [9] Levin I, Brandon D. *Metastable alumina polymorphs: Crystal structures and transition sequences*. **Journal American Ceramic Society**. 81(8), 1995–2012, 1998.
- [10] Mala R, Ruby Celsia A S. *Bioceramics in orthopaedics: A review*, in *Fundamental Biomaterials: Ceramics*, Elsevier Ltd., Sivakasi, India, 2018, pp. 195–221.

- [11] Anonimo. *Sintering: Grain Boundaries, Interfaces, and Porosity*, The American Ceramic Society/2014.
- [12] C. L, Jonghe D, Rahaman M N. *Sintering of ceramics*, in *Handbook of Advanced Ceramics*, S. Somiya, ed., Elsevier Inc., 2003, pp. 187–264.
- [13] Rodríguez García-Cebadera A. *Estudio del ángulo de contacto y de la mojabilidad a alta temperatura de fases líquidas en la sinterización de metales*, Leganés, 2010.
- [14] German R M. *Geometric Trajectories during Sintering*, in *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles*, Elsevier Inc., 2014, pp. 141–181.
- [15] Eom J H, Kim Y W, Raju S. *Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review*. **Journal of Asian Ceramic Societies**. 1(3), 220–242, 2013.
- [16] Ahmad R, Ha J-H, Song I-H. *Processing Methods for the Preparation of Porous Ceramics*. **Journal of Korean Powder Metallurgy Institute**. 21(5), 389–398, 2014.
- [17] Peters M, Hemptenmacher J, Kumpfert J, Leyens C, Jones L, Wells K et al. *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*, Vol. 19, 2009.
- [18] Bangera M, D’Costa V. *Titanium and its alloys: properties and applications for use as an oral biomaterial: a review*. **Journal of Research in Dentistry**. 3(1), 592–599, 2017.
- [19] Herraiz Lalana E. *Estudio de aleaciones de titanio pulvimetalúrgicas con adición de Fe y Cr*, Univesidad Carlos III de Madrid, 2012.
- [20] Gil F J, Planell J A. *Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones*. **Biomechanica-Originales**. 1, 34–42, 1993.
- [21] Picas Barrachina J A. *Caracterización y optimización de la aleación Ti-0,2Pd para aplicaciones clínicas*, Universitat Politècnica de Catalunya, 2000.
- [22] Lutjering G, Williams J C, Gysler A. *MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF TITANIUM ALLOYS*, in *Microestructure and properties of Materials*, J. C. M. Li (Univ. of Rochester)., ed., 2000, pp. 1–77.

- [23] Walker C A, Hodges V C. *Comparing Metal-Ceramic Brazing Methods*. **BRAZING AND SOLDERING TODAY, WELDING JOURNAL**. 87, 43–50, 2008.
- [24] Moret F, Eustathopoulos N, Moret F, Ceramic N E, Physique J De. *Ceramic to metal direct brazing*. **Journal de Physique IV Colloque**. 03(C7), 1043–1052, 1993.
- [25] Asthana R, Singh M. *Active Metal Brazing of Advanced Ceramic Composites to Metallic Systems*, Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [26] León B G R. *Estudio de la mojabilidad y ángulo de contacto en sistemas crudo/sólido/fluido*, Universidad Central de Venezuela, 2003.
- [27] Ruiz-cabello F J M. *Efecto de la rugosidad y heterogeneidad superficial en fenómenos de mojado Fco*. Javier Montes Ruiz-Cabello, University of Granada, 2009.
- [28] Bonn D, Eggers J, Indekeu J, Meunier J, Rolley E, Myers D et al. *Wetting and Spreading*. **Surfaces, Interfaces, and Colloids**. 415–447, .
- [29] González C. *Mojabilidad: medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva* ., Universidad Nacional Autónoma de México, 2014.
- [30] Eustathopoulos N. *Wetting by Liquid Metals - Application in Materials Processing: The Contribution of the Grenoble Group*. **Metals**. 5(1), 350–370, 2015.
- [31] Eustathopoulos N, Voytovych R. *The role of reactivity in wetting by liquid metals: a review*. **Journal of Materials Science**. 51(1), 425–437, 2016.
- [32] Kubiak K J, Wilson M C T, Mathia T G, Carval P. *Wettability versus roughness of engineering surfaces*. **Wear**. 271(3–4), 523–528, 2011.
- [33] Kozlova O, Braccini M, Voytovych R, Eustathopoulos N, Martinetti P, Devismes M F. *Brazing copper to alumina using reactive CuAgTi alloys*. **Acta Materialia**. 58(4), 1252–1260, 2010.
- [34] Jacobson D M, Humpston G. *Brazing*, 1st ed. ASM International, 2005.

- [35] Lemus-Ruiz J, Verduzco J A, González-Sánchez J, López V H. *Characterization, shear strength and corrosion resistance of self joining AISI 304 using a Ni Fe-Cr-Si metallic glass foil*. **Journal of Materials Processing Technology**. 223, 16–21, 2015.
- [36] Lemus-Ruiz J, Guevara-Laureano A O, Zarate-Medina J, Arellano-Lara A, Ceja-Cárdenas L. *Interface behavior of Al₂O₃/Ti joints produced by liquid state bonding*. **Applied Radiation and Isotopes**. 98, 1–6, 2015.
- [37] Ortea E. *Ensayos de dureza*, Ceramics International/2010.
- [38] IL A. *Micro Vickers Hardness Testing Machines: HM-200 Series*, Mitutoyo America Corporation, 2012, , pp. 1–12.
- [39] Roell Z. *Vickers Hardness Test*. **Indentec Hardness Testing Machines Limited**. 8–9, 2011.
- [40] Anonimus. *MICROIDENTATION HARDNESS TESTER. Introduction to Hardness Testing (adaptation)*., BUEHLER ANALYST SECTION, 2003, , pp. 1–7.
- [41] Fu W, Hu S P, Song X G, Jin C, Li J X, Zhao Y X et al. *Effect of Ti content on the metallization layer and copper/alumina brazed joint*. **Ceramics International**. 43(16), 13206–13213, 2017.
- [42] Ali M, Knowles K M, Mallinson P M, Fernie J A. *Microstructural evolution and characterisation of interfacial phases in Al₂O₃/Ag-Cu-Ti/Al₂O₃ braze joints*. **Acta Materialia**. 96, 143–158, 2015.
- [43] Niu G B, Wang D P, Yang Z W, Wang Y. *Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃/TiAl joints brazed with B powders reinforced Ag-Cu-Ti based composite fillers*. **Ceramics International**. 43(1), 439–450, 2017.
- [44] Shi Y, Chen W, Dong L, Li H, Fu Y. *Enhancing copper infiltration into alumina using spark plasma sintering to achieve high performance Al₂O₃/Cu composites*. **Ceramics International**. 44(1), 57–64, 2018.

- [45] Meir S, Kalabukhov S, Frage N, Hayun S. *Mechanical properties of Al₂O₃/Ti composites fabricated by spark plasma sintering*. **Ceramics International**. 41(3), 4637–4643, 2015.
- [46] J.L. M. *Cu-Ti (Copper-Titanium)*, in *Phase Diagrams of Binary Copper Alloys*, P.R. Subramanian, D.J. Chakrabarti and D.E. Laughlin., eds., ASM International, 1994, pp. 447–460.
- [47] Wang Y Q, Tao J, Zhang J L, Wang T. *Effects of addition of NH₄HCO₃ on pore characteristics and compressive properties of porous Ti-10%Mg composites*. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**. 21(5), 1074–1079, 2011.
- [48] Wu S, Chung C Y, Liu X, Chu P K, Ho J P Y, Chu C L et al. *Pore formation mechanism and characterization of porous NiTi shape memory alloys synthesized by capsule-free hot isostatic pressing*. **Acta Materialia**. 55(10), 3437–3451, 2007.
- [49] Gammon L M, Briggs R D, Packard J M, Batson K W, Boyer R, Dombey C W. *Metallography and Microstructures of Titanium and Its Alloys*, in *ASM Handbook, Volume 9: Metallography and Microstructures*, G.F. Vander Voort, ed., 2004, pp. 899–917.
- [50] Mehl R F. *Microstructure of titanium and titanium alloys.*, in *Atlas of microstructures of industrial alloys metals, vol 7*, 1972, pp. 321–334.
- [51] Joukainen A, Grant N J, Floe C F. *Titanium-Copper Binary Phase Diagram*. **Journal of Metals**. 766–770, 1952.
- [52] Eremenko V N, Buyanov Y I, Prima S B. *Phase diagram of the system Titanium-Copper*. **Poroshkovaya Metallurgiya**. 6(42), 494–502, 1966.
- [53] Naidich Y V, Zhuravlev V S, Gab I I, Kostyuk B D, Krasovskyy V P, Adamovskyy A A et al. *Liquid metal wettability and advanced ceramic brazing*. **Journal of the European Ceramic Society**. 28, 717–728, 2008.
- [54] Baker H, ed. *ASM METALS HANDBOOK VOLUME 3 Alloy Phase Diagrams*, ASM International, 1992.

- [55] Kelkar G P, Carim A H. *Synthesis, Properties, and Ternary Phase Stability of M6X Compounds in the Ti-Cu-0 System*. **Journal American Ceramic Society**. 76(7), 1815–1820, 1993.
- [56] Elrefaey A, Tillmann W. *Effect of brazing parameters on microstructure and mechanical properties of titanium joints*. **Journal of Materials Processing Technology**. 209, 4842–4849, 2009.
- [57] Bahraminasab M, Ghaffari S, Eslami-Shahed H. *Al₂O₃-Ti functionally graded material prepared by spark plasma sintering for orthopaedic applications*. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**. 72(February), 82–89, 2017.
- [58] Schwartz M M. *Ceramic Joining*, ASM International, 1990.

ANEXOS

A.1 Composición de polvos de la mezcla $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{NH}_4\text{HCO}_3$.

Regla de las mezclas: $\Sigma f_i \rho_t = f_1 t_1 + f_2 t_2$ (A1.1)

Formula densidad: $\rho = m/V$ (A1.2)

Fórmula volumen cilindro: $V = \pi r^2 h$ (A1.3)

- Dónde: f_i = fracción volumétrica del componente f.

ρ_i = Densidad del componente f.

m = masa

V = volumen

- Cuando el compacto para un 5% de sales:

$$f_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.95 \quad \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3.96 \text{ g/cm}^3$$

$$f_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} = 0.05 \quad \rho_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} = 1.586 \text{ g/cm}^3$$

- Considerando un compacto de 6 mm de diámetro y 3 mm de espesor:

$$V = 0.0452 \text{ cm}^3$$

- Sustituyendo valores:

$$\rho_{\text{comp}} = f_{\text{Al}_2\text{O}_3} (\rho_{\text{NH}_4\text{HCO}_3}) + f_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} (\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}) = 3.8413 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho = \rho_{\text{comp}} (0.6) = 2.3048 \text{ g/cm}^3$$

$$m_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} = (f_{\text{NH}_4\text{HCO}_3}) (\rho) (V) = 0.0052 \text{ g}$$

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = (f_{\text{Al}_2\text{O}_3}) (\rho) (V) = 0.0991 \text{ g}$$

A.2 Cantidad de polvos Al_2O_3 para de compactos.

Formula densidad: $\rho = m/V$ (A1.2)

Dónde: ρ = densidad

m = masa

V = volumen

Los valores de densidad son:

$$\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3.96 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} = 1.586 \text{ g/cm}^3$$

Considerando un compacto de 6 mm de diámetro y 3 mm de espesor:

$$V = 0.0452 \text{ cm}^3$$

* Cálculo para compacto de pieza completa Al_2O_3 .

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.2511 \text{ g}$$

* Cálculo para compacto con 1 mm de $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{NH}_4\text{HCO}_3$.

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.1434 \text{ g}$$

A.3 Densidad de Arquímedes.

Volumen exterior: $V = M - S$ (A3.1)

Porosidad aparente: $P = [(M-D)/V] \times 100$ (A3.2)

Densidad de bulto: $B = D/V$ (A3.3)

Densidad relativa: $\rho_r = B/\rho_{Al_2O_3}$ (A3.4)

- Dónde: $D =$ masa seca

$S =$ masa suspendida

$M =$ masa saturada

$\rho_{Al_2O_3} =$ Densidad de Al_2O_3 (3.96 g/cm³)

- Sustituyendo valores:

Compacto cerámico sinterizado	V (cm ³)	P (cm ³)	B (g/cm ³)	ρ_r	% ρ_r
a) Pieza completa Al_2O_3	0.0948	34.8870	2.5039	0.6339	63.3900
b) 1 mm de espesor $Al_2O_3+NH_4HCO_3$	0.0893	35.2189	2.4900	0.6288	62.8806

* Los resultados de la tabla son los valores promedio obtenidos de 5 muestras representativas para cada compacto.

** Basados en las normas ASTM C-20 Y ASTM C-373.