



UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE
SAN NICOLAS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALURGICAS

**EFFECTO DE LA CANTIDAD DE ADITIVO DURANTE EL
PROCESO DE SINTERIZACIÓN-SPS, UNIÓN Y
OXIDACIÓN DE NITRURO DE SILICIO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**DOCTORADO EN CIENCIAS EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS
MATERIALES**

PRESENTA:

LEONEL CEJA CÁRDENAS

ASESOR:

DR. JOSÉ LEMUS RUIZ

Agradecimientos

El desarrollo del presente trabajo y los resultados aquí expresados no hubieran sido posibles sin la colaboración de las distintas instituciones y personal que me brindaron su apoyo, quiero expresar mis agradecimientos:

Primeramente, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado y al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la U. M. S. N. H. (IIM-UMSNH), así como al Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del Instituto Politécnico Nacional (CIITEC-IPN), la Universidad Tecnológica de Nagaoka, Japón (NUT) y el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro, (CINVESTAV-IPN) por permitirme el uso de sus instalaciones y equipo, así como proporcionarme asesoría para llevar a cabo el presente trabajo.

A mi asesor, el Dr. José Lemus Ruiz por el apoyo brindado durante todo este tiempo, su paciencia y motivación para desarrollarme en el campo de la investigación, así como el guiarme en la elaboración del presente trabajo.

Un agradecimiento especial al Dr. Sebastián Díaz de la Torre y al Dr. Makoto Nanko por animarme a seguir adelante en este camino de la investigación y darme la oportunidad de aprender de ellos, así como brindarme su amistad, asesoría y tiempo, muchas gracias.

Agradecer al personal técnico y compañeros de las distintas instituciones por su contribución indispensable en el desarrollo del presente trabajo: Sra. Victoria L.V., Ing. Francisco S.G., M.C. Héctor D.O., Ing. Víctor S. L.A., I.Q. Remedios C.M., Ing. Tarsicio A.G., Ing. Antonio (IIM-UMSNH), M.C. Ricardo E.G., (CIITEC-IPN), M.C. Yoshikawa, M.C. Yamakoshi, M.C. Daisuke, Ing. Abe, M.C. Tsuzuki (NUT) y M.C. Adriana (CINVESTAV-IPN).

Finalmente agradecer: Ing. Miriam E. Lemus Rivera, M.C. Alejandra Reyes Andres y M.C. Nadia B. García Custodio por apoyo brindado.

Índice de contenido

Agradecimientos.....	<i>i</i>
Índice de contenido.....	<i>ii</i>
Resumen.....	<i>vi</i>
Abstract.....	<i>viii</i>
Objetivos.....	1
Capítulo 1: Introducción.....	2
Capítulo 2: Sinterización de nitruro de silicio.....	7
2.1 Mecanismo de sinterización.....	8
2.2 Fases cristalinas del Si ₃ N ₄	9
2.3 Crecimiento preferencial de los cristales de β-Si ₃ N ₄	11
2.4 Técnicas de sinterización de cerámicos basados en Si ₃ N ₄	13
2.4.1 Nitruro de silicio unido por reacción (RBSN).....	13
2.4.2 Sinterización por reacción de enlace de nitruro de silicio (SRBSN).....	14
2.4.3 Sinterización de nitruro de silicio (SSN).....	15
2.4.4 Nitruro de silicio prensado en caliente (HPSN).....	15
2.4.5 Nitruro de silicio prensado isostáticamente en caliente (HIPSN).....	15
2.4.6 Nitruro de silicio sinterizado por microondas (MS-SN).....	16
2.5 Sinterización de nitruro de silicio por arco eléctrico (SPS).....	16
Capítulo 3: Unión de Si ₃ N ₄ /Metal.....	21
3.1 Introducción.....	22
3.2 Técnicas de unión cerámico/metal.....	22
3.3 Proceso Brazing.....	23
3.4 Problemas uniones cerámico/metal.....	23
3.5 Interfases Si ₃ N ₄ /Metal.....	24
3.6 Materiales precursores.....	27
3.6.1 Niobio.....	27
3.6.2 Aleación Cu ₇₀ -Zn ₃₀	28

3.6.3 Acero inoxidable AISI-304.....	28
Capítulo 4: Oxidación de Si_3N_4 a temperatura elevada	30
4.1 Fase vítrea en cerámicos de Si_3N_4	31
4.2 Cristalización de la fase intergranular vítrea.....	33
4.3 Cinética de la capa de óxido en cerámicos de Si_3N_4	34
Capítulo 5 Desarrollo experimental.....	36
5.1 Desarrollo experimental.....	37
5.2 Materiales precursores.....	38
5.3 Análisis termodinámico.....	38
5.4 Técnicas de procesamiento.....	39
5.4.1 Sinterización por arco eléctrico.....	39
5.4.1.1 Mezclado de polvos.....	40
5.4.1.2 Sinterización de los polvos.....	42
5.4.1.3 Preparación de los compactos de Si_3N_4 para microscopía.....	44
5.4.2 Unión Si_3N_4 /metal.....	45
5.4.2.1 Preparación de las superficies previo al proceso de unión.....	45
5.4.2.2 Arreglo de la unión.....	46
5.4.2.3 Proceso de unión.....	46
5.4.2.4 Preparación de las uniones para microscopía.....	48
5.4.3 Oxidación a temperatura elevada.....	48
5.4.3.1 Preparación del Si_3N_4 previo del proceso de oxidación.....	48
5.4.3.2 Proceso de oxidación.....	49
5.5 Técnicas de caracterización.....	50
5.5.1 Densidad relativa.....	50
5.5.2 Distribución de tamaño de partícula.....	51
5.5.3 Microscopía electrónica de barrido, MEB.....	52
5.5.4 Difracción de rayos X, DRX.....	52
5.5.5 Fluorescencia de rayos X, FRX.....	52
5.5.6 Micro-dureza Vickers, HV.....	53
5.5.7 Nano-dureza.....	54

Capítulo 6: Resultados y discusión.....	55
6.1 Sinterización de nitruro de silicio por arco eléctrico (SPS).....	56
6.1.1 Caracterización de la materia prima.....	56
6.1.1.1 Nitruro de silicio.....	56
6.1.1.2 Aditivos.....	58
6.1.1.3 Mezclado de polvos ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$).....	60
6.1.2 Análisis termodinámico.....	62
6.1.2.1 Cálculo termodinámico usando FactSage 6.3.....	62
6.1.3 Caracterización de los compactos sinterizados.....	66
6.1.4 Dureza Vickers.....	82
6.1.5 Influencia de la cantidad de aditivo sobre el crecimiento del cristal $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	85
6.2 Unión Si_3N_4 /Metal por Brazing.....	90
6.2.1 Caracterización de los materiales precursores.....	90
6.2.1.1 Cerámicos de Si_3N_4	90
6.2.2 Intercapas de Nb puro y la aleación Cu-Zn.....	92
6.2.3 Acero inoxidable AISI 304.....	92
6.2.2 Resultados y caracterización interfacial de las uniones Si_3N_4 /AISI 304.....	93
6.2.2.1 Interfase Si_3N_4 /Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/AISI 304 unida a $1000^\circ\text{C}/5$ min.....	94
6.2.2.2 Interfase Si_3N_4 /Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/AISI 304 unida a $1000^\circ\text{C}/20$ min.....	95
6.2.2.2.1 Interfase 1 (Nb/Cu-Zn/AISI 304).....	96
6.2.2.2.2 Interfase 2 (Si_3N_4 /Cu-Zn/Nb).....	98
6.2.2.3 Interfase Si_3N_4 /Cu-Zn/Nb unida a $1000^\circ\text{C}/40$ min.....	101
6.2.2.4 Interfase Si_3N_4 /Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/AISI 304 unida a $1000^\circ\text{C}/20$ min.....	106
6.2.2.5 Interfase Si_3N_4 /Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/AISI 304 unida a $1000^\circ\text{C}/40$ min.....	108
6.2.3 Precipitados Nb-Si-Cu de la interfase Si_3N_4 /Cu-Zn/Nb unida a $1000^\circ\text{C}/40$ min.....	110
6.2.4 Nanodureza de la interfase Si_3N_4 /Cu-Zn/Nb unida a $1000^\circ\text{C}/40$ min.....	112
6.3 Oxidación de nitruro de silicio a temperatura elevada.....	119
6.3.1 Caracterización de la materia prima.....	119
6.3.1.1 Nitruro de silicio.....	119
6.3.1.2 Aditivos.....	121
6.3.1.3 Mezclado de polvos ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$).....	123
6.3.2 Caracterización de los cerámicos de Si_3N_4 sinterizados.....	124
6.3.3 Microdureza Vickers de los cerámicos de Si_3N_4 sinterizados.....	127

Capítulo 7: Conclusiones.....	129
Índice de Figuras.....	131
Índice de Tablas.....	136
Referencias.....	137

Resumen

La técnica de *Spark Plasma Sintering*, (SPS) ha sido usada para densificar polvos puros comerciales de α - Si_3N_4 que tienen adiciones de Y_2O_3 y Al_2O_3 como aditivos; de 0-7.5 %p a 0-4.5 %p, respectivamente, Tales mezclas de polvos se homogenizaron previamente. Los tratamientos de sinterización establecidos incluyen; tiempos de permanencia de 0-20 min, carga axial de 30 y 38 MPa, temperatura de sinterización 1500°C y velocidades de calentamiento de 250 y $300^\circ\text{C}/\text{min}$. La máxima densidad relativa desarrollada en las muestras estudiadas varió desde 99.12 hasta 99.8% y sólo se puede obtener una vez que nuclea la fase β de la matriz de nitruro de silicio α . La fase en seguida se vuelve evidente a través de la geometría en forma de fibras cortas. La cual se forma por la presencia de una fase líquida. El máximo valor de dureza desarrollado es 16.39 ± 0.6 GPa en los cerámicos de la serie Si_3N_4 -12/5 min. Usando análisis de difracción de rayos X, XRD y microscopía electrónica de barrido, SEM, las dos fases principales de Si_3N_4 (α y β) fueron identificadas en la microestructura resultante. La evolución de la morfología de las partículas de Si_3N_4 tal como ocurrió en la sinterización por SPS- es analizada.

Para analizar el efecto de la cantidad de aditivos en la formación de la interfase durante la unión de Si_3N_4 a metal, dos composiciones fueron preparadas (muestras de la serie Si_3N_4 -4 y Si_3N_4 -8). Las superficies de los materiales a ser unidos durante el proceso *brazing* (cerámico, metal y aleación de aporte) fueron previamente recubiertas con una delgada capa de plata y luego las preformas fueron apiladas en conjunto. Combinaciones tipo sandwich $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn}/\text{Nb}/\text{Cu-Zn}/\text{AISI-304}$ se unieron a 1000°C utilizando tiempos de calentamiento de 5, 20, y 40 min en una atmósfera inerte. Análisis por microscopía electrónica de barrido revelan zonas sin unir entre la parte del cerámico y el metal después de 5 min de tratamiento. Para los tiempos de calentamiento > 20 min, se obtuvieron interfaces homogénea y no porosas de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn}/\text{Nb}$. Los espesores de las interfaces cerámico/metal aumentan de ~ 10 a ~ 25 μm conforme se incrementa el tiempo de calentamiento. La cantidad de aditivos utilizados durante la preparación de los cerámicos de Si_3N_4 tiene un efecto directo sobre la velocidad de descomposición del Si_3N_4 durante el proceso de unión. El mayor descomposición de Si_3N_4 se

observó a 1000°C/40 min en las preformas cerámicas menos densas (4% en peso de aditivos), lo cual a su vez indujo a la migración de átomos de Si a través de la interfase para promover la formación de enlaces componentes conteniendo Si. En contraste, cuando se usan grandes cantidades de aditivos (8% en peso) durante la sinterización de las preformas cerámicas, se vuelve más difícil disociar al N y Si en el proceso brazing. Cuando la velocidad de difusión de Si es baja, este migra hacia la parte de metálica, lo cual limita la formación de componentes conteniendo Si.

Por otra parte, las pruebas de oxidación a temperatura elevada han sido aplicadas a cerámicos de Si_3N_4 (muestras de la serie Si_3N_4 -4 y Si_3N_4 -12). Los tratamientos de oxidación fueron realizados a 1200°C usando tiempos de permanencia de 1, 4 y 24 d bajo una atmósfera de aire. La evolución de la capa de oxidación sobre la superficie y la examinación microestructural en la sección transversal de muestras de Si_3N_4 fueron estudiados usando análisis por difracción de rayos X y microscopía electrónico de barrido. Los resultados obtenidos muestran una insignificante oxidación en muestras de la serie Si_3N_4 -4, mientras la composición inicial acelera la oxidación en muestras de la serie Si_3N_4 -12. Las fases SiO_2 y $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fueron identificadas como los productos principales de la capa de óxido, además imágenes de SEM revelan la presencia de dendritas sobre la superficie y en la sección transversal de los cerámicos de Si_3N_4 . Datos obtenidos de XRD que la cristalización de la fase vítrea en la sección transversal ocurrió.

Abstract

The spark plasma sintering SPS technique has been used to densify commercial pure α - Si_3N_4 powder, having Y_2O_3 and Al_2O_3 additions as additives; from 0-7.5 wt% to 0-4.5 wt%, respectively. Such powder admixtures were previously homogenized. Set sintering treatment included: 0–20 min holding time and 30 and 38 MPa axial load, sintering temperature of 1500°C and heating rate of 250 and 300°C/min. The maximum relative density developed in studied specimens ranged from 99.12 to 99.8% and could only be attained once the β -phase nucleated from the α -silicon nitride matrix. The later phase becomes evident through the rod-like geometry, which forms throughout the presence of a liquid phase. The largest hardness value developed (16.39 ± 0.6 GPa) on studied ceramics (Si_3N_4 -12-series/5 min). Using X-ray diffraction XRD and scanning electron microscope SEM analyses, the two major phases of Si_3N_4 (α y β) were identified in the resultant microstructures. The morphology evolution of Si_3N_4 particles as occurred upon SPS-sintering is analyzed.

To analyze the effect of the amount of additives on the formation of the interface during the joining of Si_3N_4 to metal, two compositions were prepared (Si_3N_4 -4 and Si_3N_4 -8 series specimens). The surfaces of the materials to be bonded during the brazing process (ceramic, metal and filler alloys) were previously coated with a thin layer of silver and then stacked together with these preforms. Sandwich-like specimens of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/AISI-304}$ combinations were joined at 1000°C using holding times of 5, 20, and 40 min under an inert atmosphere. Analysis by scanning electron microscopy revealed un-joined zones between the ceramic and metallic parts after 5 min of treatment. For holding times >20 min, homogenous and non-porous $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn/Nb}$ interfaces were obtained. The thicknesses of the resulting ceramic/metal interfaces increased from ~ 10 to >25 μm as the holding time was increased. The amount of additives used during the preparation of the Si_3N_4 ceramics had a direct effect on the decomposition rate of Si_3N_4 during joining process. The largest decomposition of Si_3N_4 was observed at 1000°C/40 min from the less dense ceramic preforms (4 wt% of additives), which in turn induced the migration of Si atoms through the interface to promote the formation of Si-based components. In contrast, when using higher amounts of additives (8

wt%) during sintering of the ceramic performs, it becomes more difficult for N and Si to dissociate upon brazing. When the diffusion rate of Si is low, it migrates toward the metal part, which limits the formation of Si-based components.

On the other hand, the high-temperature oxidation test has been applied to Si_3N_4 -ceramics (Si_3N_4 -4 and Si_3N_4 -12 series specimens). Oxidation treatment was carried out at 1200°C using holding times of 1, 4 and 24 d under an air atmosphere. The evolution of the oxidation layer on the surfaces and microstructural examination in the cross-sections of the Si_3N_4 samples were studied using X-ray diffraction XRD and scanning electron microscope SEM analyses. The results obtained showed an insignificant oxidation in Si_3N_4 -4 series specimens while the initial composition accelerates oxidation in Si_3N_4 -12 series specimens. SiO_2 and $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ phases were identified as main products of the oxidation layer, also SEM image revealed the presence of dendrite on the surface and cross-section of the Si_3N_4 -ceramics. Data obtained from XRD indicate that crystallization of the glassy phase in the cross-section occurred.

Objetivos

Objetivo General:

Sinterizar nitruro de silicio (Si_3N_4) por prensado en caliente utilizando diferentes contenidos de aditivos y encontrar las condiciones de unión en función de los parámetros experimentales utilizados durante el ensamble de nitruro de silicio/Acero, además estudiar el comportamiento de cerámicos de Si_3N_4 expuestos a tratamientos oxidación a temperatura elevada.

Objetivos Particulares:

- Sinterizar el cerámico nitruro de silicio variando la cantidades de aditivo durante el proceso de mezclado.
- Realizar la caracterización física y mecánica de Si_3N_4 sinterizado.
- Encontrar las condiciones de unión del Si_3N_4 /Acero, utilizando el proceso *Brazing*.
- Caracterizar la interacción interfacial y evaluar mecánicamente la interfase cerámico/metal de las uniones producidas.
- Caracteriza y analizar la evolución morfológica de la capa de óxido en cerámicos sinterizados con diferente cantidad de aditivo.

Capítulo 1:

Introducción



Productos de cerámicos basado en nitruro de silicio
<http://www.kiocera.com>

El nacimiento de la ciencia de los materiales comenzó de la necesidad de avanzar en el espacio, defensa y programas de energía, impulsando la apertura de un gran número de laboratorios dedicados a la investigación de materiales. Actualmente, se vislumbra el crecimiento de nuevos materiales usados para aplicaciones avanzadas; modernas tecnologías tienen gran demanda por materiales estructurales que no requieran mantenimiento, operen bajo condiciones severas de temperatura y soporten ambientes corrosivos debido a que los metales y aleaciones metálicas con frecuencia operan al límite de sus capacidades.

El nitruro de silicio (Si_3N_4) es uno de los materiales cerámicos más prometedores debido a su bajo peso y capacidad de operar en ambientes severos. Además, sus excelentes propiedades tanto a temperatura elevada como a temperatura ambiente hacen que sea considerado como un material increíblemente versátil.

El nitruro de silicio fué descubierto a mediados del siglo XIX. Sin embargo, cerámicos de nitruro de silicio se produjeron por primera vez en 1955, tal como lo reportó (Hampshire, 2009), se utilizó en forma de tubos para termopares, crisoles para metales fundidos y toberas de cohetes. A partir de las investigaciones desarrolladas en la década de los 1980's sobre componentes cerámicos de Si_3N_4 para turbinas de gas y motores, surgió el interés de fabricar motores cuyos materiales de ingeniería sean predominantemente basados en nitruro de silicio debido a su peso ligero y capacidad de operar a temperaturas superiores que los motores tradicionales resultando en una mayor eficiencia del motor. No obstante, el objetivo no se ha logrado por completo como resultado de numerosos factores que incluye costos, confiabilidad en la fabricación de las partes y la inherente naturaleza frágil del cerámico. Sin embargo, este trabajo ha llevado al desarrollo de una nueva serie de aplicaciones.

Actualmente, cerámicos de Si_3N_4 pueden ser completamente densificados por distintas técnicas y han sido utilizados en un número cada vez mayor de aplicaciones. (Vikulin, 2006) reportó que componentes de Si_3N_4 han sido empleados en la industria aeroespacial debido a su capacidad de soportar carga y resistencia al impacto a temperaturas elevadas (hasta 1200°C). Además, son usados como revestimiento en cámaras de combustión de motores,

toberas y boquillas debido a que han pasado pruebas de operación que alcanzan cientos de horas a temperaturas de 1500°C. Su baja densidad y resistencia al desgaste, lo hacen un material especialmente útil para aplicaciones donde el peso puede ser un factor crítico y la vida útil relativamente larga se debe garantizar, como vehículos y aviones destinados a aumentar su carga útil y mejorar la eficiencia termodinámica en los motores convirtiéndola en energía. (Wang, et al., 2000) reportaron que los rodamientos de bolas de Si_3N_4 se encuentran en componentes que requieren operar a altas velocidades como en la flecha principal de las turbinas de gas en aviones, ejes de misiles crucero, motores no tripulados y turbo-bombas criogénicas que abastecen los propulsores de cohetes a bajas temperaturas utilizando oxígeno líquido (-183°C) e hidrógeno líquido (-273°C), debido a que las exigencias impuestas por estas aplicaciones reducen en gran medida la vida útil de los rodamientos que son completamente de acero. La principal ventaja de las bolas de Si_3N_4 en rodamientos es que su bajo peso les permite reducir su carga centrífuga sobre la pista de rodadura exterior, lo cual les permite tener mayor eficiencia, mayor velocidad, vida útil más prolongada, menor fricción y la resistencia a la corrosión sólo es un valor agregado a sus propiedades. Pruebas han demostrado que rodamientos de nitruro de silicio completamente en seco pueden funcionar sin problemas a temperaturas hasta de 1000°C, incluso bajo condiciones drásticas.

Otra área de aplicación donde el Si_3N_4 ha tenido gran demanda es el sector automotriz. Componentes de motor tales como: rotores para turbo-cargadores, válvulas de motor, rodillos para levas, bujes, rodamientos y diversas piezas refractarias han reducido el consumo de combustible y la emisión de contaminantes de automóviles. También, ha pasado a ser considerado en el mercado de las herramientas de corte y trefilado de alambres. (He-zhuo et al., 1996) reportaron que insertos de Si_3N_4 han mostrado tener una resistencia de tenacidad a la fractura superior entre los materiales cerámicos. Los insertos de Si_3N_4 son adecuados para el corte interrumpido, supera de 3 a 10 veces la velocidad de corte de insertos de carburo cementado y su vida útil es hasta 10 veces mayor. Más recientemente, con el propósito de ampliar el potencial práctico de estos materiales (Do Nascimento et al., 2003) reportaron que el diseño de unión del rotor de cerámica de Si_3N_4 fue reducido en dimensiones al

ensamblarlo a un cople metálico que posteriormente fue soldado por fricción a un eje (flecha), teniendo como resultado la mejora del enfriamiento y reduciendo las tensiones residuales. La Fig. 1.1 muestra algunos de los componentes de Si_3N_4 fabricados en la actualidad.



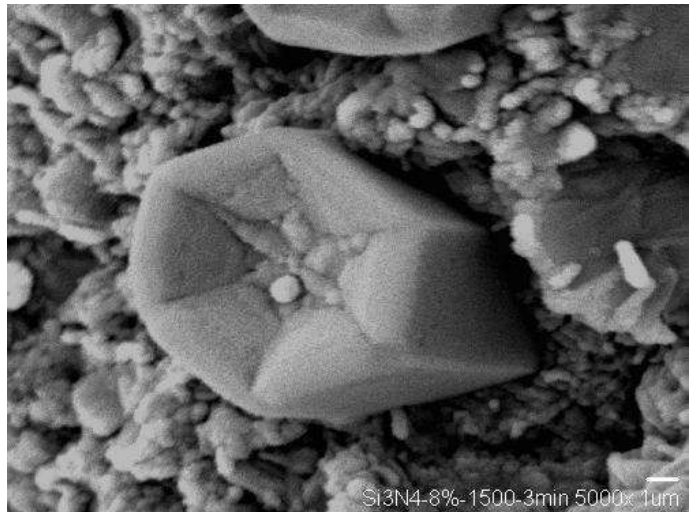
Figura 1.1 Componentes comerciales de nitruro de silicio

El crecimiento del mercado de los cerámicos estructurales es un concepto bastante sólido por ahora. No obstante, que los cerámicos de Si_3N_4 estaban reservados para situaciones de alta exigencia especializada para los que fueron destinados en un inicio, la producción en volumen a llevado a reducir costos constantemente, es posible que en un futuro cercano se encuentre en aplicaciones generales. Actualmente, millones de bolas pequeñas de Si_3N_4 son producidas por mes para rodapiés utilizados en las unidades de disco duro de computadoras.

Las futuras aplicaciones en volumen dependen crucialmente de la confiabilidad, control de calidad y la disponibilidad de bases sólidas de datos de rendimiento validadas y códigos de diseño. Una cuestión clave es reducir costos de producción a un nivel que justifique la ventaja del rendimiento que se puede alcanzar. Los principales objetivos de los investigadores son: mejorar el material (particularmente, la tenacidad a la fractura); eficientar

las técnicas de manufactura y acabado, además desarrollar alternativas viables para la integración de los cerámicos en otras aplicaciones (tratamientos superficiales, recubrimientos con Si_3N_4 , uniones de Si_3N_4 /metal, etc.). Algunos de los problemas inoportunos y específicos que habrá de enfrentarse como la vibración sigue siendo materia de estudio. Después de más de tres décadas de investigación y pruebas se puede concluir que gran parte de la promesa inicial de los cerámicos de Si_3N_4 es realizada en la práctica y ahora se está comenzando a alcanzar una amplia aceptación como un desarrollo práctico valioso en los avances tecnológicos.

Sinterización de nitruro de silicio



Cristal hexagonal de β - Si_3N_4
Ceja-Cárdenas et al., (2010). J. Alloy Compd., Vol. 501, p. 345-351
Micrografía tomada por: López-Álvarez, V.S., IIM-UMSNH

2.1 Mecanismo de sinterización

2.2 Fases cristalinas del Si_3N_4

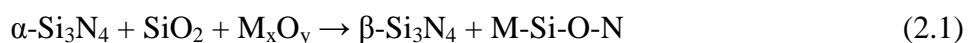
2.3 Crecimiento preferencial de los cristales de β - Si_3N_4

2.4 Técnicas de sinterización de cerámicos basados en Si_3N_4

2.5 Sinterización de nitruro de silicio por arco eléctrico (SPS-SN)

2.1 Mecanismo de sinterización

Debido a la fuerte unión covalente entre los átomos de silicio y nitrógeno, la auto-difusión en nitruro de silicio puro es bastante baja y las especies atómicas sólo son lo suficientemente móviles para la densificación a temperaturas superiores a 1850°C tal como lo reportó (Amato et al., 1977). Sin embargo, temperaturas tan elevadas aceleran el fenómeno de descomposición del Si_3N_4 presentando un serio problema para alcanzar la densificación completa del cerámico. Un enfoque alternativo para producir cerámicos de Si_3N_4 completamente densos requiere el uso de aditivos con el propósito de que un líquido sea formado durante el proceso de sinterización, acorde a la reacción 2.1:



(Tatli & Thompson, 2005) reportaron que los cerámicos de Si_3N_4 son producidos a partir de una mezcla de polvos de Si_3N_4 (generalmente, ricos en la fase α) y compuestos inorgánicos usados como aditivos (M_xO_y). Durante la etapa inicial del proceso, un incremento en temperatura forma una capa superficial de sílice, (SiO_2) sobre los cristales de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y a una temperatura más elevada (>1300°C), el SiO_2 comienza a reaccionar con los aditivos formando un oxinitruro en fase líquida distribuido intergranularmente que promueve la densificación a través de un mecanismo de solución-difusión-precipitación. Es decir, la fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ se disuelve en el líquido precipitando como $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, la cual se caracteriza por exhibir un crecimiento longitudinal en forma de un cristal hexagonal prismático. Durante el proceso de enfriamiento, generalmente los constituyentes de esta fase líquida no pueden ser completamente incorporados dentro de la red Si_3N_4 y quedan retenidos en las áreas intergranulares como una delgada capa vítrea ó una fase de oxinitruro parcialmente cristalizada (véase, Fig. 2.1). El crecimiento de estos granos en la etapa de sinterización conlleva a una microestructura bi-modal conteniendo granos alargados dentro de una matriz de granos equiaxiales más finos rodeados por una fase vítrea.

Cabe mencionar, que los aditivos más ampliamente usados en el procesamiento de cerámicos de Si_3N_4 son mezclas de óxidos de tierras raras ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, etc.). No obstante,

es posible sinterizar Si_3N_4 utilizando mezclas de óxido y no óxidos ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-AlN}$). En este caso, la disolución parcial de Si_3N_4 resulta en soluciones sólidas que incorporan una cierta cantidad de aditivos en su estructura propiciando la formación de componentes como $\alpha\text{-SiAlON}$ y $\beta\text{-SiAlON}$.

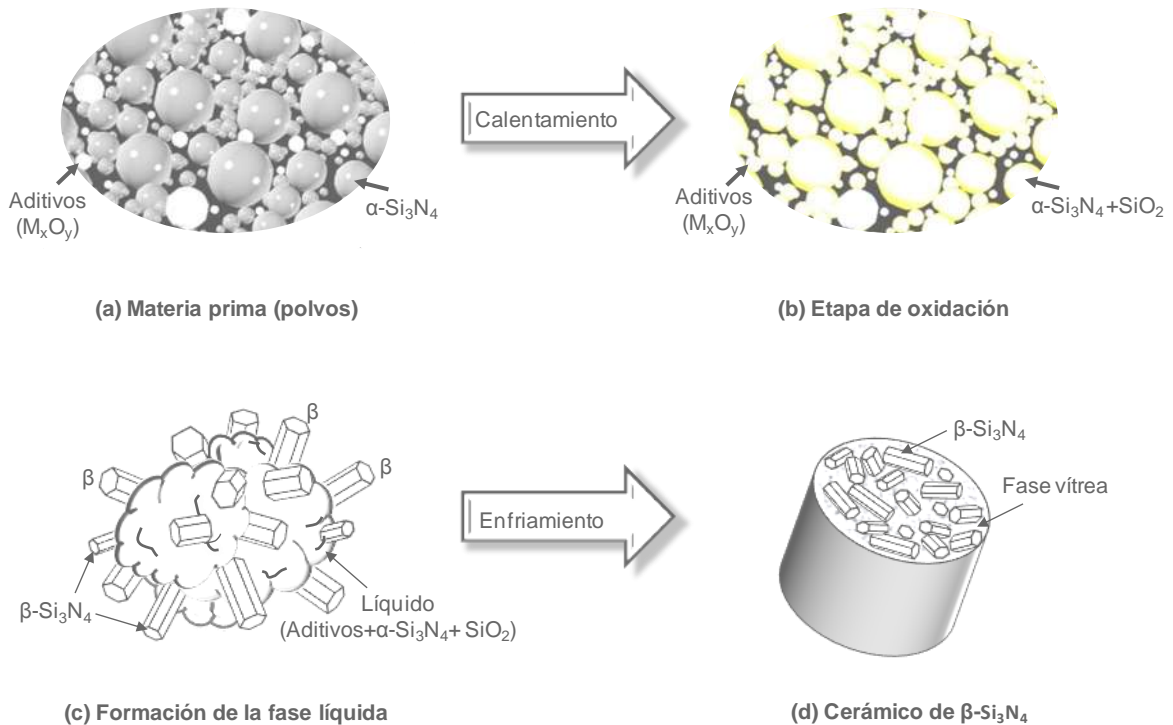


Figura 2.1. Mecanismo de sinterización de cerámicos basados en Si_3N_4 conteniendo aditivos

2.2 Fases cristalinas del Si_3N_4

Diversos trabajos publicados a lo largo de la historia han tratado de forma integral la estructura y propiedades de las poliformas cristalinas hexagonales α - y β - Si_3N_4 . (Lee & Rainforth, 1994) reportaron que la estructura β está compuesta por un arreglo tetraédrico, (SiN_4) unido en una red tridimensional compartiendo átomos de nitrógeno en las esquinas, de tal manera que cada nitrógeno es común a tres tetraedros. Los anillos de alternancia de átomos de Si y N que componen la estructura β son considerados como capas con un

apilamiento secuencial ABAB a lo largo del eje c, como se muestra en la Fig. 2.2(a). La estructura α tiene una secuencia de apilamiento de átomos ABCDABCD, la capa AB es la misma para las fases α y β , sin embargo la capa CD en la fase α está relacionada con un plano de deslizamiento que está rotado por 180° en el eje c, (ver, Fig. 2.2(b)). En consecuencia, el espaciado en el eje c para α es aproximadamente dos veces que el de β .

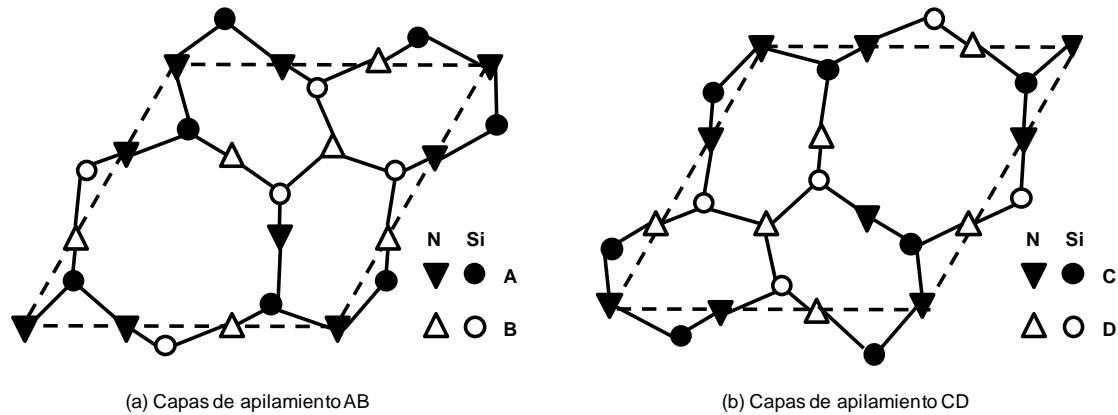


Figura 2.2 Anillos de alternancia para la estructura idealizada de Si_3N_4 . Secuencia de capas: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (ABCD) y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (ABAB) reportado por (Lee & Rainforth, 1994)

Actualmente, el desarrollo de técnicas de síntesis estáticas y dinámicas en la compactación de cerámicos que alcanzan presiones extremas (~ 500 GPa) a temperaturas elevadas ($\sim 7000^\circ\text{C}$) tal como fué reportado en la literatura por (Dzivenko & Riedel, 2012). Dichas rutas de procesamiento se han vistos reflejadas en diversas publicaciones recientes sobre Si_3N_4 , tal es el caso de (Zerr et al., 1999) quienes reportaron por primera vez la formación de la espinela cúbica del nitruro de silicio, ($\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$) alcanzada en condiciones de presión/temperatura por encima de los 15 GPa y 1927°C , respectivamente. (He et al., 2004) determinaron la dureza del $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ basados en su estructura, obteniendo un valor teórico de 33.3 GPa. La fase cúbica de Si_3N_4 tiene una gran dureza, superior a las fases α y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (véase, Tabla 2.1) y es considerada por diversos investigadores como el tercer material más duro después del diamante y el nitruro de boro cúbico, c-BN.

Tabla 2.1 Propiedades de las fases cristalinas del nitruro de silicio

Propiedad	Fase			Referencias:
	α - Si_3N_4	β - Si_3N_4	γ - Si_3N_4	
Densidad, g/cm^3	3.183	3.2	3.93	Zerr et al., 1999
	3.183	3.2	3.75	Jiang et al., 2000
Dureza*, GPa	22	15	-	I-Wei & Anatoly, 1997
	-	15	43	Tanaka et al., 2002

*Datos experimentales

2.3 Crecimiento preferencial de los cristales de β - Si_3N_4

Las observaciones microestructurales realizadas por (Ceja-Cárdenas et al., 2012a) mostraron que los cristales β - Si_3N_4 se caracterizan por tener una forma geométrica prismática hexagonal alargada, cuyo parámetro de forma que relaciona la longitud y ancho del cristal β , se conoce como relación de aspecto (véase, Fig. 2.3).

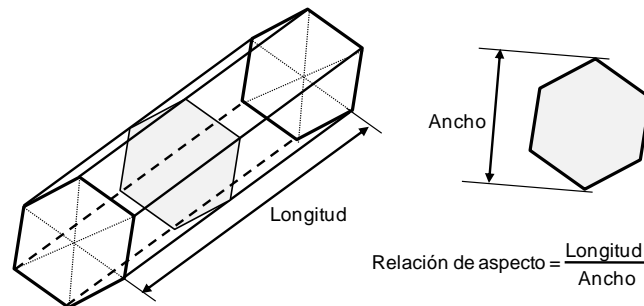


Figura 2.3 Cristal de β - Si_3N_4

La evolución morfológica de los cristales ha sido estudiada desde hace varias décadas por (Hartman & Perdok, 1955b) quienes desarrollaron teorías sobre las formas que adquieren los cristales derivado de su estructura y energía de enlace. Sin embargo, para cristales β - Si_3N_4 la

falta de suficientes datos experimentales ha sido un factor trascendental al tratar de explicar el pronunciado crecimiento anisotrópico. Diversas teorías se han propuesto para describir el crecimiento preferencial de los granos β - Si_3N_4 a lo largo del eje c . La más conocida, tal como lo mencionó (Chawla, 1993) establece que cuando el líquido eutéctico se forma a temperatura elevada, la solubilidad de la forma más inestable α - Si_3N_4 entra en solución, precipitando como la fase menos soluble y más estable, β - Si_3N_4 . No obstante, esta hipótesis no menciona los mecanismos a nivel atómico por los cuales esto ocurre y que no han sido comprendidos hasta ahora. Aunque, se conoce que la morfología de crecimiento de los cristales β - Si_3N_4 es muy susceptible al uso de aditivos, (Shibata et al., 1980) consideraban que el uso de aditivos causaba un deterioro en la resistencia mecánica de los sólidos covalentes a temperatura elevada, pero también observaron que la densificación del compacto cerámico de Si_3N_4 no dependía de la presión aplicada durante el proceso de sinterización, lo que implicaba la necesidad de usar aditivos para alcanzar una completa densificación en el material. (Choi et al., 2005) usando diversos aditivos (óxidos de tierras raras) durante el procesamiento de cerámicos de Si_3N_4 - Al_2O_3 - Y_2O_3 . Observaron que la resistencia a la flexión estaba relacionada principalmente con el tamaño de cristal β y la porosidad de los compactos sinterizados. Concluyeron que el tamaño de partícula de los cristales alargados estaba interrumpido por una alta viscosidad de la fase líquida durante el tiempo de sinterización y este factor se consideraba determinante en el crecimiento anormal del cristal.

Otro grupo de investigadores, relacionaron el crecimiento del cristal con el contenido de núcleos β en la materia prima. Fue el caso de (Xu et al., 2002) quienes fabricaron cerámicos Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 - CaO agregando semillas β - Si_3N_4 en distintas cantidades (0, 25, 50, 75 y 100% en peso). Propusieron que utilizar una relación óptima de polvos α/β - Si_3N_4 en los materiales precursores favorecería la formación de una microestructura con alta relación de aspecto, mejorando las propiedades mecánicas del cerámico. (Jones et al., 2002) reportaron un comportamiento análogo, al observar que microestructuras de cristales β de gran tamaño podrían ser obtenidas con éxito al sinterizar polvos conteniendo una menor cantidad inicial de cristales β - Si_3N_4 debido a que se reducirá el número de sitios que sirven como núcleos, lo

cual, favorecería que los granos precipitados pudieran desarrollarse a un mayor tamaño, antes de lograr la completa densificación del cerámico. (Vuckovic et al., 2005) resolvieron agregar una cantidad constante de semillas β - Si_3N_4 y variaron los aditivos usados (Y_2O_3 , Al_2O_3 y CeO_2) durante el procesamiento de cerámicos de Si_3N_4 . Concluyeron, que la naturaleza de los aditivos utilizados provocaba diferencias en la velocidad de transformación de fase y por tanto, afectaba el desarrollo de los cristales β . Más recientemente, (Belmonte et al., 2008) sinterizaron polvos de Si_3N_4 ricos en la fase α usando Y_2O_3 y Al_2O_3 como aditivos, además de agregar mínimas cantidades de semillas β - Si_3N_4 . Concluyeron que agregar semillas β - Si_3N_4 en la materia prima limitaba la etapa de crecimiento del cristal β , además de que el crecimiento era influenciado por la composición del aditivo, especialmente a través de la viscosidad del líquido formado durante el proceso de sinterización.

La naturaleza de los polvos de Si_3N_4 , el número de núcleos β en los materiales precursores aunado al efecto de parámetros clave, tales como la cantidad y tipo de aditivo utilizado, además de las condiciones de procesamiento crean un panorama para el desarrollo de cristales β - Si_3N_4 complejo de explicar debido a que es complicado hablar del crecimiento del cristal como un efecto aislado.

2.4 Técnicas de sinterización de cerámicos basados en Si_3N_4

Comúnmente en cerámicos basados en Si_3N_4 es deseado usar una cantidad mínima de aditivos de sinterización con el fin de reducir la cantidad de fase vítrea residual y por tanto, retener la resistencia del Si_3N_4 a temperatura elevada (por encima de los 1000°C). Actualmente, mejoras en los procesos de fabricación del polvo y el desarrollo alternó de métodos de procesamiento novedosos, han dado lugar a una completa familia de materiales de Si_3N_4 obtenidos por distintas técnicas.

2.4.1 Nitruro de silicio unido por reacción (RBSN)

Un compacto de polvos de silicio es tratado térmicamente en un flujo de gas (N_2 puro ó N_2+H_2) a temperaturas de 1100 - 1400°C . La técnica RBSN utiliza velocidades de

calentamiento bastante bajas (0.1-0.3°C/min) tal como lo reportó (Hyuga et al., 2011). El proceso puede tardar de 3 a 10 d y su temperatura requiere ser controlada cuidadosamente para no exceder el punto de fusión del silicio (1410°C). Acorde, con (Rahaman, 2007), la reacción exotérmica 2.2 es responsable de la formación de Si₃N₄ durante el nitrurado de silicio:



Aunque, el proceso permite fabricar formas complejas sin necesidad de subsecuentes procesos de manufactura costosos, el cerámico de Si₃N₄ obtenido es microporoso (15-25%) de resistencia moderada (<400 MPa, usualmente 250 MPa). El producto terminado es usado como material refractario y en componentes estáticos de turbinas de gas. (Mangels, 1980) elaboró cerámicos de Si₃N₄ por RBSN usando polvos de silicio con dos grados distintos de pureza (99.9% y 98%) a 1400°C bajo una mezcla de atmósferas (N₂+He+H₂). Los resultados observados mostraron que la densificación era similar para ambos compactos (~86%), sin embargo, la resistencia varió: 302 MPa (98%) y 345 MPa (99.99%). Concluye, que inclusiones de siliciuros de hierro se formaron en el cerámico de Si₃N₄ obtenido de los polvos de silicio de menor pureza, ocasionando la falla y menor resistencia del material.

2.4.2 Sinterización por reacción de enlace de nitruro de silicio (SRBSN)

A diferencia del proceso RBSN, la técnica SRBSN emplea como materia prima polvos de Si₃N₄ y aditivos de sinterización que permite reducir la porosidad final (<5%) e incrementar la resistencia del cerámico ~700 MPa, debido a la formación de una fase líquida durante el enlace por reacción de nitruro de silicio. En esta técnica el compacto en verde puede ser manufacturado a las dimensiones deseadas antes del tratamiento de nitrurado que puede requerir hasta 10 h. Por lo tanto, se considera como el método más fácil y rentable para fabricar formas complejas reales de Si₃N₄. Aplicaciones de SRBSN incluyen herramientas de corte y componentes que son sometidos a desgaste.

2.4.3 Sinterización de nitruro de silicio (SSN)

La técnica abarca a los materiales de Si_3N_4 que son densificados con diversos aditivos (usualmente, óxidos de tierras raras) por sinterización sin presión en una atmósfera de nitrógeno a temperaturas de 1700-1850°C. Los tiempos de procesamiento van de 1 a 4 h, generalmente es posible obtener cerámicos de Si_3N_4 altamente densos (porosidad <1%) con resistencia de ~750 MPa, sin embargo, un problema que se puede presentar en el proceso SSN es la descomposición del cerámico. (Ling & Yang, 2005) fabricaron cerámicos de Si_3N_4 -MgO- Y_2O_3 a temperaturas de 1500-1800°C por periodos de 60 min usando SSN. Observaron que la densidad del cerámico incrementa conforme la temperatura aumenta, alcanzando 99% de la densidad teórica y una resistencia de 950 MPa a 1700°C, pero a temperaturas de 1800°C la densidad relativa decrece notablemente (~82±10%). Concluyeron que una cantidad moderada de fase líquida conduce a una mayor densificación del cerámico, pero a medida que la temperatura aumenta la densidad disminuye debido a una considerable descomposición del Si_3N_4 .

2.4.4 Nitruro de silicio prensado en caliente (HPSN)

Involucra la aplicación de carga uniforme (~15 a 50 MPa) sobre el compacto de polvos de Si_3N_4 con aditivos a temperaturas de 1600-1800°C por tiempos de 1 a 2 h. Generalmente, el cerámico resultante es completamente densificado y sus propiedades mecánicas atractivas (resistencia hasta de 800 MPa). Una desventaja del proceso HPSN es que está restringido a formas simples, además el proceso requiere equipo e instrumentos que son más costosos que los empleados en técnicas sinterización tradicionales. (Bai et al, 2007a) fabricaron cerámicos de Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 por prensado en caliente a 1700°C por 1 h usando una presión uniaxial de 20 MPa en una atmósfera de nitrógeno. La densidad relativa alcanzada fue de 99.43% con una micro-dureza de 16.73 GPa y una resistencia a la flexión de 611.72 MPa. Atribuyeron los resultados obtenidos a la microestructura que en su mayoría correspondía a la fase β .

2.4.5 Nitruro de silicio prensado isostáticamente en caliente (HIPSIN)

Una presión de gas inerte ó nitrógeno es aplicado uniformemente en compactos de Si_3N_4 en verde a temperaturas de 1800-2000°C. Presiones elevadas de nitrógeno en la etapa inicial del

proceso se considera son perjudiciales para la densidad del cerámico debido a la retención de gas dentro de los poros. (Biswas & Riley, 2001) fabricaron cerámicos de Si_3N_4 usando presiones distintas en la aplicación del gas (N_2 y Ar), concluyeron que una condición óptima de sinterización era inicialmente usar una presión de nitrógeno moderada para evitar la descomposición del Si_3N_4 hasta una etapa de poro cerrado y luego presurizar adicionalmente con un gas inerte que no interactuó con el cerámico. Una de las principales ventajas de esta técnica comparada con los procesos de sinterización convencional, SSN es que la cantidad de aditivo usada puede reducirse a un mínimo nivel.

2.4.6 Nitruro de silicio sinterizado por microondas (MS-SN)

A diferencia de las técnicas convencionales de calentamiento, donde el calor es generado sobre la superficie de la muestra por radiación y entonces conducido hacia el centro del material. En el calentamiento por microondas el calor es aplicado volumétricamente debido a la interacción dentro del material sólido. Por tanto, muchos materiales cerámicos aislantes tales, como la Al_2O_3 , Y_2O_3 , SiO_2 , MgO y vidrios pueden absorber microondas por encima de una cierta temperatura crítica. Aunque, el Si_3N_4 en su forma pura tiene una pobre absorción de microondas, sin embargo, el calentamiento de materiales basados en Si_3N_4 se lleva a cabo por el acoplamiento selectivo de las microondas a las fases en las fronteras de granos, las cuales ayudan a formar la fase líquida. (Jones et al., 2002) reportaron la sinterización de Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 - MgO a 1450°C por 1 h usando microondas con 28 GHz de potencia. Ellos obtuvieron una completa transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$ en los cerámicos, alcanzando densidades en todas las muestras de alrededor del 98% del valor teórico. Más recientemente, (Chockalingam & Amarakoon, 2008) fabricaron compuestos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrO}_2$ con 5% en masa de MgO a 1600°C por 1 h usando microondas con 2.45 GHz de potencia. Obteniendo densidades relativas 90.6-99% y valores de tenacidad a la fractura de hasta $8.54 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

2.5 Sinterización de nitruro de silicio por arco eléctrico (SPS-SN)

Originalmente, los inventores de este proceso de sinterización afirmaban que un plasma se genera entre las partículas durante la etapa inicial de los pulsos eléctricos de corriente-

voltaje, motivo por el cual, lo llamaron Spark Plasma Sintering, (SPS). Sin embargo, el debate generado por la existencia de plasma tal como lo reportó (Hulbert et al., 2009) propició que algunos investigadores se refirieran a la técnica de arco eléctrico como: Pulsed Electric Current Sintering, (PECS), Field Assisted Sintering Technique (FAST) y Electric Field Assisted Sintering (EFAS). Esto hace posible evitar el uso de la palabra “PLASMA” cuya existencia como se ha señalado anteriormente, todavía no ha sido demostrada sin ambigüedades. Sin embargo, en el presente trabajo utilizaremos la designación SPS, ya que con mucho, el mayor número de investigadores utilizan este término en sus publicaciones.

SPS es considerada como una técnica de consolidación de polvos no convencional, la cual ha mostrado ser efectiva en la sinterización de un gran número de materiales novedosos difíciles ó imposibles de sinterizar por técnicas ordinarias, tal es el caso de (Jiang et al., 2007) quienes fabricaron exitosamente cerámicos ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$) completamente densos de formas específicas/complejas, concluyendo que la técnica SPS también puede servir como una herramienta de formado económica en comparación con el uso de técnicas convencionales de conformación y subsecuente sinterización.

Tal como lo indicó (Munir et al., 2006) SPS es un proceso donde los polvos precursores son colocados en un dado hecho de un material eléctricamente conductor (el cual, generalmente es grafito) y una presión uniaxial es aplicada durante el procesamiento, sin embargo, en lugar de ser calentado por una fuente externa como ocurre en los procesos convencionales, SPS utiliza pulsos de corriente eléctrica directa que pasan a través de la conductividad del dado prensado y el espécimen (sí es un material conductor) de manera que el efecto de calor (Joule) tiene lugar casi instantáneamente, generando altas temperaturas (miles de °C) en áreas locales finas entre las partículas. El calentamiento del compacto desde el exterior e interior promueve la rápida sinterización de los polvos. Un esquema representativo de la técnica SPS es ilustrado en la Fig. 2.4. (Shen & Nygren, 2001) se refirieron a la técnica de SPS como un mecanismo de procesamiento que nos permite muy rápidas velocidades de calentamiento (por encima de los 600°C), además de enfriamientos repentinos que pueden ser aplicados, lo cual no proporciona una nueva forma de seguir las transformaciones de fase

que ocurren durante el proceso de sinterización, además la posibilidad única de manipular la cinética de sinterización que de otra manera sería muy difícil de observar por técnicas convencionales.

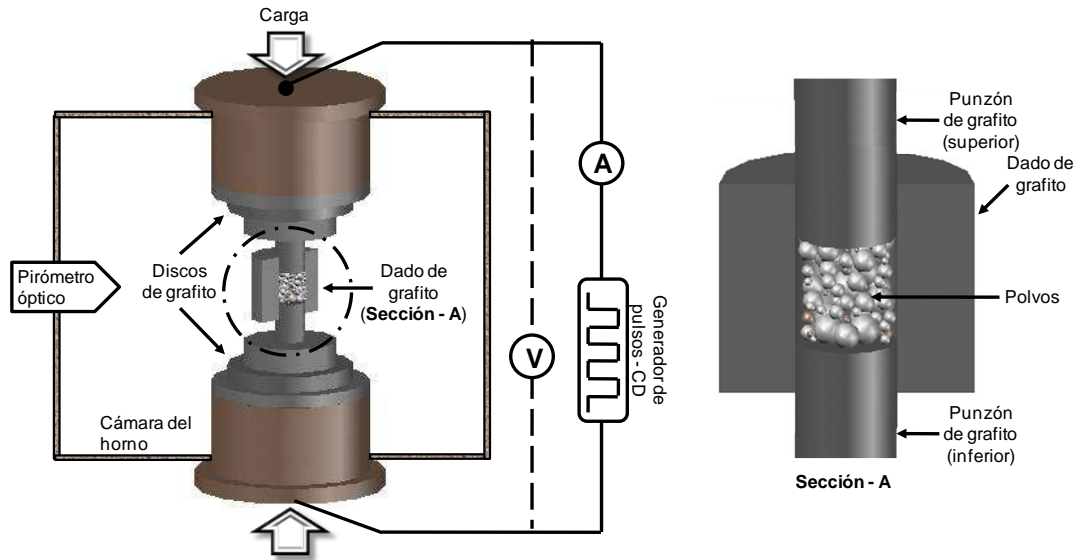


Figura 2.4 Esquema del proceso sinterización por arco eléctrico, SPS

No obstante, lo reportado por (Wang & Fu, 2002), acerca de que existe un gradiente de distribución de temperatura durante el proceso de sinterización que puede influir en la estructura y desempeño del material, además de la incertidumbre que se tiene con respecto a la temperatura real de la muestra de Si_3N_4 durante el tratamiento de sinterización por SPS, tal como lo señaló (Rathel et al., 2009). La técnica SPS ha mostrado la posibilidad de mejorar la fabricación de materiales de Si_3N_4 completamente densos acortando el tiempo de sinterización de horas a minutos (véase, Tabla 6.2) con un crecimiento de grano controlado y una transformación de fase a menor temperatura comparada con los procesos de sinterización convencional. Desde que (Nishimura et al., 1995) reportaron por primera vez la densificación de polvos Si_3N_4 por SPS a temperaturas de 1550-1650°C, obteniendo microestructuras nano-métricas homogéneas (200-300 nm), el número de publicaciones

asociadas con esta técnica de sinterización en materiales basados en Si_3N_4 (incluyendo sus derivados cerámicos: SiAlON y compuestos conteniendo Si_3N_4) ha continuado incrementando en busca de desarrollar nuevos materiales y aplicaciones (véase, Fig. 2.5). Tal es el caso, de (Wei et al., 2001) quienes reportaron que cerámicos estructurales de Si_3N_4 con multicapas secuenciales de $\alpha/\beta/\alpha/\beta/\alpha/\beta, \dots$ pueden obtenerse con éxito por SPS. Posteriormente, (Wang et al, 2004) fabricaron compuestos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MoSi}_2$ por SPS a 1450°C por 5 min. Observando que la rápida velocidad de procesamiento, evita la reacción química entre los materiales de aporte e incrementa notablemente las propiedades mecánicas y resistencia a la oxidación del compuesto con respecto al monolítico, MoSi_2 . Mejoras en resistencia y maquinabilidad también fueron observadas por (Yong-Li et al., 2008) al fabricar compuestos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{NB}$ utilizando la técnica SPS. Más recientemente, (Belmonte et al., 2009) obtuvieron materiales funcionales continuos de $\alpha/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ en una sola etapa controlando el perfil de temperatura durante el procesamiento por SPS, reportaron contenidos graduales de fase α (4 – 61%), durezas (15.4 ± 0.3 – 20.4 ± 0.2) y tenacidades a la fractura (5.7 ± 0.1 – 3.5 ± 0.2) para cerámicos de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ completamente densos, sinterizados a 1650°C por 5 min.

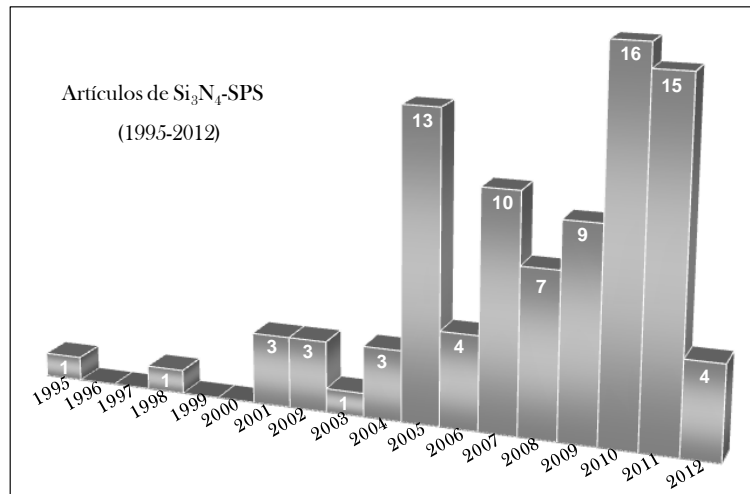
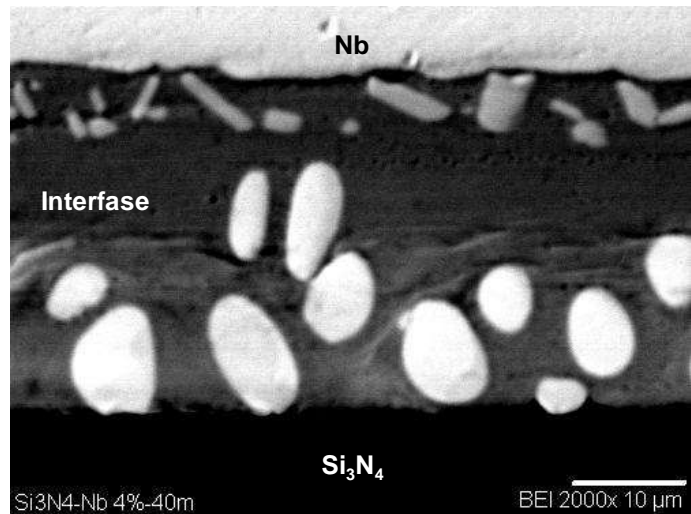


Figura 2.5 Número de publicaciones incluyendo artículos y memorias de conferencias sobre materiales base Si_3N_4 sinterizados por SPS. Datos obtenidos del ISI Web of knowledge.

Sí bien, inicialmente la fabricación de cerámicos de Si_3N_4 por SPS se realizó con el fin de comparar los compactos de Si_3N_4 con los obtenidos por otras técnicas convencionales, las cuales sirvieron de patrón. Actualmente, las publicaciones apuntan al desarrollo de materiales de Si_3N_4 nuevos y complejos, así como obtener una visión más clara del proceso SPS. Por otra parte, la combinación de procesos de sinterización en varias etapas actualmente es considerada por tener un potencial elevado en el desarrollo de cerámicos de Si_3N_4 avanzados con mejoras en propiedades mecánicas a temperatura elevada y un aumento en la confiabilidad del material estructural.

Unión de Si_3N_4 /Metal



Interfase de Si_3N_4 /Cu-Zn/Nb unida a 1000°C por 40 min
Ceja-Cárdenas et al., (2013). J. Mater. Process. Tech., Vol. 213, p. 411-417
Micrografía tomada por: Solorio-González, F., IIM-UMSNH

3.1 Introducción

3.2 Técnicas de unión cerámico/metal

3.3 Proceso Brazing

3.4 Problemas en uniones cerámico/metal

3.5 Interfases Si_3N_4 /metal

3.6 Materiales precursores

3.1 Introducción

La evolución de los procesos de unión ha permitido a la cerámica ser usada en combinación con metales en la fabricación de un número creciente de dispositivos híbridos desde la tradicional bombilla de luz eléctrica, a la mejora en herramientas de corte y la creación de nuevos dispositivos electrónicos de medición y monitoreo. De ahí, que las uniones cerámico/metal gradualmente se han convertido en una parte fundamental para la manufactura de componentes multifuncionales. Sin embargo, unir materiales disimiles no es una tarea fácil debido a las peculiaridades de sus propiedades físicas y químicas. Por lo tanto, ampliar el estudio de la tecnología de unión y realizar nuevos enfoques a los métodos convencionales existentes se ha venido desarrollando a lo largo de los años con el objetivo de mejorar la confiabilidad de las uniones cerámico/metal.

3.2 Técnicas de unión cerámico/metal

Existen diversas técnicas de unión cerámico/metal. (Fernie & Sturgeon, 1992) clasificaron estos procesos de unión en dos ramas, acorde con el componente ó elemento de unión utilizado: la fijación mecánica y/ó uniones directas (véase, Fig. 3.1).

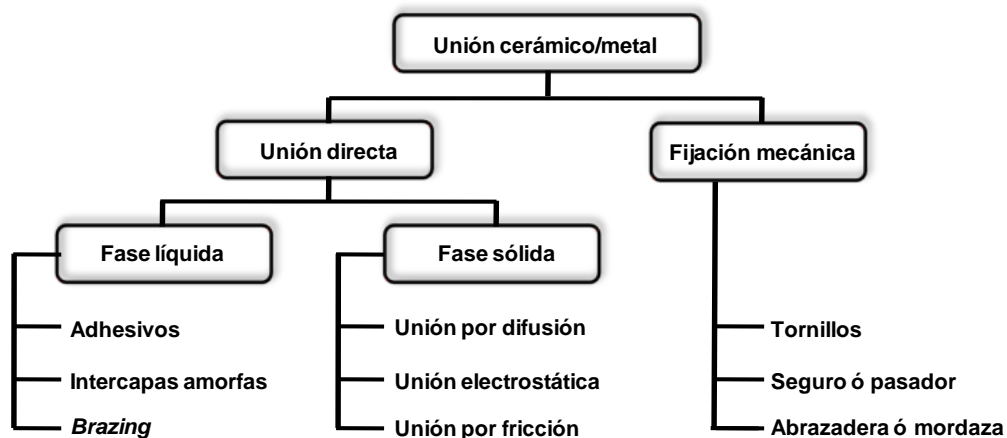


Figura 3.1 Clasificación de uniones cerámico-metal.

Si bien, la fijación mecánica es un proceso rentable, eficiente y simple donde se utiliza un elemento externo para lograr la unión, también muestra limitaciones de diseño, además de resistencia moderada debido a concentración de esfuerzos en zonas donde se emplean los componentes de unión (pernos, tornillos, etc.) que degradan las propiedades del material base. Para uniones directas tal como lo reportó (Nicholas, 1998), el proceso depende de la temperatura de fusión (T_f) del material de aporte. Es decir, la uniones pueden ser en fase líquida (en la práctica temperaturas, $20-50^\circ\text{C} > T_f$) ó en fase sólida (temperaturas de $0.75-0.95T_f$).

3.3 Proceso Brazing

La American Welding Society (AWS) define a *Brazing* como un proceso de unión que se lleva a cabo por encima de los 450°C usando metales ó aleaciones de aporte que fluyen por fuerzas capilares y cuya temperatura de fusión es inferior a la temperatura de solidus del material base. La norma alemana DIN 8505 clasifica a *Brazing* dentro de tres categorías: suave (ó soldering), dura y de temperatura elevada. El criterio que toma en cuenta está norma se basa en el tipo de elemento de unión, la temperatura y atmósfera del proceso. Tal como lo describió (Jacobson & Humpston, 2005), *Brazing* es por mucho una de las técnicas de unión más utilizadas, debido a que el proceso permite la unión de geometrías complejas y a gran escala, además de ser una técnica simple que no requiere equipos caros y se adapta fácilmente a la producción en serie de componentes, lo cual reduce costos de manufactura.

3.4 Problemas en uniones cerámico/metal

Se considera que una unión efectiva debe tener niveles de resistencia acorde con la demanda de la aplicación, y además con la máxima confiabilidad posible. En uniones cerámico/metal producidas por el proceso *Brazing*, la solidez de la interfase de unión depende en gran medida de la habilidad del elemento de unión (ó aleación) para mojar la superficie del cerámico. Sin embargo, como se puede observar en la Fig. 3.2, diversos factores pueden disminuir de manera drástica la resistencia de unión, tal como fué descrito por (Lemus-Ruiz

et al., 2004). La presencia de materiales orgánicos, contaminantes ó inclusiones de impurezas entre las superficies a interactuar. Además, defectos físicos como fisuras en el compacto cerámico y superficies planas causan la formación de islas ó lagos sin unir a lo largo de la interfase debido a un mojado deficiente cuyas áreas de discontinuidad en la unión eventualmente incrementaran los esfuerzos locales y crecimiento de grietas. Otro factor importante que se presenta especialmente en uniones cerámico/metal por difusión en fase sólida es la porosidad remanente causada por una rugosidad superficial excesiva en los materiales base ó por gases remanentes atrapados producto de la reacción interfacial.

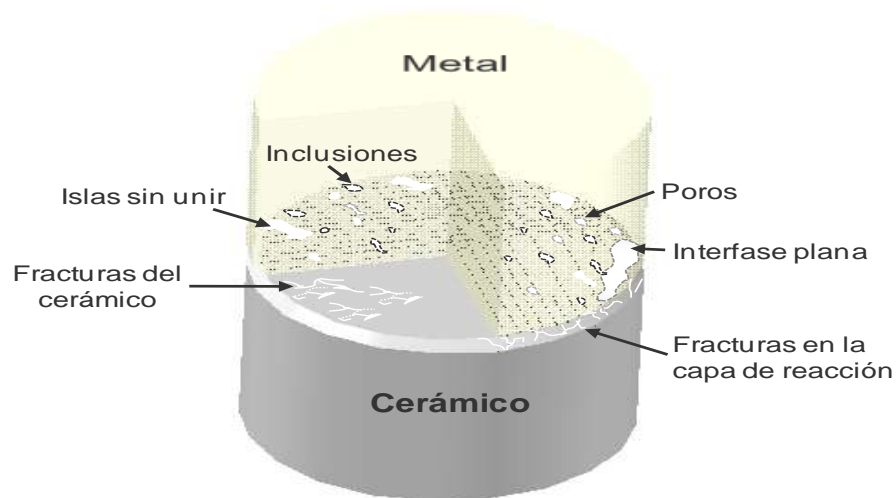


Figura 3.2 Esquema ilustrativo de diversos defectos en uniones cerámico-metal

3.5 Interfases Si_3N_4 /metal

El grado de adhesión entre el Si_3N_4 y el metal es resultado en gran medida de las reacciones que ocurren entre el material de aporte y el cerámico. En consecuencia, la microestructura interfacial de los ensambles Si_3N_4 /metal ha sido ampliamente estudiada durante varios años, generando gran atención por parte de la comunidad académica e industrial con el propósito de incrementar el potencial práctico de los cerámicos de Si_3N_4 .

Los cerámicos se caracterizan por ser bastante susceptibles a la presencia de microgrietas y áreas ó puntos de esfuerzos residuales concentrados. (Hsueh & Evans, 1985) consideraban que la mayoría de los procesos de unión cerámico/metal involucran el calentamiento del ensamble seguido por un enfriamiento de la unión, lo cual desarrolla esfuerzos residuales durante la última etapa del proceso. (Suganuma et al., 1987) estudiaron como afectaba la geometría y tamaño del ensamble en uniones de Si_3N_4 /Invar (Fe-32%Ni-5%Co) y propusieron que optimizar la geometría de unión reduciría las tensiones producidas durante el proceso de unión. Más tarde, (Shuster et al., 1988) estudiaron diversos sistemas ternarios del Si_3N_4 co-existiendo con metales de transición a temperaturas por encima de 1000°C . Observaron que en su mayoría los productos de reacción eran fases binarias frágiles (siliciuros ó nitruros metálicos), las cuales al estar unidas con Si_3N_4 se consideraban aún más frágiles que los metales puros y cuya resistencia interna causada por el desajuste térmico no podría ser reacomodado por la deformación plástica de las fases intermetálicas. (Petevs, 1996) identificó que diversas variables controlaban el nivel de esfuerzos residuales que aparecían en los ensambles de Si_3N_4 /metal, pero que la mayoría de estos parámetros no podían ser modificados debido a las prácticas de unión establecidas y la geometría de las piezas de trabajo. Propuso, realizar un cambio gradual en la unión cerámico/metal, utilizando una serie de intercapas metálicas dúctiles que sirvieran como “topes de amortiguación” y reducirían las tensiones críticas en la interfase. Más recientemente, (Do Nascimento et al., 2003) propusieron que pequeños contenidos de elementos reactivos dentro de las aleaciones *Brazing* usadas como intercapas mejoraban el mojado del substrato cerámico. Inicialmente, se consideró al titanio como un elemento activo capaz de promover la descomposición del Si_3N_4 e incrementar la fluidez de la aleación para lograr la unión con el metal. (Polanco et al., 2004) unieron por difusión Si_3N_4 a $1100^\circ\text{C}/60$ min usando tres aceros inoxidable: AISI 304 (Fe/18Cr/10Ni), AISI 316 (Fe/18Cr/9Ni/3Mo) y AISI 321(Fe/18Cr/9Ni/1Ti). Observaron que ensambles donde se utilizó el AISI 321 como intercapa, presentaban una mayor profundidad de difusión de Si ($50 \mu\text{m}$) dentro del acero, mientras para las uniones con AISI 304 y AISI 316, la profundidad de difusión de Si era mucho menor (13 y $12.5 \mu\text{m}$, respectivamente). Concluyeron, que el contenido del metal activo (Ti) en el AISI 321 favorecía la rápida difusión de Si durante el proceso de unión. (Brochu et al., 2004) unieron

Si_3N_4 a un intermetálico (FA-129) utilizando intercapas de Cu con el fin de disminuir gradualmente los esfuerzos residuales durante el enfriamiento, además previo al proceso de unión realizaron un recubrimiento electrolítico sobre las superficies a interactuar con polvos conteniendo 75Cu-25Ti (% en peso) con el propósito de desestabilizar la unión covalente del cerámico y formar la capa de reacción intermedia. Los ensambles $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu}/\text{FA-129}/\text{Cu}/\text{Si}_3\text{N}_4$ producidos mostraron que la resistencia de la unión incrementa con el espesor de la capa de reacción, alcanzando un valor de 160 MPa. Concluyeron que la capa de reacción sigue un comportamiento de crecimiento parabólico y que la inserción de las intercapas de Cu en los ensambles había sido benéfico para la unión cerámico/metal. Los resultados obtenidos hasta el momento vislumbraban que el uso de metales activos como Ti e intercapas de Cu efectivamente favorecían la unión $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{metal}$. Sin embargo, (Klein et al., 2005) realizaron estudios sobre la evolución del ángulo de contacto sobre substratos de Si_3N_4 en función del tiempo y temperatura usando metales y aleaciones metálicas en estado líquido (Ag, Cu, aleación Ag-Cu y la aleación Ag-Cu-Ti). Observaron, que la mojabilidad se presentaba únicamente utilizando la aleación Ag-Cu-Ti formando una doble capa de reacción compuesta por Ti y los elementos producto de la descomposición del cerámico, Si y N. Concluyeron que la adición de 3% en peso de titanio a la aleación Ag-Cu induce a la reacción en la interfase formando TiN y Ti_5Si_3 . Estos resultados concordaban con lo señalado previamente por (Shuster et al., 1988), es decir formación de productos de reacción binarios frágiles en la interfase. Estas dificultades en uniones de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{metal}$ direccionaron el interés por desarrollar enfoques modificados de las técnicas convencionales. (Sugar et al., 2006) propusieron la unión en fase líquida transitoria (TLP), técnica que había tenido cierto éxito en la unión de superaleaciones e intermetálicos y además, mostraba resultados prometedores en uniones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$. (Liu et al., 2009) estudiaron el comportamiento microestructural de la capa de reacción en función del tiempo, al unir $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu}/(\text{Ti},\text{Pd})/\text{Cu}/\text{Si}_3\text{N}_4$ a 1150°C . Observaron que conforme incrementa el espesor de la capa de reacción la resistencia a la flexión de la unión se reducía. Concluyeron que la variedad en productos de reacción y espesores de la interfase, eran considerados responsables del deterioro en la resistencia de unión. Por otra parte, otros investigadores han optado por unir Si_3N_4 por métodos de unión no convencionales (Kondo et al., 2010) utilizaron el

calentamiento local por microondas para unir tubos de Si_3N_4 a 1500°C , obteniendo una resistencia promedio al corte de 446 MPa. Más tarde, (Kondo et al., 2011) exploraron nuevos agentes de unión no metálicos, preparando insertos con composición similar al cerámico, es decir Si_3N_4 , Y_2O_3 y Al_2O_3 . Las uniones producidas a $1600^\circ\text{C}/30$ min, revelaron una microestructura interfacial muy similar al material base, alcanzando una resistencia promedio de 947 MPa después de un post-tratamiento térmico de la unión. Más recientemente, (Yang et al., 2013) proponen el uso de intercapas metálicas porosas para la unión cerámico/metal por difusión, consideran que este tipo de malla porosa es más efectivo para aliviar las tensiones residuales causadas por la deformación elástica.

Si bien, la unión por Brazing es la técnica más flexible y rentable en la actualidad carece de la capacidad de producir uniones de Si_3N_4 /metal con una resistencia aceptable para aplicaciones estructurales a temperatura elevada. Sin embargo, nuevas aleaciones que incluyen elementos activos están en continuo desarrollo, además la exploración de nuevas técnicas de unión cerámico/metal y modificaciones a los procesos ya existentes siguen siendo tema de estudio. El objetivo final que los investigadores buscan en los procesos de unión cerámico/metal se enfoca en el establecimiento de una técnica que permita obtener una interfase capaz de albergar las incompatibilidades de los materiales base originados por la diferencia en composición química y propiedades.

3.6 Materiales precursores

Una breve descripción de algunas características, aplicaciones y propiedades de los materiales seleccionados para la unión cerámico/metal se presenta a continuación. En el caso del compacto cerámico (Si_3N_4) sus características y aplicaciones han sido resaltadas previamente en el capítulo 1 del presente trabajo.

3.6.1 Niobio

Es un metal fuerte, dúctil con buena resistencia a la tensión. Como metal puro es muy reactivo y forma una capa de óxido extremadamente estable expuesto al aire, lo que aumenta

su resistencia a la corrosión. El niobio reacciona con una variedad de no metales a temperaturas elevadas. Sin embargo, un defecto del niobio y sus aleaciones tal como lo reportó (Lajtin, 1973), es la capacidad de absorber gases a temperaturas superiores a los 200°C (H, O, N) y con esto tiende a hacerse quebradizo. Generalmente, el niobio y sus aleaciones tienen puntos de fusión elevados y por lo tanto, se utiliza en productos industriales con aplicaciones a temperatura elevada (por encima de 1200°C) como reactores atómicos y combinado con estaño (Nb₃Sn) ó zirconio, su grado de superconductividad es alto. También se utiliza como agente de aleación en algunos aceros, mejorando sensiblemente la resistencia del material y en varillas para soldadura por arco de acero inoxidable previene la degradación del material, evitando la oxidación y disminuyendo la fragilidad.

3.6.2 Aleación Cu₇₀-Zn₃₀

Es un latón muy blando y dúctil, usado en forma de tubos, flejes y láminas. Este tipo de latones pueden ser ablandados siendo calentados a 600°C y luego enfriados, pero no pueden ser endurecidos por tratamiento térmico. El calentamiento a temperaturas mayores de 750°C tenderá a hacerlo quebradizo, lo cual ocasionará una falla por fractura, esto generalmente ocurre cuando el latón es trabajado en frío hasta el exceso. Los esfuerzos internos en el metal se manifiestan en condiciones tales como medios corrosivos, agua de mar ó atmósferas ácidas por la aparición de grietas. Para prevenir lo anterior (Avner, 1988) reportó que el metal es sujeto a liberación de esfuerzos en procesos térmicos a baja temperatura: las partes son calentadas a 240°C y enfriadas en aire, esto no afecta la dureza original del latón.

3.6.3 Acero inoxidable AISI-304

Es un acero inoxidable austenítico de uso habitual, tienen excelente ductilidad y resistencia a la corrosión. Estos aceros pueden ser trabajados en frío para obtener resistencias mayores que las de los aceros inoxidables ferríticos, además presenta excelentes propiedades al impacto a bajas temperaturas. Su bajo contenido en carbono les otorga una mejor resistencia a la corrosión en estructuras soldadas ó unidas.

Algunas propiedades de los materiales seleccionados para la unión cerámico/metal son descritas en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Propiedades físicas de los materiales usados en la unión cerámico/metal

Propiedad	Si₃N₄	Nb	Cu₇₀-Zn₃₀	AISI 304
Temperatura de fusión, °C	1900 ^a	2468	~950	1400-1450
Estructura cristalina	Hexagonal	BCC	FCC ^b	-
Densidad teórica, g/cm ³	3.183	8.57	8.53 ^b	7.93
Coef. de expansión térmica, 10 ⁻⁶ /°K	3.1	7.2	19.9 ^b	18

^aTemperatura de descomposición en una atmósfera de nitrógeno

Datos obtenidos: CD Goodfellow Cambridge Limited, Ermine Business Park Hantingdon, U.K., 2003.

^bEngineered Materials Handbook (1987). Ceramics and glasses: ASM International, U.S., Vol. 4, p. 808.

Oxidación a temperatura elevada de Si_3N_4



Oxidación de Si_3N_4 a 1200°C por 1 d
Ceja-Cárdenas et al., (2012). Nova Science Publishers: (chapter 4), New York, U.S., p. 101-123
Micrografía tomada por: Ceja-Cárdenas, L., NUT-Japón

4.1 Fase vítrea en cerámicos de Si_3N_4

4.2 Cristalización de la fase vítrea intergranular

4.3 Cinética de la capa de óxido en cerámicos de Si_3N_4

4.1 Fase vítrea en cerámicos de Si_3N_4

Desde la década de los 70's, la búsqueda por mejorar los materiales cerámicos de nitruro de silicio ha llevado a tratar de tener un mejor entendimiento de la función que desempeñan los aditivos durante el proceso de densificación. Si bien, se considera que el líquido formado sobre la superficie de los granos de Si_3N_4 es producto de la reacción entre los aditivos y SiO_2 , también ha sido percibido que este líquido remanente es cinéticamente congelado para normalmente formar una fase vítrea. Esta fase normalmente se presenta como un vidrio consolidado cuya estructura está compuesta por los elementos usados como aditivos, además de una cantidad considerable de Si y N que es disuelto en el líquido durante la etapa de sinterización. La fase vítrea se caracteriza por entrelazar los cristales de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (cruces de tres y cuatro granos), dicha zona amorfa se le denomina como lagos vítreos "*pockets*". Sin embargo, también se han observado películas vítreas intergranulares (IGF) muy delgadas entre los granos de Si_3N_4 (uniones de dos granos). Estas películas están presentes en casi todos los límites de grano y tienen un ancho constante (~1-2 nm), dado que la cantidad de material intergranular es tan pequeña, (Williams & Tennery, 1979) consideraba que esta fase podría tener su origen durante el enfriamiento por el rechazo de algunos componentes que son muy poco solubles en la fase del nitruro de silicio. Un esquema representativo de la fase vítrea presente entre los cristales de Si_3N_4 se ilustra en la Fig. 4.1.

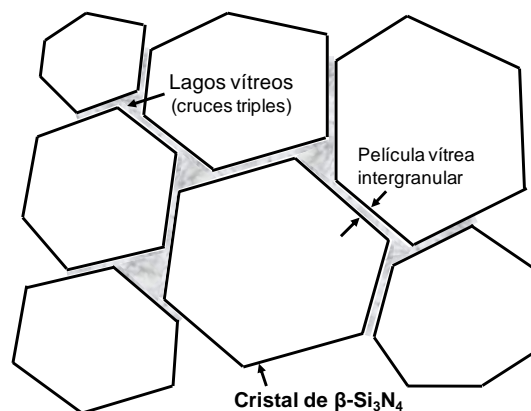


Figura. 4.1. Esquema representativo de la microestructura en cerámicos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

La estructura de la fase vítrea intergranular en cerámicos de Si_3N_4 tiene una profunda influencia sobre las propiedades del material, en especial la tenacidad a la fractura debido a que esta propiedad requiere no únicamente de granos alargados sino también de una interfase débil entre los granos que conduzca a la desunión y propagación de la grieta. (Jones et al., 2002) indicaron que si la unión interfacial entre los granos es demasiado fuerte, la propagación de la grieta se vuelve transgranular, en consecuencia el beneficio de tener microestructuras con granos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ con alta relación de aspecto se ve disminuido. (Gopal et al., 1998) clarificaron además que con el incremento de temperatura, la viscosidad de la fase vítrea disminuye permitiendo que los granos de Si_3N_4 se deslicen entre sí, lo cual causa una reducción en resistencia. Lo cual, concuerda con las pruebas de resistencia a la flexión en función de la temperatura realizadas por (Hong et al., 2002) quienes reportaron que a temperatura ambiente los cerámicos con composición $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ tienen una resistencia cercana a 800 MPa, pero a 1500°C dicha resistencia se ve reducida a 520 MPa.

Derivado de las contribuciones aportadas por diversos investigadores se sabe que la química de la fase vítrea es el parámetro dominante que gobierna el mecanismo de endurecimiento en materiales de Si_3N_4 sinterizados en fase líquida. Sin embargo, tal como lo sugirió (Liu et al., 2005) podemos concluir que las propiedades a temperatura ambiente de cerámicos de Si_3N_4 son mayormente determinadas por dos características microestructurales: la relación de aspecto y el tamaño de los granos β . En tanto, que la resistencia a temperatura elevada es controlada particularmente por las características de la fase en los límites de grano.

En este momento no es claro como y que factores en común se encuentran entre la formación de la película vítrea intergranular, ni las diferencias claves son bien entendidas. Por lo tanto, un completo entendimiento del comportamiento a temperatura elevada de la película intergranular vítrea no ha sido alcanzado todavía.

4.2 Cristalización de la fase vítrea intergranular

Como se mencionó anteriormente las propiedades de los cerámicos de Si_3N_4 son degradadas a temperatura elevada debido a la fase vítrea residual en los límites de grano. Por lo tanto, diversas estrategias han sido exploradas para mejorar esta problemática:

- (i) La desvitrificación de la fase vítrea en los límites de grano por un tratamiento térmico después del proceso de sinterización. (Goto & Thomas, 1995) consiguieron cristalizar parcialmente la fase vítrea en cerámicos de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Dy}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ a temperaturas de $1400^\circ\text{C}/24$ h. Observaron por imágenes de TEM límites de grano entre cristales $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ completamente libres de la fase vítrea, sin embargo, también apreciaron que entre los silicatos (Dy_2SiO_5) que habían cristalizado se presentaba una nueva película vítrea conteniendo principalmente Si y O. Concluyendo que la fase vítrea no se eliminaba por completo. Más recientemente, (Wasanapiarnpong et al., 2006) desarrollaron estudios sobre los efectos del tratamiento térmico ($1800\text{-}1950^\circ\text{C}$ por 8 h) aplicado a la cerámica de nitruro de silicio elaborada con diferentes composiciones. Observaron que la resistencia a la flexión y la tenacidad del material disminuye hasta un 60% y 55%, respectivamente. Atribuible a la disminución en volumen de fase vítrea y un amplio crecimiento de los granos alargados.
- (ii) La formación de una fase líquida transitoria, la cual podría ser disuelta en la red cristalina del Si_3N_4 durante la densificación. (Yokoyama & Wada, 1999) indicaron que ciertamente modificaciones cristalográficas pueden ser formadas por el remplazo parcial de iones de Si^{+4} por Al^{+3} y iones de N^{-3} por O^{-2} en estructuras de Si_3N_4 formando soluciones sólidas conocidas como $\alpha\text{-SiAlON}$ y $\beta\text{-SiAlON}$. Sin embargo, reportes previos por (Haitao et al., 1998) mencionaron que materiales cerámicos de Si_3N_4 monofásicos exhiben una disminución en la tenacidad a la fractura.
- (iii) La reducción del contenido total de aditivo en combinación con el uso de aditivos refractarios, tales como Y_2O_3 u óxidos de tierras raras. Este método es combinado con altos costos de manufactura ya que la densificación requiere prensado en caliente

(HP) ó prensado isostático en caliente (HIP). Sí bien, estas técnicas se caracterizan por emplear cantidades mínimas de aditivo y alcanzar un alto nivel de densificación en el material, la completa eliminación de la fase vítrea remanente en el cerámico no se obtiene.

4.3 Cinética de la capa de óxido en cerámicos de Si_3N_4

Al igual que otros cerámicos avanzados, el Si_3N_4 ve reflejada su mayor área de desarrollo en aplicaciones estructurales a temperatura elevada. Sin embargo, obtener mayor información acerca de los procesos de oxidación esenciales y su relación con el comportamiento mecánico puede conducir a un mejor rendimiento del material en aplicaciones a temperatura elevada.

Sí bien, la resistencia a la oxidación de los cerámicos de Si_3N_4 se considera aceptable en un régimen pasivo debido a que la inestabilidad del material no es un problema a temperaturas elevadas, puesto que el material es protegido por la rápida formación de una cascarilla de sílice (SiO_2) sobre la superficie en la primer instancia de oxidación, también es cierto que puede haber problemas mayores como resultado de los aditivos utilizados para promover la sinterización en fase líquida de Si_3N_4 . (Cibicciotti & Lau, 1978) estudiaron la oxidación de cerámicos de Si_3N_4 , los cuales habían sido prensados en caliente con MgO. Concluyeron que la difusión de Mg^{+2} desde la parte no oxidada dentro del Si_3N_4 penetró en la cascarilla de óxido controlando el proceso de oxidación.

A pesar de que la mayoría de los trabajos reportados sobre el espesor de la capa como función del tiempo a temperatura elevada muestran un comportamiento clásico de oxidación parabólica, indicando que la velocidad de oxidación es controlada por la difusión. (Cibicciotti & Lau, 1979) mostraron que la velocidad de oxidación no se ve afectada por remover la cascarilla de óxido de la superficie. Lo que sugiere que la difusión a través de la capa de óxido no controla esta etapa, Si este resultado experimental es inequívoco, el

comportamiento de oxidación parabólica indica que otro proceso de difusión puede estar controlando la velocidad de oxidación.

(Mieskowski & Sanders, 1985) expusieron a una atmósfera oxidante de 1370°C/200 h cuatro composiciones distintas del cerámico, es decir; $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-La}_2\text{O}_3$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Sm}_2\text{O}_3$ y $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-CeO}_2$. Sí bien, los análisis mostraron que composiciones conteniendo CeO_2 y Sm_2O_3 presentaron el mayor nivel de oxidación, también se observó que todas las composiciones formaron $\text{M}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y α -cristobalita coexistiendo, además presumiblemente de SiO_2 amorfo ó una fase vítrea conteniendo cationes de los aditivos. Basados en estas observaciones previas (Andrews & Riley, 1989) obtuvieron el perfil de concentración del Mg^{+2} por análisis de EPMA debajo de la capa de óxido concluyeron que difusión interna de Mg^{+2} , a partir del cerámico hacia dentro de la capa de óxido fué el mecanismo que controla la velocidad. No obstante, otros estudios indicaban que la cantidad de oxígeno contenida en la materia prima controlaba la velocidad de oxidación, fué el caso de (Gubicza & Wéber, 1999) quienes al producir cerámicos de composición similar ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$), pero con polvos $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ conteniendo cantidades de oxígeno distinto. Observaron que el cerámico con mayor contenido de oxígeno (1.8% en peso) al ser expuesto a la oxidación a 1400°C/48 h presentaba un grado superior de oxidación cuyo espesor de la capa de óxido fué hasta 4 veces mayor que el material conteniendo menor cantidad de oxígeno (1.2% en peso).

Numerosas investigaciones se han enfocado en diversos aspectos de la oxidación a temperatura elevada de cerámicos de Si_3N_4 . Desde aclarar los mecanismos responsables de la formación de la capa de óxido, así como identificar los parámetros que controlan la velocidad de oxidación hasta realizar el saneamiento de fisuras por la formación de una capa de óxido. Sin embargo, los autores han explicado sus resultados en términos de un difusión interna de oxígeno con una simultanea difusión hacia el exterior de cationes que conlleva a un cambio en la química de la capa de óxido, lo que finalmente influye en el adelgazamiento de la película vítrea intergranular.

Desarrollo Experimental



Equipos utilizados para la sinterización y caracterización del Si_3N_4 .
Imagen tomada por: Ceja-Cárdenas L.

5.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.2 MATERIALES PRECURSORES

5.3 ANALISIS TERMODINÁMICO

5.4 TÉCNICAS DE PROCESAMIENTO

5.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

5.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Establecer una secuencia de actividades durante el progreso del presente proyecto y describir las técnicas utilizadas en cada etapa del proceso es el principal objetivo de este capítulo. La Fig. 5.1 es un esquema representativo de los materiales precursores, las distintas etapas de procesamiento, así como las técnicas de caracterización y evaluación mecánica empleadas durante el desarrollo del presente estudio.

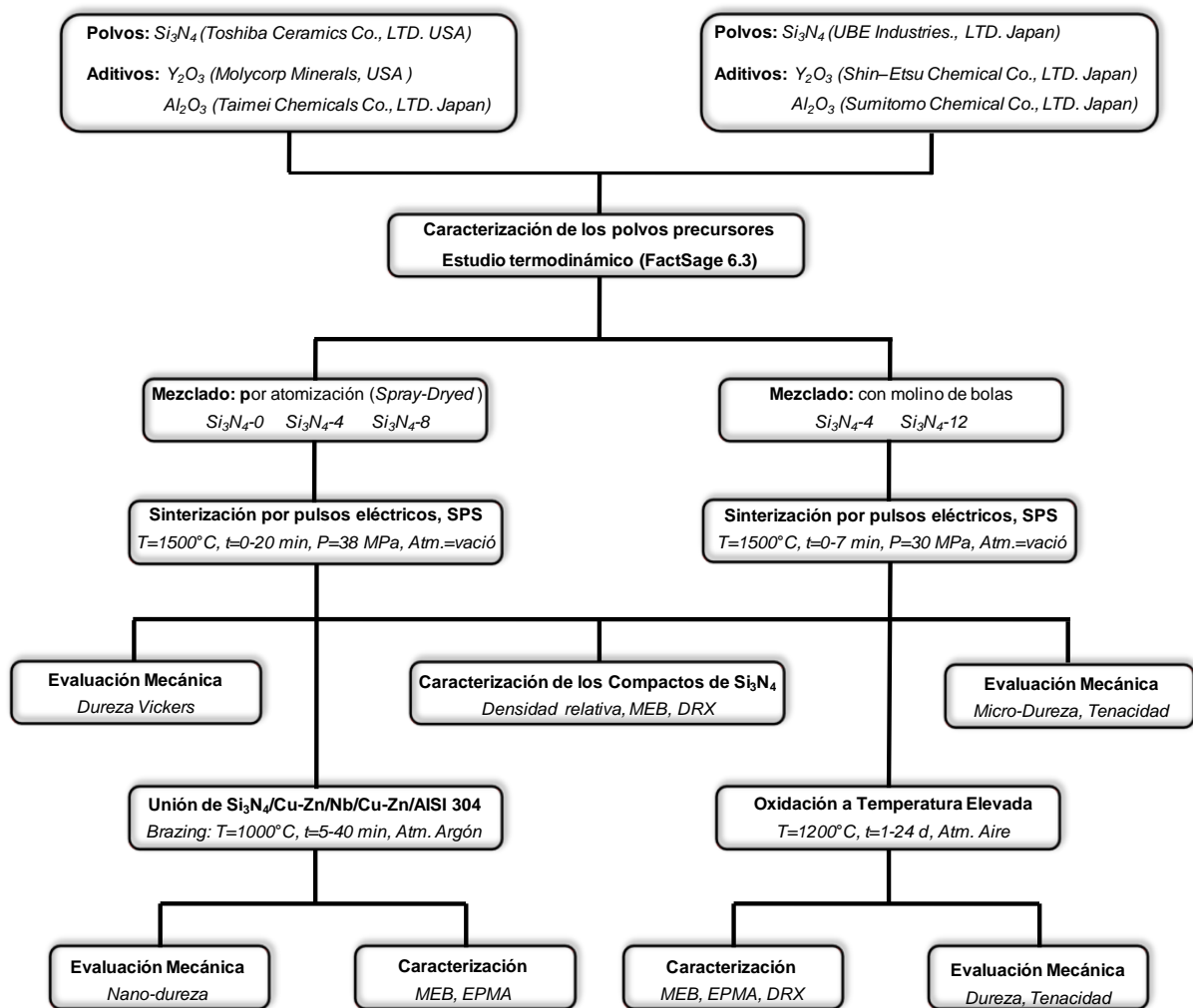


Figura 5.1 Esquema representativo de las distintas etapas desarrolladas en el presente estudio

5.2 MATERIALES PRECURSORES

Diversos materiales comerciales fueron utilizados en el desarrollo del presente trabajo. En el caso en particular, de los polvos cerámicos de Si_3N_4 , Y_2O_3 y Al_2O_3 , se recurrió necesariamente a dos proveedores distintos por cada uno de los materiales debido al trabajo desarrollado durante la estancia en la universidad de Japón. La Tabla 5.1 muestra los materiales precursores adquiridos, así como algunas de sus especificaciones otorgadas por el proveedor.

Tabla 5.1 Materiales precursores.

Material	Código	Pureza (%)	Proveedor
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	-	99.9	<i>Toshiba Ceramics Co., LTD. USA</i>
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	SN-E10	98	<i>UBE Industries, LTD. Japan</i>
Y_2O_3	11130-29-3	99.9	<i>Molycorp Minerals, USA</i>
Y_2O_3	SY-OR-P-137	99.9	<i>Shin – Etsu Chemical Co., LTD. Japan</i>
Al_2O_3	-	99.99	<i>Taimei Chemicals Co., LTD. Japan</i>
Al_2O_3	AKP-700	99.99	<i>Sumitomo Chemical Co., LTD. Japan</i>
Nb	7740-03-1	99.98	<i>Aldrich Chemical Company, Inc., USA</i>
Cu-Zn	135005	70Cu/30Zn	<i>Alfa Aesar, a Johnson Matthey Company, USA</i>
Acero Inox.	AISI-304	Fe/18-20Cr/8-11Ni/1Si	<i>La Paloma, Morelia., México</i>

5.3 ANÁLISIS TERMODINÁMICO

El análisis termodinámico fue desarrollado usando el programa FactSage versión 6.3 (*Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics*), el cual contiene una base de datos completa integrada a la termoquímica. El programa es capaz de realizar cálculos termodinámicos, logrando la predicción de las fases formadas en estado de equilibrio además, es una fuente de datos que nos proporciona propiedades tales como, la entalpía (H), entropía (S), energía interna (U) y energía libre de Gibbs (G) de varios componentes estequiométricos y soluciones binarias. En nuestro caso en particular, se utilizó la base de datos FactPs/FToxid para determinar la temperatura de descomposición del Si_3N_4 , así como,

para predecir las posibles fases formadas y la cantidad de líquido que existe durante el proceso de sinterización de acuerdo a las condiciones previamente establecidas en el procesamiento.

5.4 TÉCNICAS DE PROCESAMIENTO

A continuación, describimos brevemente la secuencia de pasos realizados en el desarrollo de cada uno de los procesos del presente estudio.

5.4.1 Sinterización por pulsos eléctricos

Nuestro estudio está relacionado con la cantidad de aditivo empleado durante el proceso de sinterización, por lo tanto, diversas composiciones fueron seleccionadas. La Tabla 5.2 muestra las diferentes composiciones usadas para la fabricación del cerámico, así como el código asignado que las identificará a lo largo del presente trabajo.

Tabla 5.2 Composición química de las muestras sinterizadas por pulsos eléctricos, (% en peso).

Código	α -Si ₃ N ₄	Aditivos		Cantidad total de aditivo
		Y ₂ O	Al ₂ O	
		3	3	
Si ₃ N ₄ -0	100	0	0	0
Si ₃ N ₄ -4	96	2.5	1.5	4
Si ₃ N ₄ -8	92	5.0	3.0	8
Si ₃ N ₄ -12	88	7.5	4.5	12

Indicar que las composiciones Si₃N₄-0, Si₃N₄-4 y Si₃N₄-8 se usaron para la fabricación de cerámicos por pulsos eléctricos (etapa desarrollada en México), y basado en los resultados previos de sinterización, los compactos cerámicos obtenidos a partir de las composiciones

Si_3N_4 -4 y Si_3N_4 -8 fueron elegidos para el proceso de unión cerámico-metal, resultados descritos en la sección 6.1 y 6.2.

Por otra parte, las composiciones Si_3N_4 -4 y Si_3N_4 -12 se usaron para la fabricación de cerámicos por pulsos eléctricos (etapa desarrollada en Japón) y los estudios de oxidación a temperatura elevada, resultados descritos en la sección, 6.3.

5.4.1.1 Mezclado de polvos

La distribución no homogénea de los auxiliares de sinterización durante la etapa previa al procesamiento del cerámico puede ser un factor crucial en la degradación de las propiedades mecánicas y por ende, en la confiabilidad de materiales cerámicos basados en Si_3N_4 tal como lo reportó (Greil, 1989). En el presente estudio, suspensiones de polvos de Si_3N_4 con aditivos (Y_2O_3 - Al_2O_3) fueron mezclados por dos técnicas distintas.

1. **Secado por atomizado.** Técnica considera muy eficiente en el mezclado de polvos debido a que un recubrimiento de las partículas cerámicas (en nuestro caso, Si_3N_4) por los aditivos a escala molecular, permite obtener una mezcla homogénea del material tal como lo observó (Todea, et al., 2011) al producir microesferas de $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ usando esta técnica. Nuestras expectativas, referente al uso del secado por atomizado es que el recubrimiento de partículas de Si_3N_4 con aditivos de sinterización (Y_2O_3 - Al_2O_3) sean mezclados por medio de una suspensión líquida y entonces puedan ser tratados como un polvo de fase simple que nos permita una reducción significativa de la cantidad de aditivo, lo cual, conlleve a obtener cerámicos de Si_3N_4 con densidades relativas elevadas usando mínimas cantidades de aditivo. La secuencia de preparación de la suspensión líquida de los polvos y las condiciones de secado por atomización son descritas a continuación:

- a) Se pesaron los polvos de Si_3N_4 , Y_2O_3 y Al_2O_3 en una balanza analítica de acuerdo a las composiciones establecidas previamente (tabla 5.2).
- b) Las composiciones se mezclaron con agua desionizada en una relación peso/volumen 1:15, es decir, por cada g de polvo, se usaron 15 ml de líquido. Además, se siguió una secuencia previamente establecida buscando tener una reproducibilidad en la

preparación de la suspensión líquida.

- c) Inicialmente, se adicionó 0.2% de defloculante “Darvan 7” en el agua desionizada, seguido de una agitación con el lápiz ultrasónico por 5 min.
- d) Subsecuentemente, se agregaron en forma gradual cada uno de los polvos a mezclar realizando una a agitación con el lápiz ultrasónico por 5 min en cada adición.
- e) Finalmente, se realizó una agitación magnética a la suspensión a una velocidad de 720 rpm por un tiempo de 30 min.

Una vez obtenida la suspensión líquida, se paso a la etapa de secado por atomización utilizando el *Mini-Spray Dryer ADL-31*. Las condiciones de operación del equipo fueron las siguientes: Presión de aire 1.8 Kgf/cm², un flujo de alimentación de 0.4 lt/h (este flujo corresponde: a 4 en la escala de la bomba de alimentación del equipo), el atomizador fue establecido en el número 3 de acuerdo a la escala del equipo, la temperatura de entrada del aire es 160°C. Además, se debe mencionar que durante toda la etapa de secado por atomización se continuó con la agitación magnética de la suspensión líquida. Un diagrama general del equipo de secado por atomización utilizado para el mezclado de los polvos es mostrado en la Fig. 5.2.

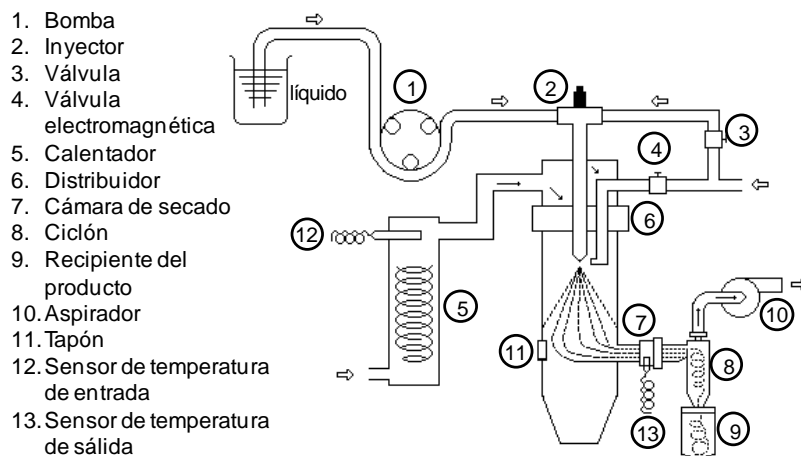


Figura 5.2 Diagrama del equipo de secado por atomización

2. **Molino de bolas.** Las composiciones de polvos $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ver, tabla 5.2) fueron mezcladas en húmedo en un recipiente de poliuretano con etanol como agente dispersante, y usando como medio de molienda bolas de Si_3N_4 de alta pureza. El periodo de mezclado se realizó por 24 h. Posteriormente, la suspensión líquida de la mezcla obtenida fue secada en un horno a 80°C por 24 h, los polvos obtenidos fueron molidos en un mortero de agata para eliminar aglomerados.

5.4.1.2 Sinterización de los polvos

Los experimentos de sinterización fueron llevados a cabo usando un dispositivo comercial de pulsos eléctricos *Sumitomo Dr. Sinter, SPS-1050* con pulsaciones de encendido/apagado, 12/2. Las dimensiones de la muestra y condiciones de procesamiento del cerámico utilizadas para ambos equipos (SPS-México y SPS-Japón) son descritas en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3 Condiciones de procesamiento para SPS-1050.

Parámetros de sinterización	SPS-	
	México	SPS-Japón
Cantidad de polvos, g	1.5	3.0
Diámetro de dado, mm	10	15
Temperatura, $^\circ\text{C}$	1500	1500
Presión uniaxial, MPa	38	30
Tiempo, min	0-20	0-7
Atmósfera	Vacío	Vacío
Presión de vacío, Pa	0.5	10
Velocidad de calentamiento, $^\circ\text{C}/\text{min}$	300	250

Antes de iniciar la etapa de sinterización, el montaje de la muestra en el equipo de pulsos eléctricos requiere de una serie de pasos que se describen a continuación;

- a) Se determina la cantidad de mezcla de polvos ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$) a sinterizar y se pesa utilizando una balanza analítica, Fig. 5.3a.
- b) Con la finalidad de evitar contaminación y facilitar la extracción de la muestra después del proceso de sinterización. El interior del dado y el segmento de polvos que se encuentra en contacto directo con los punzones son revestido por una lámina de grafito, la cual es previamente atomizadas con nitruro de boro.
- c) Se vierten los polvos dentro del dado (ver, Fig. 5.3b), enseguida se coloca el punzón superior y se cubre el dado con un filtro de carbón poroso aislante, el cual tiene la función de reducir las pérdidas de calor por radiación.
- d) Se introduce el dado de grafito dentro de la cámara del equipo, centrando la muestra en el eje de aplicación de carga y colocando los espaciadores de grafito (Fig. 5.3c). Comienza, la operación del equipo con la puesta en marcha de las bombas de vacío. Posteriormente, se programa el ciclo de operación del equipo previamente descrito (Tabla 5.3). El proceso de sinterización se realiza de forma automática.

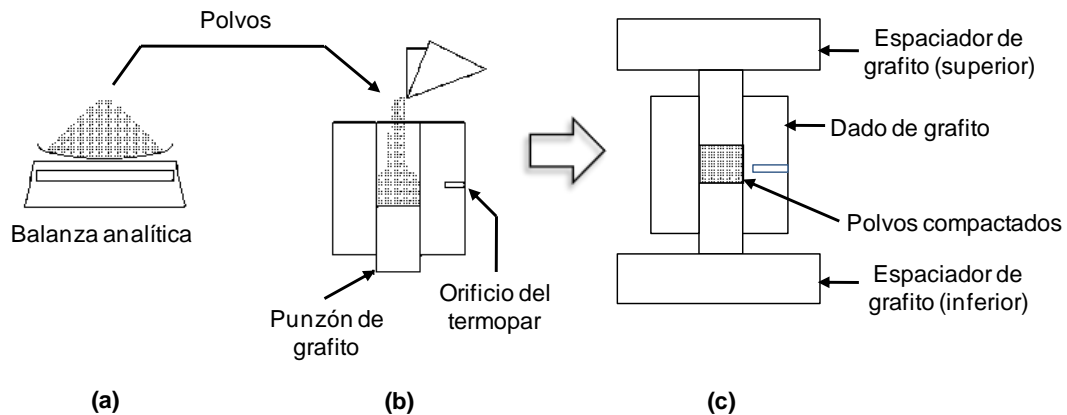


Figura 5.3 Secuencia de preparación de la muestra (a) pesar los polvos, (b) verter los polvos en el dado de grafito y (c) montaje final del dado.

Finalmente, el compacto cerámico se enfría dentro de la cámara del horno y una vez alcanzada la temperatura ambiente, la muestra es expulsada del dado de grafito con ayuda de una prensa hidráulica.

5.4.1.3 Preparación de los compactos de Si_3N_4 para microscopía

Los cambios microestructurales en cerámicos de Si_3N_4 fueron observados sobre muestras fracturadas, en tanto que la formación vítrea fue analizada en superficies planas y perfectamente pulidas. La metodología de preparación de muestras para ambos tipos de caracterización se describe a continuación:

1. **Muestras fracturadas.** Los cerámicos de Si_3N_4 previamente sinterizados por SPS se fracturaron y atacaron con ácido fluorhídrico (diluido al 48%) por tiempos de 30-40 min. Posteriormente, a los fragmentos de la muestra se les realizó una limpieza con agua destilada y un baño en la tina de ultrasonido por 5 min. Por último, se sometieron a un proceso de secado a 100°C por una hora. Además, previo a la observación microestructural en microscopía electrónica, los fragmentos de Si_3N_4 fueron metalizados con cobre por 30 min.
2. **Muestras pulidas.** Inicialmente, se eliminó de forma manual la presencia de grafito en la superficie de la muestra, para lo cual, se utilizaron lijas de carburo de silicio grado P100 ($156\ \mu\text{m}$) y P240 ($58.5\ \mu\text{m}$), seguido por un disco de grano de diamante de $45\ \mu\text{m}$ hasta remover por completo el papel de grafito de la superficie. Posteriormente, y con la finalidad de asegurar una superficie plana, se realizó un pulido automático empleando secuencialmente discos de grano de diamante de 30 y $15\ \mu\text{m}$, bajo una carga de $44.5\ \text{KPa}$ usando una velocidad de rotación de $150\ \text{rpm}$, seguido de un pulido con suspensión de diamante de 9 , 3 y $1\ \mu\text{m}$ usando una carga de $22.2\ \text{KPa}$ a $100\ \text{rpm}$. El tiempo total aproximado de pulido es de $\sim 500\ \text{h}$ por muestra. Además, previo a la observación superficial, las muestras fueron limpiadas con etanol en una tina de ultrasonido por $60\ \text{min}$, seguido de un metalizado con oro por $2\ \text{min}$.

5.4.2 Unión Si₃N₄/metal

Como se mencionó previamente, la itria y alúmina fueron usados como auxiliares de sinterización en la producción de cerámicos de Si₃N₄. Para estudiar el efecto de la cantidad de aditivos en el comportamiento interfacial durante el proceso de unión de Si₃N₄/metal, dos tipos de compactos de Si₃N₄ con diferentes composiciones fueron elegidos: Si₃N₄-4 y Si₃N₄-8 (ver, Tabla 5.2). La forma geométrica y dimensiones de los materiales usados en el proceso de unión son descritos en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4 Forma y dimensiones de los materiales usados en la unión Si₃N₄/metal.

Propiedades	Forma	Dimensiones, mm	
		Diámetro	Espesor
Si ₃ N ₄	Redondo	10	5
Cu ₇₀ -Zn ₃₀	Lámina	-	0.025
Nb	Lámina	-	0.25
AISI 304	Redondo	10	5

5.4.2.1 Preparación de las superficies previo al proceso de unión

Las superficies a interactuar fueron desbastadas y pulidas con la finalidad de eliminar, imperfecciones ó contaminantes que pudieran existir. (Flores et al, 2006) consideraron que la rugosidad de la superficie de los materiales a unir era un factor importante a tener en cuenta durante el proceso de unión porque controlaba el área de contacto inicial entre los componentes a unir. Por lo tanto, en el presente trabajo un pulido sistemático fue usado en nuestra metodología experimental, buscando su reproducibilidad con la finalidad de que esté, no fuera un factor determinante en la calidad de la unión. El procedimiento de preparación es descrito a continuación:

- a) Inicialmente, la superficie del nitruro de silicio fue desbastada con un disco abrasivo de 45 μm a una velocidad de rotación de 300 rpm por un tiempo de 15 min.
- b) Se pulieron las superficies del cerámico, acero inoxidable y niobio, empleando lijas de carburo de silicio, grado P400 (35 μm) y P600 (27.75 μm) a una velocidad de 200 rpm por 10 min, seguido de un pulido con suspensión de diamante de 3 μm .
- c) A la aleación Cu-Zn, se le realizó una limpieza superficial con una solución de alúmina de 0.05 μm .
- d) Por último, todas las muestras se les sometió a una limpieza en ultrasonido por 5 min, utilizando alcohol como medio. Además, previo al proceso de unión las superficies a interactuar del ensamble fueron recubiertas superficialmente con plata pura (99.999%) usando una depositación física de vapor con una metalizadora *Edwards modelo S150A* por 10 min.

5.4.2.2 Arreglo de la unión

Los ensambles cerámico/metal fueron del tipo sándwich $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn}/\text{Nb}/\text{Cu-Zn}/\text{AISI 304}$, este tipo de arreglo consiste en colocar las dos superficies a unir ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AISI 304}$) en forma horizontal e insertar las laminas de niobio y la aleación Cu-Zn entre las muestras. Posteriormente, el arreglo tipo sándwich se colocó en un dado de grafito diseñado para mantener las superficies de los materiales en contacto durante el proceso de unión, además, las paredes del dado de grafito fueron recubiertas con polvo de nitruro de boro para evitar contaminación de carbón con la muestra. Un esquema de este arreglo es observado en la Fig. 5.4.

5.4.2.3 Proceso de unión

Los ensambles de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{metal}$ se llevaron a cabo en un horno horizontal con atmósfera controlada. El horno consta de una cámara tubular de 8 cm de diámetro y 80 cm de longitud, sellada por uno de sus extremos. El arreglo tipo sándwich montado en el dado de grafito es introducido dentro de la cámara del horno, entonces un flujo de gas inerte (Ar) es suministrado en forma continua durante todo el proceso de unión. El tratamiento térmico de unión se estableció en base a la temperatura de fusión de la aleación $\text{Cu}_{70}\text{-Zn}_{30}$ (~950°C) y

previa calibración del horno, se definió el ciclo de calentamiento que se muestra en la Fig. 5.5. Una vez alcanzada la temperatura de unión (1000°C), se usaron diferentes tiempos de tratamiento térmico: 5, 20 y 40 min.

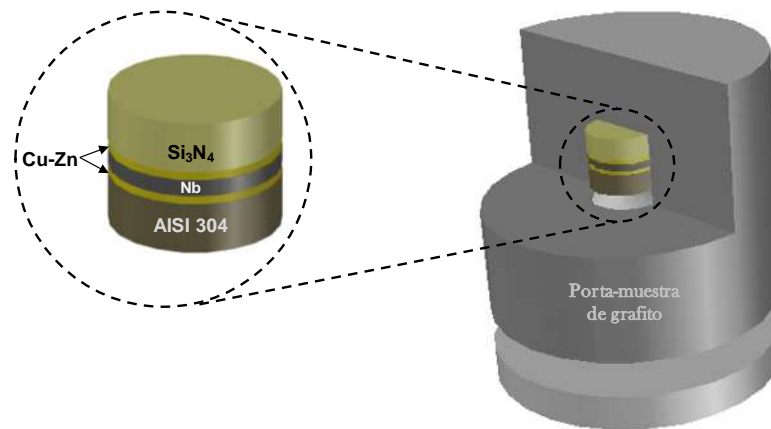


Figura 5.4 Representación esquemática del arreglo tipo sándwich

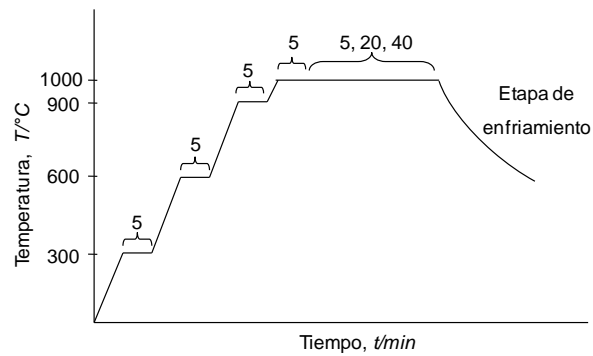


Figura 5.5 Ciclo de calentamiento para las uniones de Si₃N₄/metal

5.4.2.4 Preparación de las uniones para microscopía

Las uniones producidas fueron montadas en resina y cortadas transversalmente utilizando la cortadora con disco de diamante. Una vez cortadas las muestras, se les dio un pulido y limpieza de acuerdo al siguiente procedimiento:

- a) Se utilizó la pulidora con un paño y una suspensión de diamante de $0.3 \mu\text{m}$ a una velocidad de 100 rpm durante un tiempo de 30 min.
- b) Posteriormente, se cambió a una suspensión de diamante de $0.1 \mu\text{m}$ a una velocidad de 100 rpm durante un tiempo de 10 min.
- c) Finalmente, se efectuó una limpieza superficial con una solución de alúmina de $0.05 \mu\text{m}$ a una velocidad de 100 rpm durante un tiempo de 5 min, seguido de una limpieza en ultrasonido por 5 min.

Cabe mencionar que la preparación de las muestras unidas requiere de cierta habilidad, ya que se trata de pulir una unión cerámico/metal y durante esta etapa se debe de utilizar velocidades lentas y tiempos prolongados, porque de lo contrario se ocasiona la fractura del cerámico ó un rayado excesivo en el metal.

5.4.3 Oxidación a temperatura elevada

Con la finalidad de ver cómo afecta la cantidad de aditivo en cerámicos de Si_3N_4 oxidados a temperatura elevada, dos tipos de compactos de Si_3N_4 con diferentes composiciones fueron elegidos: $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4}$ y $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-12}$ (ver, Tabla 5.2).

5.4.3.1 Preparación del Si_3N_4 previo del proceso de oxidación

Un factor primordial en el proceso de oxidación a temperatura elevada es la preparación superficial de las muestras a oxidar, las cuales deben ser pulidas tipo “espejo”, además de requerir de una superficie limpia y libre de contaminantes e impurezas que pudieran reaccionar durante el proceso de oxidación. Por lo cual, inicialmente se realizó un pulido de forma manual, seguido de un pulido automático, además de una limpieza superficial siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

- a) Inicialmente, se eliminó de forma manual la presencia de grafito en la superficie de la muestra, para lo cual se utilizaron lijas de carburo de silicio grado P100 (156 μm) y P240 (58.5 μm), seguido por un disco de diamante de grano de 45 μm hasta remover por completo el papel de grafito de la superficie. El tiempo de remoción del papel de grafito es \sim 2-3 h por muestra.
- b) Para tratar de lograr el pulido tipo “espejo”, es decir una superficie plana y libre de rugosidades, se realizó un pulido automático empleando secuencialmente discos de grano de diamante de 30 y 15 μm , bajo una carga de 44.5 KPa usando una velocidad de rotación de 150 rpm, seguido de un pulido secuencial con suspensión de diamante de 9, 3, 1, 0.3 y 0.1 μm usando una carga de 22.2 KPa a 100 rpm. El tiempo total aproximado de pulido es de \sim 500 h por muestra.
- c) Finalmente, las muestras fueron limpiadas con acetona, seguido por una limpieza en ultrasonido por 60 min empleando etanol como medio.

5.4.3.2 Proceso de oxidación

Las muestras previamente pulidas y limpiadas fueron colocadas sobre bolas de ZrO_2 que se encontraban dentro de un crisol de alúmina, Fig. 5.6. Posteriormente, el crisol se introduce dentro de la cámara vertical del horno abierta por ambos extremos. La velocidad de calentamiento fue $400^\circ\text{C}/\text{h}$, una vez alcanzada la temperatura de oxidación (1200°C), esta se mantuvo por distintos tiempos: 1, 4 y 24 d en una atmósfera de aire. Al final del tratamiento térmico, la muestra se enfría dentro de la cámara del horno y una vez alcanzada la temperatura ambiente es retirada cuidadosamente del crisol para su análisis por DRX, MEB y la evaluación mecánica. Cabe mencionar que un termopar fue colocado sobre la muestra para monitorear la temperatura durante todo el proceso de oxidación.

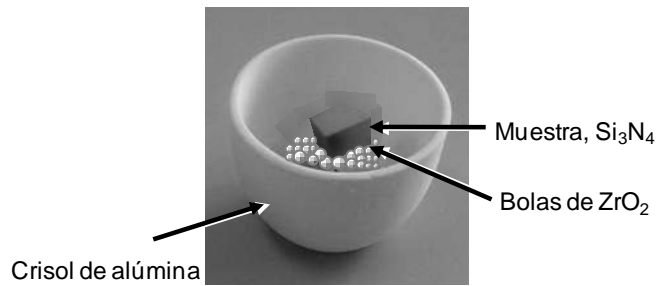


Figura 5.6 Cerámico de Si₃N₄ previo al proceso de oxidación a temperatura elevada

5.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A continuación, describimos las distintas técnicas usadas para caracterizar las muestras a lo largo de nuestro estudio.

5.5.1 Densidad relativa

La densidad del cerámico fue medida basándose en el principio de Arquímedes y aplicando el procedimiento descrito por la norma ASTM C-20-00, utilizando agua destilada (México) y/ó tolueno (Japón) como medios de absorción. La metodología descrita por la norma se indica a continuación:

- a) Con la finalidad de eliminar la humedad del cerámico, se colocan las muestras en el horno de secado a 80°C por 60 min, posteriormente se determina el peso de la muestra en seco (m_d) usando una balanza analítica.
- b) La saturación de la muestra con líquido, se realizó sumergiendo la muestra en agua desionizada e hirviéndola por 2 h. Posteriormente, la muestra permanece sumergida en el líquido por 12 h con el propósito de obtener una mayor penetración del líquido, y por último se determina el peso de la muestra suspendida en el líquido (m_s).
- c) Finalmente, se extrae la muestra del líquido, se remueven ligeramente las gotas de la superficie con un algodón húmedo y se determina el peso de la muestra saturada (m_h).

Mediante la fórmula derivada del principio de Arquímedes que involucra la relación de fuerzas ejercidas por el fluido sobre un sólido, (mas detalles, en el anexo 1) se puede establecer la ecuación que determina la densidad de la muestra, ecuación 5.1.

$$\rho_m = \rho_l \times \frac{m_d}{m_h - m_s} \quad (5.1)$$

Donde: ρ_m = densidad de la muestra
 ρ_l = densidad del líquido utilizado como medio
 m_d = peso de la muestra en seco
 m_s = peso de la muestra suspendida en el líquido
 m_h = peso de la muestra saturada

En tanto, que el porcentaje de densidad relativa se determina acorde a la ecuación 5.2:

$$\% \rho_{rel} = \frac{\rho_m}{\rho_{th}} \times 100 \quad (5.2)$$

La densidad teórica del cerámico, (ρ_{th}) se determina a partir de los valores teóricos de densidad de los materiales que integran el cerámico, basados en la regla de las mezclas.

5.5.2 Distribución de tamaño de partícula

El tamaño de partícula promedio en los polvos de Si₃N₄ se determinó con el equipo *90Plus/BI-MAS*. Este equipo está diseñado para medir tamaños de partículas muy pequeños en forma automática (tamaños de 2 nm hasta 3 μm pueden ser medidos), su operación requiere tanto de suspensiones concentradas de pequeñas partículas ó soluciones de macromoléculas. La técnica emplea la espectroscopía de correlación de fotones (PCS) de la luz dispersada, se basa en la correlación que existe de fluctuaciones promedio de la suspensión, dispersión y la intensidad de luz emitida por el laser.

La preparación de la suspensión consistió en una mezcla de agua desionizada con los polvos de Si_3N_4 en una relación del 0.1% peso/volumen (0.02 g de polvo en 20 ml de agua), además se agregó 1 gota (0.045g) de defloculante “Darvan 7”. Posteriormente, se realizó una agitación ultrasónica por 5 min, seguido de una agitación magnética por 1 h. Finalmente, se adicionaron 3 ml de la suspensión obtenida en una celda para su análisis.

5.5.3 Microscopía electrónica de barrido, MEB

Esta técnica de caracterización es una herramienta elemental y frecuentemente utilizada durante diversas etapas del presente estudio. Inicialmente, se utilizó *Jeol Scanning Microscope, JSM-6400* (IIM-UMSNH) para observar la morfología de los materiales precursores, evidenciar la transformación de fase ($\alpha \rightarrow \beta$) en cerámicos de Si_3N_4 y realizar estudios del comportamiento interfacial en uniones de Si_3N_4 /metal. El equipo *Real Surface View Microscope, Keyence VE-7800* (NUT, Japón) se usó en los estudios de oxidación a temperatura elevada y *Electron Probe Microanalysis Shimadzu, EPMA-1600* (NUT, Japón) se manejó con el propósito de revelar la presencia de la fase vítrea formada en cerámicos de Si_3N_4 . En todos los casos, las muestras requirieron de una preparación específica para su observación por MEB, la cual fue descrita previamente en la sección 5.4.

5.5.4 Difracción de rayos X, DRX

La identificación de fases cristalinas presentes en los materiales se realizó usando dos difractómetros de rayos X: (1) *SIMENS D5000* (IIM, UMSNH) y (2) *Shimadzu Lab. X, XRD-6000* (NUT-Japón). Ambos, equipos emplean en su operación una lámpara de cobre ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), a una aceleración de voltaje de 30-40 keV y una emisión de corriente de 25-30 mA. El rango de barrido establecido es de 10-90° (proceso de sinterización) y de 10-45° (proceso de oxidación a temperatura elevada) con un tamaño de paso de 0.02° y tiempo de medida entre pasos de 2.0 s.

5.5.5 Fluorescencia de rayos, FRX

Esta técnica de muestreo versátil, rápida y no destructiva se empleó en el estudio del acero inoxidable AISI 304. Debido a que nos presenta en tiempo real, la radiación característica

para cada elemento químico, permitiéndonos identificar su concentración en la muestra. Lo cual, nos ayudara a corroborar las especificaciones del material otorgadas por el proveedor, además de proporcionarnos una información esencial para el estudio de la unión $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{metal}$. En nuestro caso, se utilizó un equipo de FRX portátil *SI Turbo, Bruker*, el cual proporciona un análisis rápido en aleaciones y elementos ligeros.

5.5.6 Micro-dureza Vickers, HV

Los ensayos de dureza son muy útiles para caracterizar la resistencia de distintas fases ó compuestos que aparecen en la microestructura de un material. Con esté propósito en el presente estudio se realizaron 8 indentaciones por muestra, utilizando dos equipos distintos:

1. **HWDV-7.** Esté equipo para mediciones de dureza es digital y cuenta con un indentador de diamante en forma de pirámide, con el cual se aplicó una carga de 20 kg (196.08N) por un lapso de 15 s. Una vez transcurrido el tiempo de carga, la indentación realizada por el penetrador es visible con la lente objetiva entonces se marcan/registran las cuatro esquinas de la huella, y en forma automática el valor de dureza es desplegado en la pantalla de cristal líquido.
2. **Matsuzawa Seiki.** La carga utilizada con esté equipo fué de 500 g (4.905 N) por un periodo de tiempo de 15 s. Una vez transcurrido el tiempo de carga el penetrador es sustituido por el objetivo micrométrico para poder medir las diagonales de la huella piramidal marcada sobre el cerámico y determinar la microdureza Vickers mediante la ecuación 5.3

$$HV = \frac{0.001854F}{d^2} \quad (5.3)$$

Donde: $HV = \text{Microdureza Vickers (GPa)}$

$F = \text{Carga aplicada (N)}$

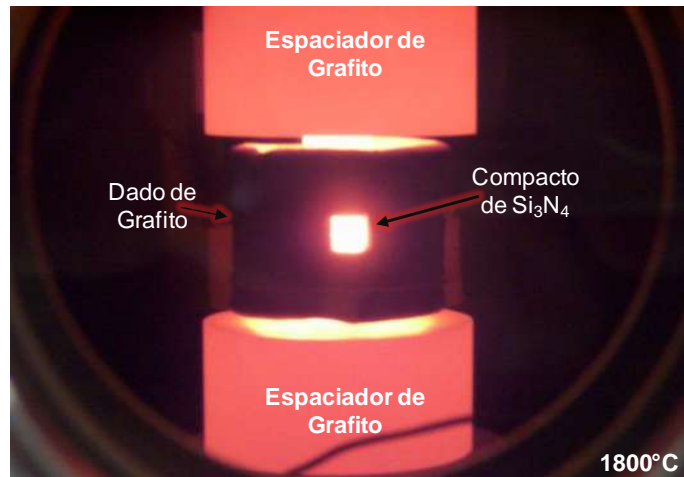
$d = \text{Medición promedio de la huella (mm)}$

5.5.7 Nano-dureza

Indentaciones fueron realizadas sobre la interfase cerámico-metal (Si_3N_4 -4/Cu-Zn/Nb) con un instrumento de pruebas nano-mecánico, *Ubi 1 HYSITRON, INC* que combina la ultra-baja carga de nanoindentación con imágenes de resolución nanométrica en el instante. Para los ensayos se utilizó una punta tipo Berkovich cuya geometría es piramidal delimitada por tres caras. Al menos, 16 indentaciones se realizaron sobre cada tipo de precipitado y la matriz circundante formada en la interfase, aplicando una carga de 3000 mN por 10 s. Para los análisis de dureza en los materiales base fueron realizadas 2 matrices de indentación con al menos 20 puntos a evaluar, la carga aplicada fue de 900 a 10000 mN con tiempos de espera de 5 s.

Capítulo 6:

Resultados y discusión



Compacto de Si_3N_4 durante el proceso de sinterización por SPS
Sumitomo Dr. Sinter. SPS-1050 (CIITEC-IPN)
Imagen tomada por: Ceja-Cárdenas L.

6.1 SINTERIZACIÓN DE NITRURO DE SILICIO POR PULSOS ELECTRICOS (SPS)

6.2 UNIÓN Si_3N_4 /METAL POR BRAZING

6.3 OXIDACION DE NITRURO DE SILICIO A TEMPERATURA ELEVADA

6.1 SINTERIZACION DE NITRURO DE SILICIO POR PULSOS ELECTRICOS (SPS)

El propósito de la presente sección es caracterizar los materiales precursores que intervendrán en el proceso de sinterización del nitruro de silicio (Si_3N_4), seguido por un estudio del comportamiento termodinámico que exhibe el cerámico a temperaturas elevadas y finalmente un análisis de los resultados obtenidos durante la caracterización de los compactos cerámicos de Si_3N_4 sinterizados por pulsos eléctricos (SPS). Haciendo énfasis en las observaciones vertidas y realizando una breve discusión al respecto que conlleve a responder algunas de las interrogantes planteadas que nos permitan tener una visualización más amplia de nuestra hipótesis para establecer los lineamientos a seguir en el proceso de unión Si_3N_4 /metal.

6.1.1 Caracterización de la materia prima

Diversos factores pueden influir directamente en la consolidación y microestructura del cerámico, desde las características físicas de la partícula (forma, tamaño y distribución) hasta la cantidad de impurezas químicas contenidas en el material, sin menos preciar la técnica de fabricación. Por tal motivo, y con la finalidad de tener una visión más clara al respecto, comenzaremos con un análisis elemental de nuestro material de partida.

6.1.1.1 Nitruro de silicio

La Fig. 6.1 muestra la micrografía por microscopía electrónica de barrido (MEB) de los polvos de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ a utilizar durante el proceso de sinterización. Se observan partículas finas de forma granular con tamaño $\sim 1 \mu\text{m}$ formando aglomerados en algunas regiones. Si bien, las características físicas de la partícula nos permiten considerar al Si_3N_4 , como un material deseable para la obtención de cerámicos con un alto nivel de densificación en tiempos razonables, también debemos considerar que la formación de aglomerados (en caso, de estar fuertemente unidos) puede causar defectos microestructurales en el cerámico. Análisis por difracción de rayos X (DRX) en la Fig. 6.2 revela únicamente la presencia de la fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, lo cual es un escenario característico en el procesamiento de materiales cerámicos de Si_3N_4 . Sin embargo, no hay que descartar la presencia de elementos e impurezas que pueden

estar presentes en cantidades mínimas y no se detectaron durante el análisis (ver, Tabla 6.1).

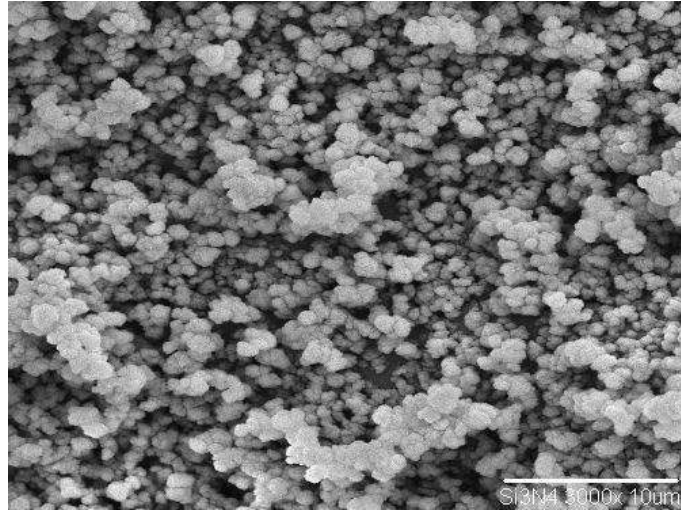


Figura 6.1 Morfología de los polvos de α -Si₃N₄ (*Thoshiba Ceramics Co, LTD., USA*).

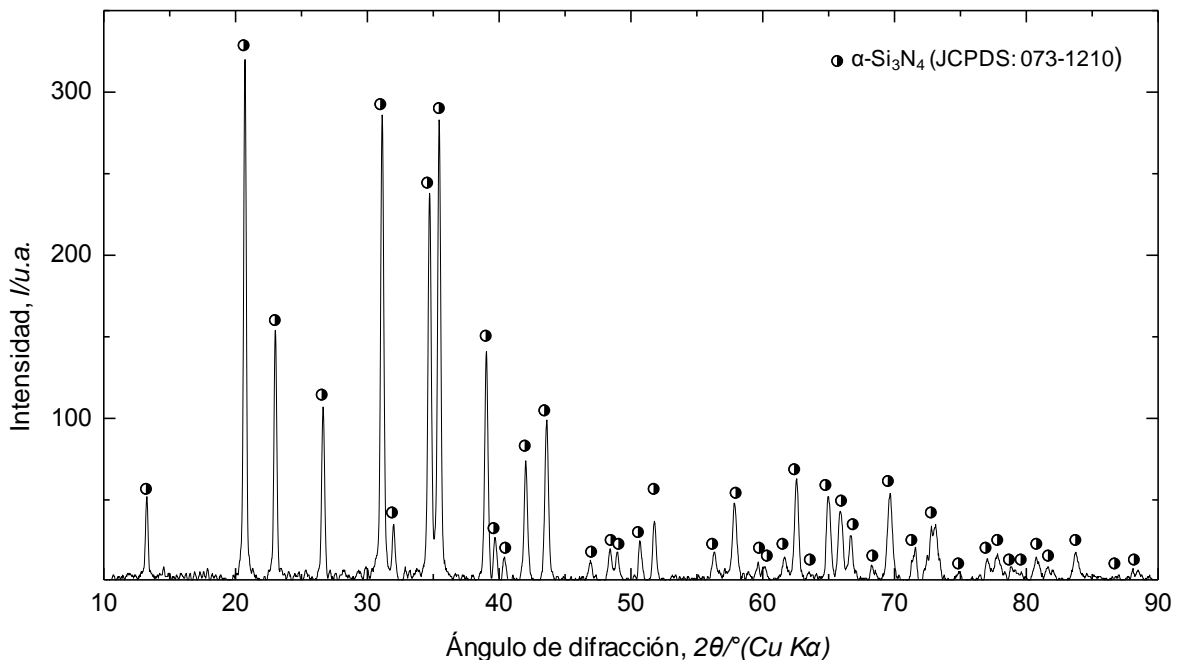


Figura 6.2 Patrón de difracción de rayos X de los polvos de Si₃N₄.

La Tabla 6.1 presenta las principales impurezas contenidas para el α -Si₃N₄ (datos del proveedor). Como se puede observar la principal impureza detectada por el proveedor es aluminio (240 ppm). (Belmonte et al., 2008) reportó que el catión de aluminio interviene de forma favorable en la formación vítrea de los cerámicos de Si₃N₄, aunado a que en nuestro proceso de sinterización se utilizará alúmina como aditivo para ayudar en la formación de la fase líquida, por lo tanto se espera que impurezas de aluminio no sean perjudiciales en el procesamiento del material. Las demás impurezas encontradas son en cantidades pequeñísimas y se tiene como perspectiva que no presente un efecto trascendental en la microestructura del cerámico.

Tabla 6.1 Impurezas de los polvos α -Si₃N₄ (ppm).

Impureza	Cantidad	Impureza	Cantidad	Impureza	Cantidad
Aluminio	240.0	Hierro	9.0	Magnesio	1.5
Boro	15.0	Sodio	9.0	Potasio	1.3
Calcio	18.0	Litio	9.0	Itria	<0.5

Datos del proveedor: Thoshiba Ceramics Co, LTD., USA

El tamaño medio de partícula (D_{50}) para α -Si₃N₄ fué de 1.11 μ m, y la distribución de tamaño se muestra en el histograma de la Fig. 6.3, se observa una amplia distribución de tamaño de partícula que varía desde 0.4 hasta 2.2 μ m, lo cual resulta favorable para la compactación de nuestros polvos, ya que durante la consolidación del cerámico, las cavidades formadas por las partículas grandes son ocupadas por las partículas más finas.

6.1.1.2 Aditivos

Los aditivos son esenciales para promover la densificación en fase líquida del Si₃N₄ y a menudo se trata con óxidos. En el presente trabajo utilizaremos alúmina (Al₂O₃) e itria (Y₂O₃) como aditivos, debido a que el uso de estas mezclas (Al₂O₃/Y₂O₃) reduce la temperatura de solidus y baja la viscosidad en comparación con el uso de Y₂O₃ pura, resultando en mayor densificación del cerámico tal como lo reportó (Oliveira et al., 2005).

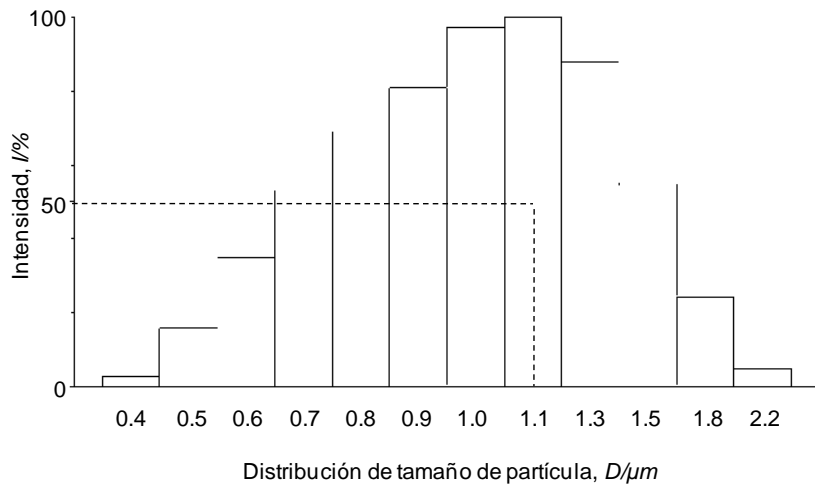


Figura 6.3 Distribución del tamaño de partícula de α -Si₃N₄.

La Fig. 6.4 muestra las micrografías de los polvos de Al₂O₃ e Y₂O₃ usados como aditivos. Es evidente, las diferencias morfológicas que existen entre los aditivos. Mientras los polvos de Al₂O₃ presentan características físicas similares a los polvos de α -Si₃N₄ con un tamaño de partícula de $\sim 1 \mu\text{m}$ (Fig. 6.4 (a)), los polvos de Y₂O₃ exhiben una morfología de forma irregular con una gran distribución en tamaño de partícula (Fig. 6.4 (b)).

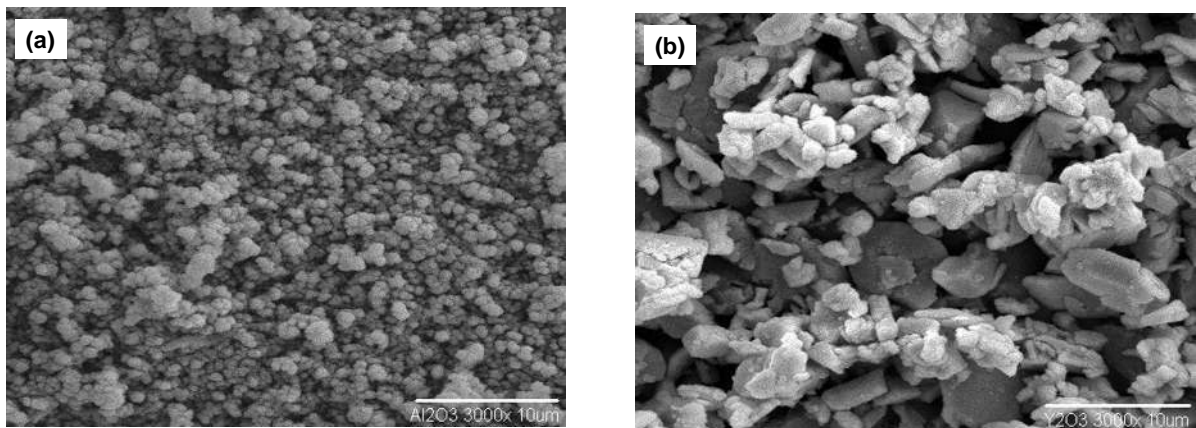


Figura 6.4 Morfología de los polvos usados como aditivos: (a) Al₂O₃ y (b) Y₂O₃.

Se utilizó la técnica de difracción de rayos X para corroborar la pureza de nuestros aditivos y confirmar que no existe la formación de picos característicos perteneciente a alguna otra fase que pudiera evidenciar la presencia de impurezas en nuestro material, (véase, Fig. 6.5). Ambos patrones de difracción corresponden a los picos característicos de los aditivos empleados y no muestran la formación de ninguna otra fase que pudiera tener algún efecto en la sinterización del cerámico.

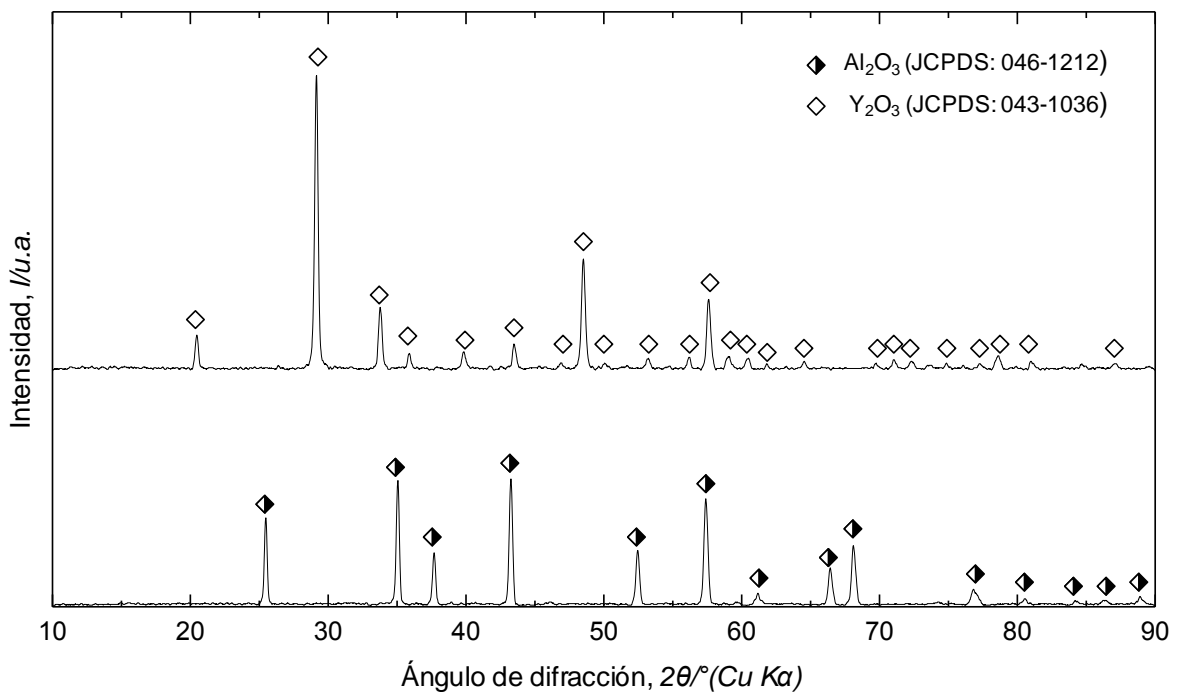


Figura 6.5 Patrón de difracción de rayos X de los polvos de Al_2O_3 e Y_2O_3 .

6.1.1.3 Mezclado de polvos ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Tener una distribución homogénea de los auxiliares de sinterización dentro de los polvos de Si_3N_4 durante la etapa de mezclado es un factor importante a tomar en cuenta antes de iniciar el proceso de sinterización. Por lo tanto, con el propósito de confirmar lo ocurrido en nuestro proceso de homogenización, un análisis cualitativo de los elementos constituyentes de la

mezcla de polvos fue realizado usando análisis por electrones retro-dispersados en MEB a la composición que contiene un total de 8% en peso de aditivo. Las imágenes son presentadas en la Fig. 6.6, a partir de los contrastes percibidos en las imágenes, se observa una distribución atómica homogénea de todos los elementos que interactuaron durante el proceso de mezclado. No obstante, en el caso de la distribución atómica perteneciente al itrio se observan regiones con mayor concentración del elemento, lo cual, puede inducirse que es debido a un mayor tamaño de partícula, característico de este aditivo (ver, Figs. 6.4 y 6.1). Los resultados obtenidos sobre la mezcla de polvos son un indicativo de que nuestra técnica empleada (*spray drying*) es efectiva en el proceso de mezclado. Además, cabe resaltar que generalmente en los proceso de sinterización de Si_3N_4 , la mezcla de los aditivos se realiza con el apoyo de molinos de bolas por tiempos prolongados (~ 24 h), por lo tanto realizar la etapa de mezclado por *spray drying* es otra alternativa viable a considerar en la manufactura de cerámicos de Si_3N_4 .

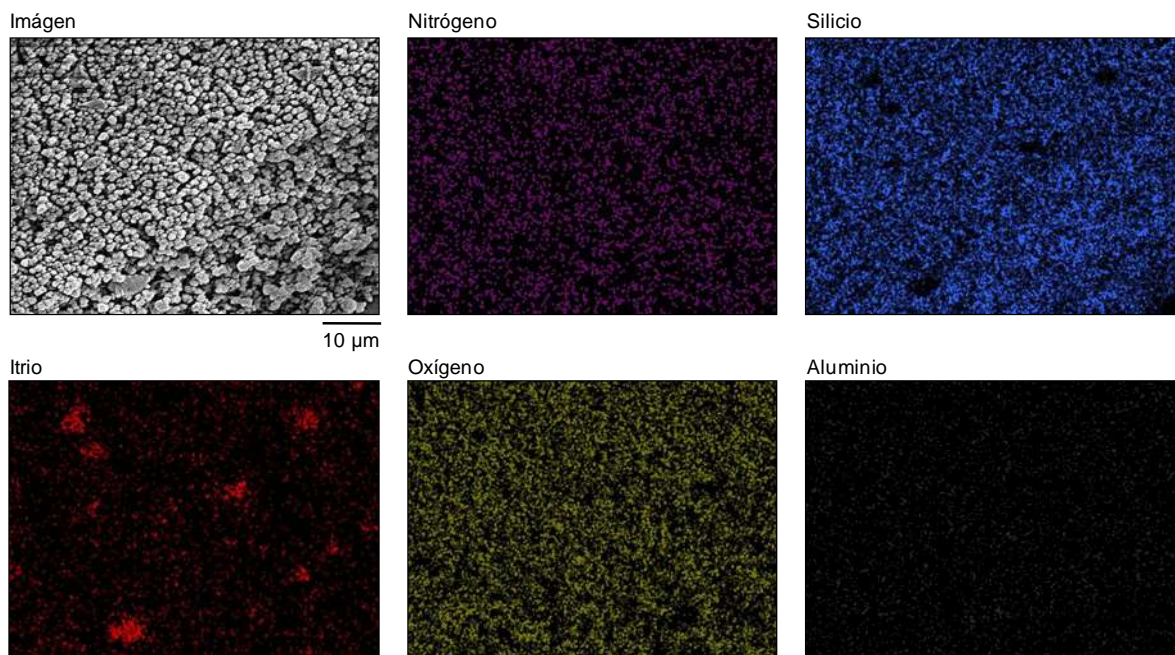


Figura 6.6 Distribución atómica de la composición de polvos Si_3N_4 -8 previamente mezclados.

6.1.2 Análisis termodinámico

Promover una alta densificación en cerámicos de Si_3N_4 no sólo requiere del uso de aditivos en el proceso de sinterización, sino además de temperaturas elevadas que promuevan la formación de un líquido eutéctico. Sin embargo, el uso de temperaturas elevadas expone al cerámico a una eventual descomposición. (Summey, 2002) enfatizó sobre el control térmico que se debe tener durante proceso de sinterización de Si_3N_4 , debido al hecho de que este material no funde y en su lugar se disocia (Si-N) a temperaturas elevadas ($\sim 1880\text{-}1900^\circ\text{C}$), conforme a la reacción 6.1.



Por otra parte, un criterio de equilibrio termodinámico para la predicción de la formación de una fase involucra determinar la energía libre de Gibbs (ΔG) de las sustancias implicadas en su formación.

6.1.2.1 Cálculo termodinámico usando FactSage 6.3

El uso de una herramienta computacional para el análisis termodinámico, tal como FactSage 6.3, nos provee una visión más clara del comportamiento termodinámico del Si_3N_4 con el incremento de temperatura durante el proceso de sinterización.

Conforme a la reacción 6.1, y una presión de vacío de 0.5 Pa (condición de sinterización empleada en el presente trabajo) se determinó la energía libre de Gibbs en un rango amplio de temperaturas (100-1500°C), registrándose un cambio de ΔG a 1090°C:

$$\Delta G_{(1090^\circ\text{C})} = +3289 \text{ KJ}$$

$$\Delta G_{(1100^\circ\text{C})} = - 1988 \text{ KJ}$$

A partir de los cálculos de ΔG observados para la reacción 6.1, se puede concluir que es termodinámicamente factible que la descomposición del Si_3N_4 ocurra a la temperatura utilizada en nuestro proceso de sinterización (1500°C). La Fig. 6.7 es una representación

gráfica del comportamiento que exhibe el cerámico con el incremento de temperatura basándose en el porcentaje en peso graficado como una función de la temperatura de reacción del Si_3N_4 en una atmósfera de vacío de 0.5 Pa. Si bien, inicialmente se observa una gran estabilidad del Si_3N_4 a temperaturas $\leq 1100^\circ\text{C}$, una súbita descomposición del cerámico ocurre a temperaturas por encima de los $\sim 1120^\circ\text{C}$ formando $\text{Si}_{(s)}$ y $\text{N}_{(g)}$.

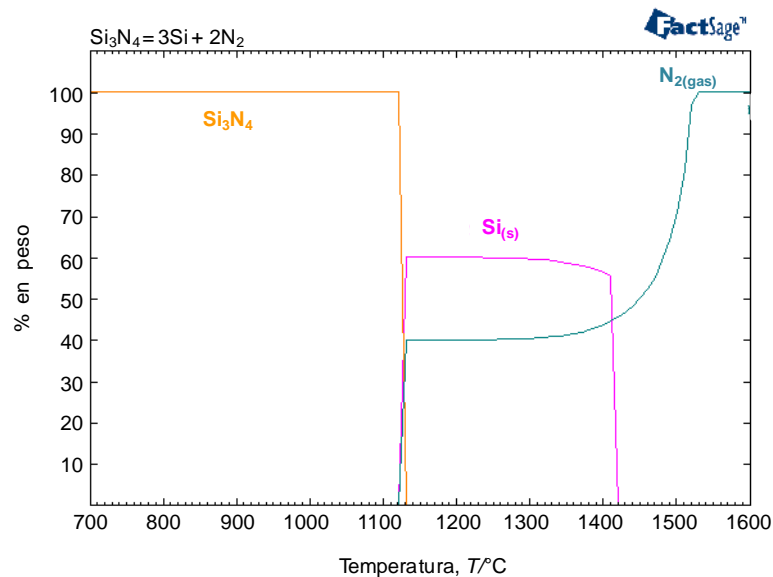


Figura 6.7 Representación gráfica de la descomposición del Si_3N_4 con el incremento de temperatura. (Obtenida, a partir del FactSage 6.3).

Las observaciones gráficas en la Fig. 6.7 muestran que ambos productos de reacción son importantes a considerar en nuestro proceso, debido a que un mayor incremento de temperatura conlleva eventualmente a la fusión de Si ($\sim 1410^\circ\text{C}$) y a un considerable incremento en la formación de $\text{N}_{2(g)}$, lo cual afecta de forma significativa el nivel de densificación alcanzado por el compacto cerámico. Este caso en particular, se ajusta en buena medida a las condiciones de sinterización que establecimos en nuestro trabajo para las muestras de la serie $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-0}$, donde no se utilizó aditivos.

No obstante, que una atmósfera de vacío contribuye a reducir la cantidad de oxígeno durante el proceso de sinterización, es interesante estudiar la factibilidad de formación de sílice (SiO_2) a temperaturas elevadas para las condiciones de vacío (0.5 Pa) empleadas en nuestro proceso debido a que la formación de SiO_2 se considera fundamental para lograr la reacción eutéctica con los polvos de $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (usados como aditivos en este trabajo), es decir la formación del líquido que favorezca una mayor densificación del Si_3N_4 . Para tal efecto, partimos de lo reportado por (Kolitsch et al., 1999) quienes determinaron la temperatura eutéctica ($\sim 1371 \pm 5^\circ\text{C}$) para el sistema ternario $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (véase, Fig. 6.8).

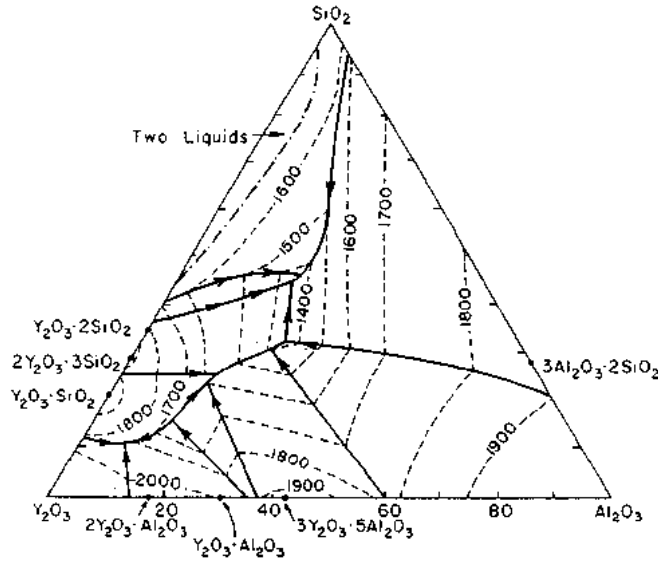
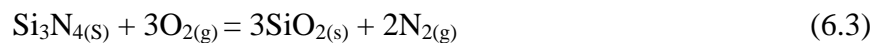


Figura 6.8 Diagrama ternario para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Basado en la temperatura de formación del líquido se determinó la energía libre de Gibbs en el intervalo de temperatura en que se presenta el eutéctico para la estequiometría responsable de la obtención de SiO_2 , acorde con la reacción 6.3:



Obteniendo:

$$\Delta G_{(1300^{\circ}\text{C})} = -1523.8 \text{ KJ}$$

$$\Delta G_{(1500^{\circ}\text{C})} = -1464.7 \text{ KJ}$$

Los resultados muestran que es termodinámicamente posible la formación de SiO_2 a la temperatura eutéctica. La Fig. 6.9 es una representación gráfica de la formación de SiO_2 , basado en el porcentaje en peso como una función de la temperatura. Es evidente, la formación de SiO_2 durante toda la etapa de procesamiento del Si_3N_4 .

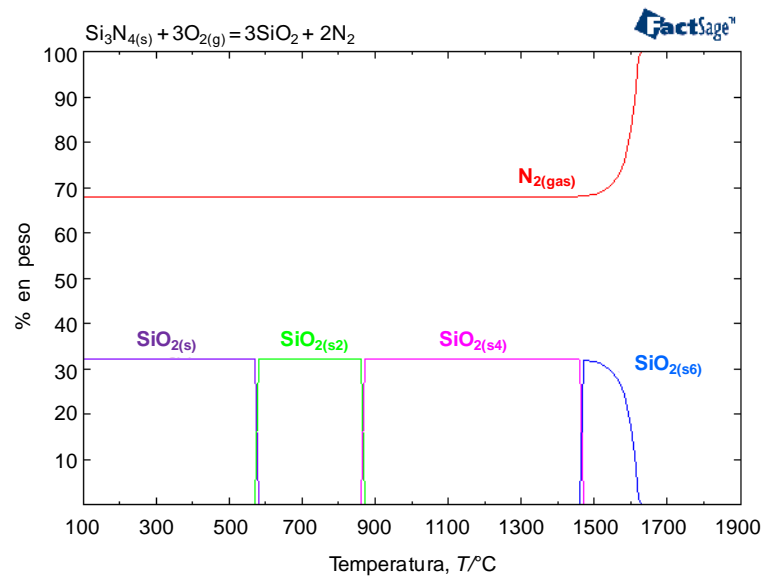


Figura 6.9 Representación gráfica de la formación de SiO_2 en función de la temperatura y en presencia de Si_3N_4 y oxígeno (Obtenida, a partir del FactSage 6.3).

Los resultados obtenidos revelan que termodinámicamente es factible la formación de SiO_2 a temperaturas elevadas, indicando en lo que se refiere a la temperatura de sinterización usada en el presente trabajo (1500°C), es posible la formación de líquido para el sistema ternario $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

6.1.3 Caracterización de los compactos sinterizados

La Fig. 6.10 muestra la densidad relativa de los cerámicos $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ tratados por SPS a 1500°C , graficados como una función del tiempo de calentamiento usando la cantidad de aditivos descrita en la Tabla 5.2. La máxima densidad relativa alcanzada en todos los casos estudiados fué encontrada en las muestras $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-8}$ con 99.4 y 99.8% para tiempos de calentamiento de 3 y 20 min, respectivamente. En todos los casos estudiados, la densidad relativa desarrollada aumenta con el incremento en la cantidad de aditivo. Esto confirma que si los aditivos no fueran usados dentro de la matriz de polvos $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, caso $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-0}$ no habrá más densificación, ni transformación de fase (Fig. 6.13). Puede notarse que a tiempos de calentamientos prolongados a lo largo del proceso de sinterización y una vez que la matriz de nitruro de silicio se encuentra a 1500°C , los cuerpos más densos son obtenidos a expensas de una cantidad dada de aditivos que se suministran en la matriz. Así, 3 y 10 min de tiempo son necesarios para alcanzar la mayor densificación de las muestras $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-8}$ y $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4}$, respectivamente. Similares comportamiento fue observado por (Wan et al, 2005) quienes fabricaron nano-cerámicos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$, registrando por computadora las contracciones y velocidades de encogimiento del material a medida que ocurría el proceso de densificación por SPS. Concluyeron que con un nivel alto de aditivo (8% en peso de Y_2O_3), la densificación era completada en muy corto tiempo cuando el pico de velocidad de encogimiento era alcanzado, mientras que con un nivel bajo de aditivo (1% en peso de Y_2O_3) la sinterización en fase líquida por sí sola no era suficiente para que el material alcanzara la máxima densidad relativa.

De la literatura es conocido que una fase vítrea habitualmente se forma en los cerámicos de nitruro de silicio cuando estos son sinterizados a temperaturas elevadas tal como lo reportó (Ceja-Cárdenas, et al., 2012b). La fase vítrea está formada de una sílice (SiO_2) proveniente de la capa superficial de la partículas de Si_3N_4 , la cual a su vez, se derivada de la disociación del Si_3N_4 (Si-N) y es un resultado de la reacción que se produce con los aditivos de sinterización ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$). La capa superficial de sílice moja los granos de nitruro promoviendo la sinterización de modo que la fase líquida encuentra su equilibrio en los límites de grano. Analizando la Fig. 6.10, es evidente que al tener una mayor cantidad de

aditivos es mayor el nivel de densificación desarrollado en estas muestras. Ciertamente, el uso de mayores cantidades de aditivo puede incrementar el costo de sinterización de productos base Si_3N_4 a escala industrial, aparte de ser perjudicial en las propiedades mecánicas debido a un exceso de fase vítrea formada tal como lo reportó (Bocanegra-Bernal & Matovic., 2010). Sin embargo, reduciendo un poco la cantidad de aditivos y ampliando el tiempo de mojado, caso Si_3N_4 -4, no se resuelve el problema económico ya que más energía es requerida.

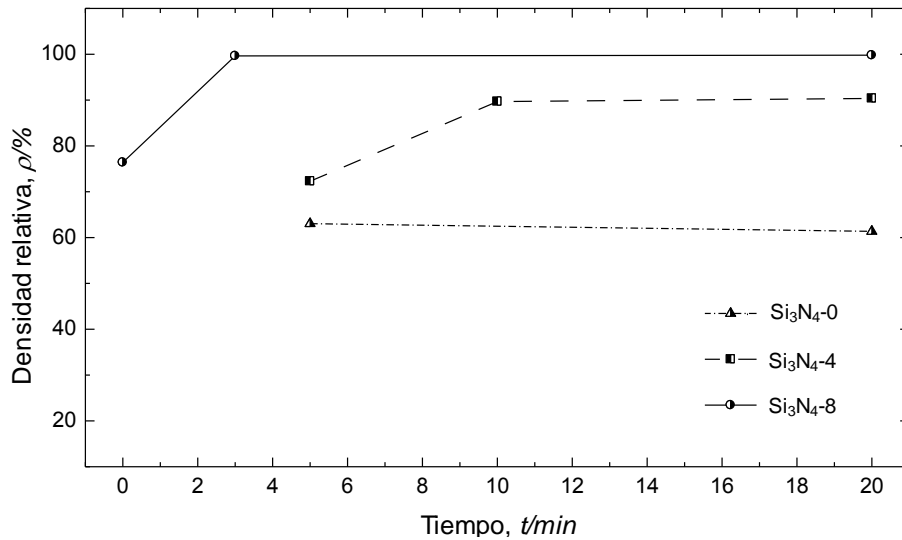


Figura 6.10. Densidad relativa como una función del tiempo de encogimiento de cerámicos de Si_3N_4 sinterizados por SPS a 1500°C (ver, Tabla 5.2).

En la Fig. 6.11 se presentan tres muestras con 10 mm de diámetro de los especímenes de la serie Si_3N_4 -4 sinterizados a 1500°C por diferentes tiempos. La diferencia de niveles observado entre los compactos cerámicos podría representar una ilustración sistemática de la cinética de presión para cerámicos de Si_3N_4 aplicando el modelo de sinterización en fase líquida tal como lo reportó (Randall, 1996), es decir, inicialmente durante el calentamiento existe una etapa de sinterización en estado sólido, donde la contracción en el compacto cerámico es mínima y no ocurre transformación de fase (ver, Fig. 6.11(a) y 6.14(a)), en

nuestro caso, la difusión en estado sólido aparentemente tiene una cinética muy lenta y no permite una considerable contracción del material. Posteriormente, el re-ordenamiento de las partículas donde la formación del líquido está presente, aunado a la presión aplicada que fortalecen la acción capilar y rápidamente se observa un incremento notable en la densificación del material (Fig. 6.11 (b)), seguido por un proceso de solución-precipitación donde la velocidad de densificación se vuelve más lenta y una mayor transformación de fase ocurre (ver, Fig. 6.10(c) y 6.13 (c)).

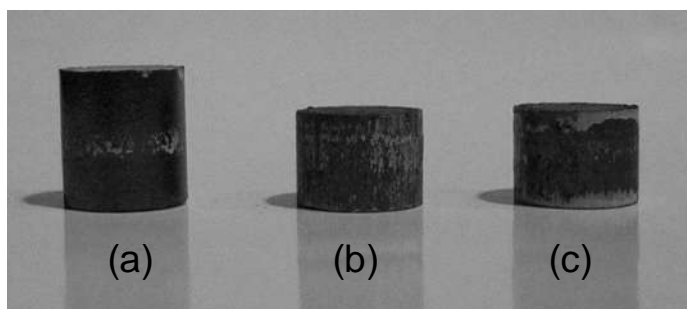


Figura 6.11. Muestras de cerámicos de Si_3N_4 sinterizados por SPS a 1500°C por (a) 5, (b) 10 y (c) 20 min (Todas las muestras fueron originalmente preparadas usando 1.5 g de polvos). Después de 10 min de sinterización, no es evidente el encogimiento.

Las observaciones experimentales en la Fig. 6.11, no manifiestan una mayor contracción de sinterización en las muestras después de 10 min a 1500°C , revelando que densificaciones muy rápidas ocurren inicialmente dentro de los primeros minutos (10 min, en este caso), es decir, el punto donde el sistema alcanza un estado de porosidad cerrada y el proceso de descarga de corriente puede hacer una mayor contribución en la densificación del material. A partir de esta etapa en adelante, un período de densificación más lento aunado a que la máxima densificación alcanzada es $\sim 90\%$ del valor teórico permiten especular que la difusión en los límites de grano es la velocidad que determina la última etapa del proceso, cuando el contenido de itria y alúmina agregada es del 4% en peso. Estos resultados parecen revelar que dado la naturaleza de los polvos de Si_3N_4 usados en este trabajo tal como:

tamaño de partícula, morfología y pureza, además de las condiciones de procesamiento de los polvos, una mayor cantidad de aditivo se requiere si se desea alcanzar la completa densificación del compacto, es decir, lograr la etapa de coalescencia. Estas observaciones coinciden en buena medida con lo observado por (Nygren & Shen, 2003) quienes fabricaron cerámicos de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ usando la técnica de SPS a 1500°C y 1800°C . Ellos reportaron compactos completamente densificados para ambas temperaturas, observando un progreso repentino en la transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$ y crecimiento de grano en un intervalo de tiempo mínimo (1.5 min), concluyendo que la transformación de fase y la velocidad de crecimiento de grano dependen en gran medida de la velocidad de calentamiento aplicada, así como, de la cantidad y composición de aditivo. A partir de estos experimentos no se puede explicar el efecto aislado de itria ó alúmina para promover la densificación de Si_3N_4 .

En la Fig. 6.12 se observa la morfología de los polvos y la superficie fracturada de muestras de Si_3N_4 sin usar aditivos. La Fig. 6.12(a) corresponde a los polvos puros de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, tal como se recibieron. La Fig. 6.12(b) muestra similares polvos después de realizada la sinterización a 1500°C por 20 min, caso $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-0}$. Una comparación relacionada con estas dos imágenes por MEB revela que no existen diferencias reológicas entre las partículas. Análisis por difracción de rayos X (DRX) confirman la presencia exclusiva de la fase α (ver, Fig. 6.13). Las Figs. 6.13 y 6.14 muestran los patrones de DRX de las muestras de la serie $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-0}$ y $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4}$, respectivamente. La Fig. 6.13, revela que la transformación de fase no ha ocurrido sobre el polvo precursor a pesar de que el tiempo de sinterización duró 20 min. Esto último, es particularmente verdad para el caso de una matriz $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ sin contener aditivos. El nitruro de silicio es un compuesto básicamente covalente y su difusión es también baja para ser completamente consolidado. Por lo tanto, aditivos de sinterización como óxidos ó nitruros son necesarios para fabricar cerámicos de nitruro de silicio de alta densidad por sinterización en fase líquida tal como lo observó (Chen et al, 2008).

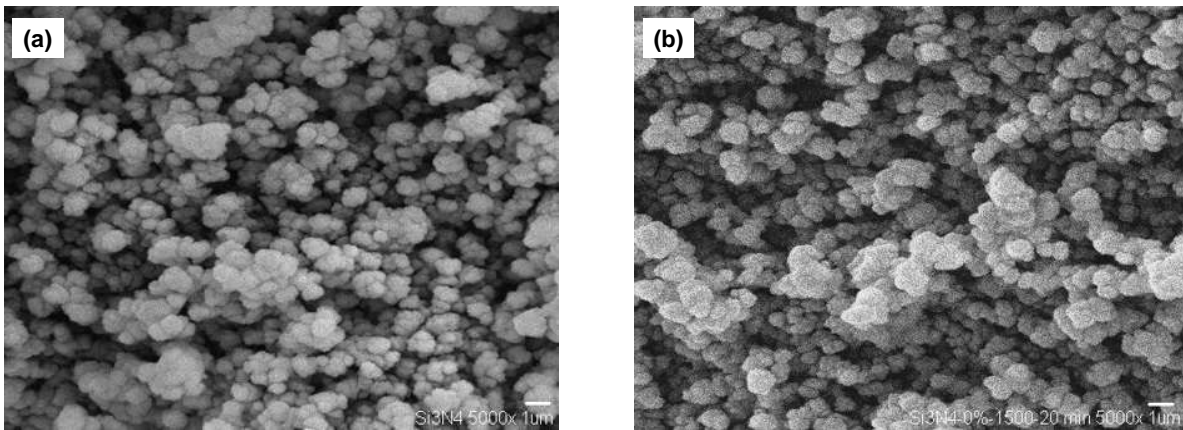


Figura 6.12. Morfología de los polvos y superficie fracturada de Si_3N_4 sin aditivos. (a) Polvos de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ puros tal como se recibieron y, (b) mismos polvos después de ser sometidos al proceso de sinterización por SPS a $1500^\circ\text{C}/20$ min (Los polvos remanentes después de la sinterización prácticamente no reaccionaron, densidad relativa $\sim 60\%$).

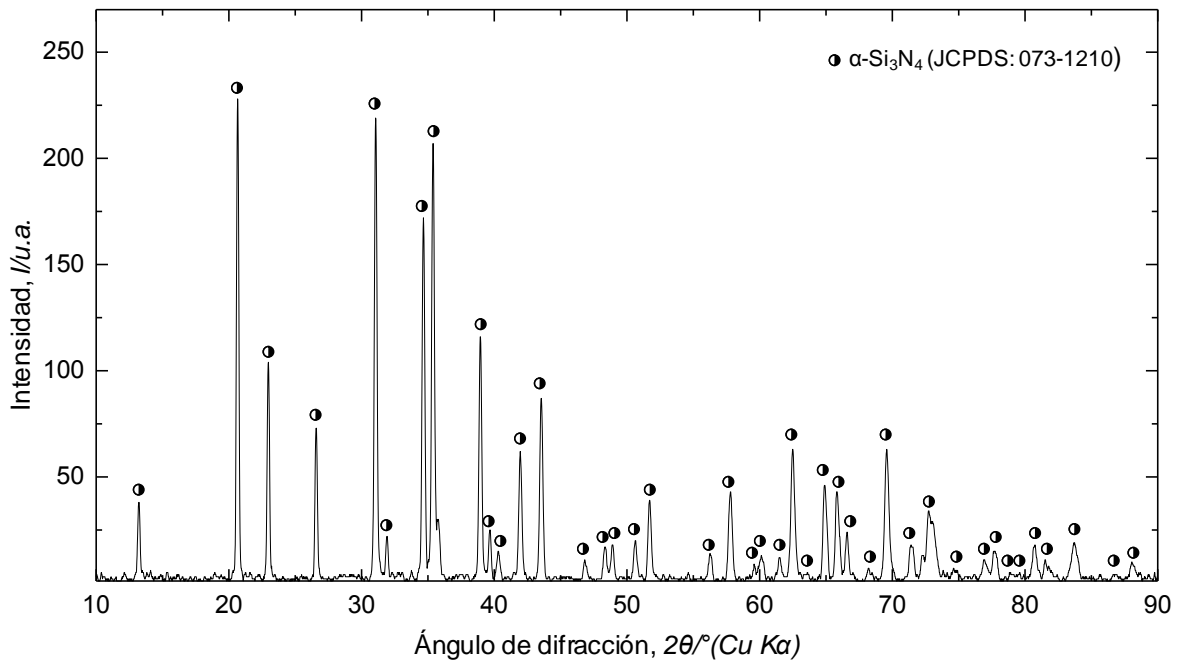


Figura 6.13. Patrón de DRX de la muestra $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-0}$ sinterizada a 1500°C por 20 min.

La Fig. 6.14 correspondiente a las muestras conteniendo 4% en peso del total de aditivos

($Y_2O_3-Al_2O_3$) y que fueron sinterizadas a $1500^\circ C$ por diferentes tiempos, es decir 5, 10 y 20 min. Aunque, a los 5 min la muestra no puede alcanzar la transformación de fase, el nivel de densificación obtenida fue mejor que el de la muestra sinterizada a similar tiempo de calentamiento, Si_3N_4-0 (Fig. 6.10). Este hecho posterior es debido a la formación de la fase líquida que reduce la activación de energía y promueve la densificación tal como lo reportó (Chimal-Valencia, 2006). La presencia de la fase β en Si_3N_4 se vuelve evidente por DRX a tiempos de calentamiento por encima de los 10 min. No obstante, que a otros tiempos de mojado (20 min), el pico característico principal de la fase cúbica $\gamma-Si_3N_4$ aparece ($2\theta = 38.377$) y la transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$ sigue en marcha, considerable cantidad de la fase α todavía permanece en la microestructura del cerámico.

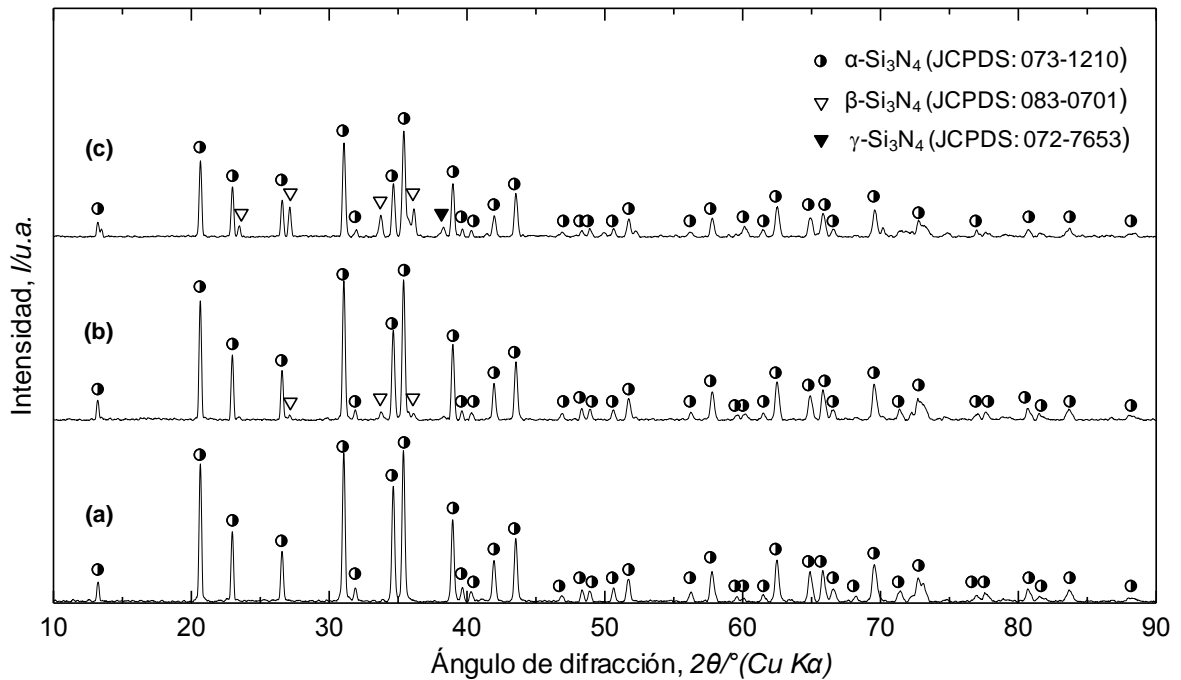


Figura 6.14. Patrón de DRX de muestras Si_3N_4-4 sinterizadas a $1500^\circ C$ por (a) 5, (b) 10 y (c) 20 min

(Gui-hua, et al., 2009) fabricaron y evaluaron mecánicamente cerámicos de Si_3N_4

conteniendo ambas fases (α/β), reportando que el compuesto de α/β - Si_3N_4 con una microestructura alargada y fina de granos β - Si_3N_4 incrustados en una matriz dura de α - Si_3N_4 puede ser un material prometedor con una buena combinación de dureza y resistencia a la fractura.

La Fig. 6.15 muestra los patrones de DRX de los especímenes de la serie Si_3N_4 -8. Todas estas muestras conteniendo 8% en peso del total de aditivos, fueron sinterizados a 1500°C por diferentes tiempos, es decir 0, 3 y 20 min. La muestra de 0 min es tomada como referencia y básicamente presenta la fase α correspondiente con el material de inicio, la muestra de 3 min desencadena una significativa transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$ con una consecuente mejoramiento en la densificación (Fig. 6.10). Estos resultados sugieren que los aditivos utilizados han proporcionado suficiente energía en la superficie de las partículas cerámicas de Si_3N_4 como para reaccionar formando una fase vítrea que puede a su vez disolver la fase α , tal como lo reportó (Roebben et al., 2002).

Observando el patrón de DRX de los 3 min de permanencia en el tiempo de sinterización, específicamente cuando 2θ varía de 40 a 90° , donde no son observados picos de difracción intensos. Puesto que no fué posible analizar la composición química de esta fase líquida, se supone que en esta etapa del proceso de sinterización una mayor cantidad de fase vítrea se puede formar (que no puede ser constatada en el patrón de DRX), mientras que mayor fase α es consumida para formar granos de β - Si_3N_4 más grandes y hexagonales. Un incremento en el tiempo de mojado (20 min) vuelve más evidente la presencia de la fase cúbica del Si_3N_4 con una mayor transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$. (Yunoshev et al., 2006) usando una técnica de síntesis por impacto (método caracterizado por el uso de explosivos) y alcanzando presiones de hasta 53 GPa, obtuvieron la fase cúbica de Si_3N_4 . Observaron por DRX que el nuevo material obtenido despliega tres grandes picos con máximos en $2\theta = 32.2, 38.2$ y 46.5° . Concluyeron, que las líneas más intensas del patrón de DRX de la fase cúbica se encuentran dentro del intervalo de $2\theta = 20$ - 50° . Estas observaciones concuerdan en buena medida con lo observado en nuestros análisis de DRX.

Sí bien, (Yunoshev et al., 2006) estimaron que más del 95% de las fases cristalinas en los

cerámicos obtenidos corresponden a γ - Si_3N_4 y el resto a β - Si_3N_4 , en nuestro caso, es evidente que la principal fase obtenida es β - Si_3N_4 , pero la presión usada durante el proceso de sinterización es significativamente menor, 38 MPa.

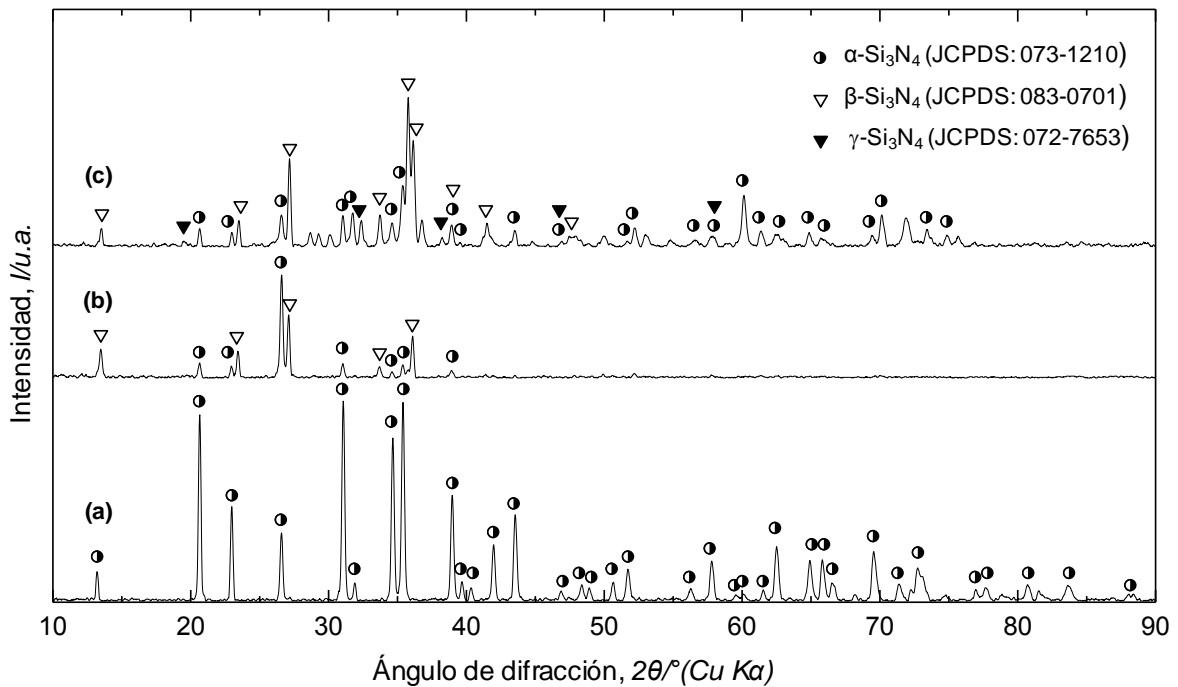


Figura 6.15. Patrón de DRX de muestras Si_3N_4 -8 sinterizadas a 1500°C por (a) 0, (b) 3 y (c) 20 min.

Muestras de la serie Si_3N_4 -8, conteniendo 8% en peso del total de aditivos sinterizados a 1500°C por 3 min fueron fracturadas y analizadas por MEB. La Fig. 6.16(a) muestra una vista representativa de estos cuerpos sinterizados revelando la forma típica alargada de cristales hexagonales, β - Si_3N_4 . Los cristales β - Si_3N_4 no tienen una orientación perfecta, pero en tamaño y longitud son semejantes a granos en forma de fibras delgadas creciendo, creando las llamadas microestructuras entrelazadas. Esta distribución aleatoria eventualmente podría mejorar la densidad aparente y las propiedades mecánicas. Las microestructuras interconectadas han sido obtenidas en este trabajo usando velocidades de calentamiento super-rápido, sin algún sembrado previo de semillas β - Si_3N_4 en la materia

prima. La Fig. 6.16(b) es una vista en primer plano de dichas zonas fracturadas. En el centro de esta imagen se observa un cristal de β - Si_3N_4 más grande y grueso.

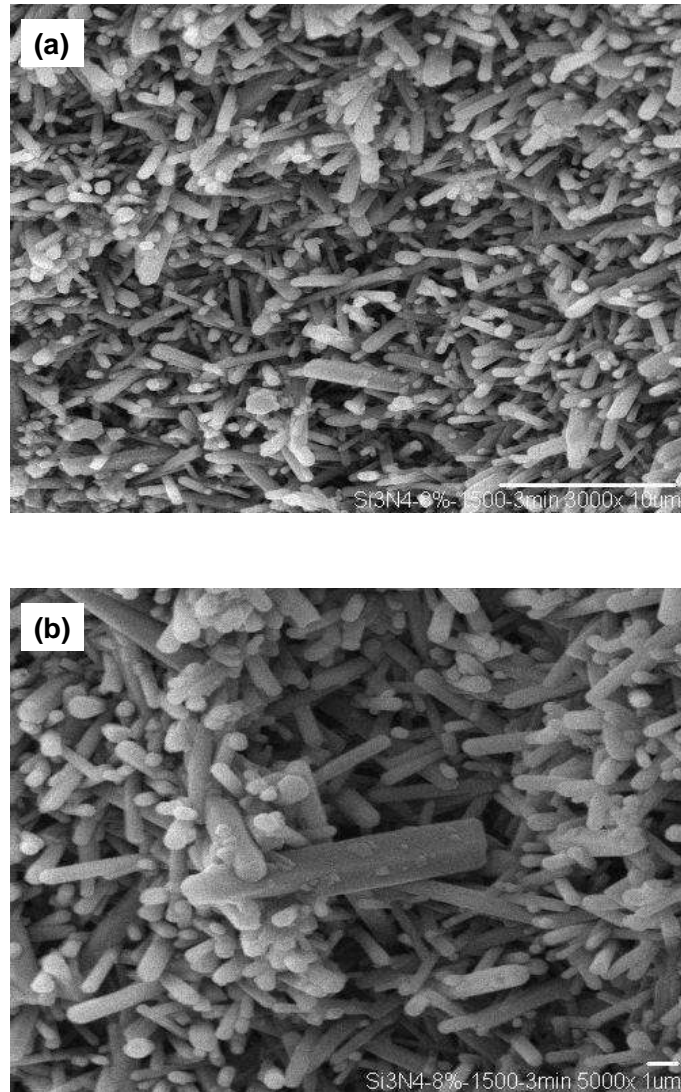


Figura 6.16. Superficie fracturada de la muestra Si_3N_4 -8 sinterizada a 1500°C por 3 min. (a) Microestructura de α/β - Si_3N_4 orientada isotrópicamente; (b) Similar microestructura, pero exhibiendo un cristal prismático β - Si_3N_4 con un crecimiento exagerado (ver, centro de la imagen).

En algunas otras zonas de esta muestra de la serie Si_3N_4 -8 se describe la formación de

barras/fibras más grandes como se puede observar en las Figs. 6.18 y 6.19(c-d). Posiblemente, el crecimiento favorable de cristales β en ciertas zonas se propicie debido a un mayor tiempo de mojado en el curso del proceso de sinterización en ciertas zonas y/o si hay una mayor concentración de energía en la microestructura del material cerámico que mejore la difusión, aunado al espacio libre y sin obstáculos que permita que cristales β - Si_3N_4 se desarrollen a expensas de su contraparte α . (Bressiani et al., 1999) plantearon modelos experimentales que pudieran conducir a determinar los factores que influyen directamente en el crecimiento anormal ó exagerado de cristales β - Si_3N_4 . Concluyeron, que el crecimiento exagerado en ciertas zonas puede ser debido a dos factores: la distribución no homogénea de la fase secundaria formada en las primeras etapas del proceso de sinterización ó la presencia de partículas β - Si_3N_4 increíblemente grandes con exagerada relación de aspecto en la materia prima. Más recientemente, (Freedman, 2008) realizó pruebas de flexión a 927°C y analizó microestructuralmente la fractura en cerámicos de Si_3N_4 de cinco proveedores distintos. Concluyó que los materiales normalmente tenían su origen de falla en granos β - Si_3N_4 que mostraban un crecimiento exagerado con respecto a los granos circundantes.

La Figs. 6.17(a-c) pertenecen a superficies fracturadas de las muestras Si_3N_4 -8 sinterizadas a 1500°C por 3 y 20 min. La micrografía de la Fig. 6.17(a) muestra un cristal claramente delimitado por cuatro caras con la parte superior cónica. Las Figs. 6.17(b) y (c) presentan cristales con geometría similar al mostrado en la Fig. 6.17(a), pero en menor tamaño (~ 1 - $2 \mu\text{m}$), ambos rodeados por una matriz α/β - Si_3N_4 . Es evidente que los cuerpos sinterizados presentan en su microestructura pequeños cristales caracterizados por tener morfología específica distinta que no corresponde a ninguna de las fases hexagonales α - y β - Si_3N_4 . Por otra parte, una evaluación de la nano-dureza para el compacto Si_3N_4 -8 sinterizado a 1500°C por 20 min (correspondiente al espécimen mostrado en las Figs. 6.17(b) y (c)) exhibe un valor de $28.77^{+0.62}_{-0.48}$ GPa, esta dureza excede en gran medida, los valores reportados para la fase α - y β - Si_3N_4 (véase, Tabla 2.1). (Gui-hua et al., 2009) fabricaron por SPS compuestos α/β - Si_3N_4 completamente densos usando MgSiN_2 como aditivo, observaron que el compuesto más duro con una relación en porcentaje de fase α/β (21/79) tenía una dureza máxima de 21.4 GPa y disminuyó con la transformación de $\alpha \rightarrow \beta$ obteniendo una dureza de

16.9 GPa para la muestra que contenía 100% la fase β .

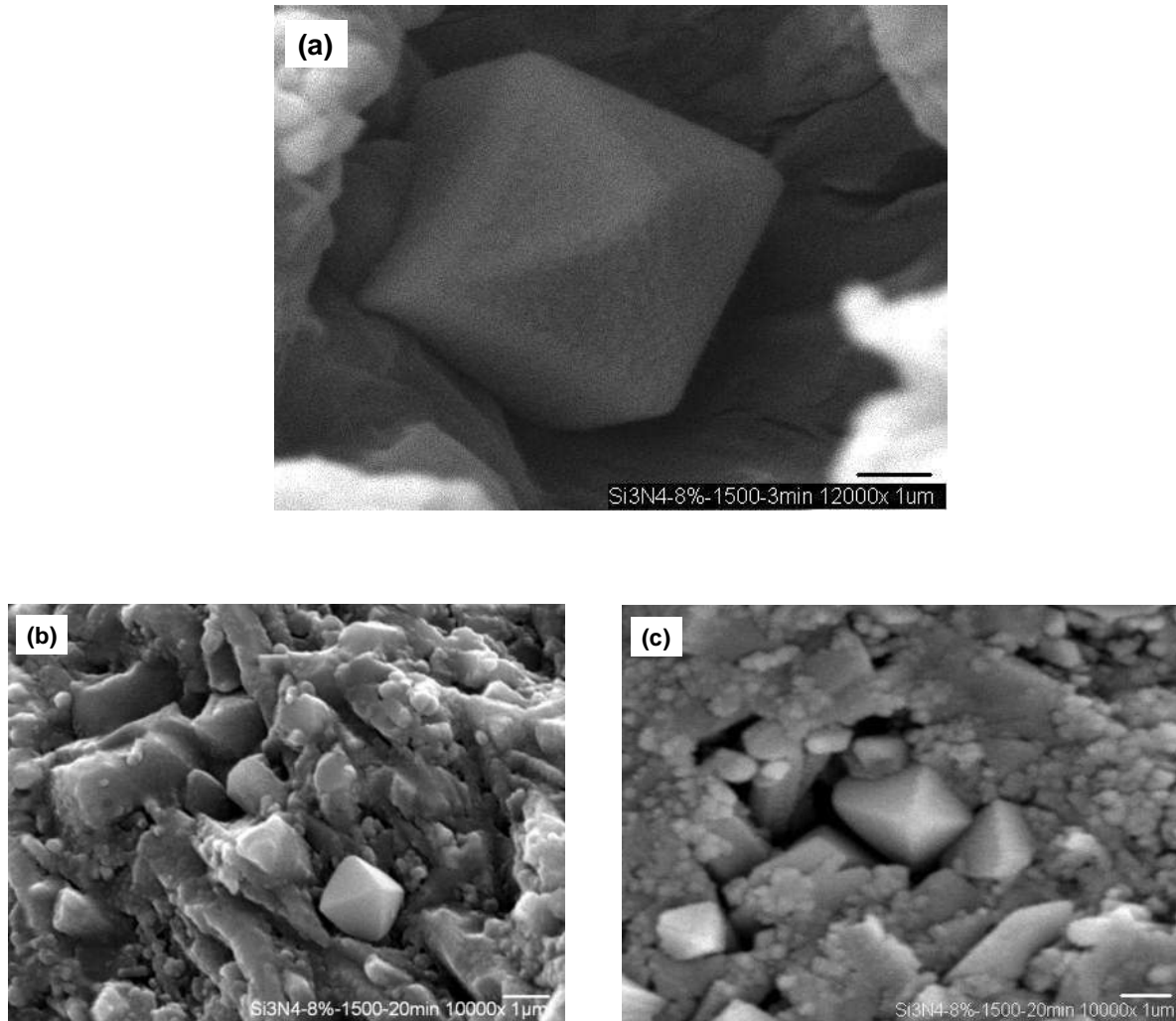


Figura 6.17. Superficie fracturada de la muestra Si_3N_4 -8 sinterizada a 1500°C por 3 min.

(a) Morfología cubica/piramidal de cristales de Si_3N_4 en su camino de adoptar la forma hexagonal, (b) similar cristal.

La evidente presencia de la fase γ - Si_3N_4 en nuestros cerámicos, aunado con la nano-dureza exhibida por el compacto Si_3N_4 -8 sinterizado a 1500°C por 20 min y las micrografías que revelan la formación de cristales que no corresponde a ninguna de las fases hexagonales del

Si_3N_4 (α y β) sugieren que las imágenes de las superficies fracturadas de las muestras Si_3N_4 -8 exhibiendo pequeños cristales de cuatro lados, corresponden a la fase cúbica del Si_3N_4 , detectada previamente en los análisis por DRX (ver, Figs. 6.14(c) y 6.15(c)).

La literatura relaciona la formación de la fase cúbica de Si_3N_4 con experimentos de compactación a presiones elevadas y temperaturas altas, (HP/HT). Sin embargo, las particularidades que presentan todas estas técnicas de síntesis son condiciones de presión/temperatura por intervalos de tiempo relativamente cortos comparado con las técnicas convencionales, además de enfriamientos súper-rápidos. (Kroke & Schwarz, 2004) reportan la obtención de γ - Si_3N_4 usando la técnica de síntesis por impacto alcanzando presiones pico de 12-115 GPa y temperaturas de hasta 2727°C por periodos de 1 μs . (Tanaka et al., 2002) obtuvieron la fase γ - Si_3N_4 a 18 GPa y 1800°C usando un aparato-multi-prismático, a una presión constante, donde se suministró una gran intensidad de corriente para calentar la muestra y después de 20 min se desactivó repentinamente la corriente por desconexión de la fuente de poder, provocando un enfriamiento súbito en el material. En nuestro caso, se uso la técnica de sinterización por pulsos eléctricos, (SPS) considerada como un mecanismo de sinterización por descarga eléctrica que involucra la aceleración de la densificación por la formación de un campo eléctrico, lo cual sigue siendo una discusión de intenso debate y cuyas evidencias experimentales involucran la producción de compactos densos en periodos de procesamiento relativamente cortos, alcanzado velocidades de calentamiento muy rápidas y enfriamientos súbitos, estas características de tratamiento térmico/enfriamiento se asemejan en cierta medida a los procesos HP/HT. Por lo tanto, no es irracional que se obtenga la presencia de γ - Si_3N_4 a bajas presiones y que las velocidades de calentamiento/enfriamiento sean sugeridas como el factor más influyente en la observación del γ - Si_3N_4 para nuestras condiciones de procesamiento. (Shen & Nygren, 2001) consolidaron cerámicos basados en Si_3N_4 por SPS a 1700°C, registraron velocidades repentinas de enfriamiento de 350°C/min en el intervalo de temperatura de 1700°C a 1100°C.

La Fig. 6.18 muestra otra vista de los cristales hexagonales β - Si_3N_4 presentados en la Fig.

6.16(b). Nótese la etapa del escalón/borde plano desarrollado sobre la cara superior del cristal más grande. Posiblemente, la materia prima necesaria para construir tal escalón sea suministrada por la fase α a través del concepto de formación de bordes por etapas basado en absorción de iones. (Kitayama et al., 2006) reportaron que cristales finos de la fase α disuelven en el líquido para que esté sea super-saturado y recristalice por medio de la absorción de átomos en la superficie de los pre-existentes cristales finos de β - Si_3N_4 creando unidades de crecimiento, las cuales finalmente formaran un plano basal áspero y un plano prismático liso. Más recientemente, similar fenómeno fué también observado por (Borovikov & Zangwill, 2009) durante el crecimiento epitaxial del grafeno sobre una lámina de SiC tratada térmicamente a 1600°C en un horno de inducción de baja presión. Ellos atribuyen dicho comportamiento a una descomposición gradual del cerámico a temperaturas por encima de los 1200°C , donde los átomos que se desprenden migran rápidamente sobre una plataforma adyacente y vuelven a formar nuevas etapas en otros sitios vecinos.

También se puede observar a la derecha del cristal más grande que se muestra en esta Fig. 6.18 un cristal más pequeño (también hexagonal) considerado en completo crecimiento. Bajo el cristal más grande en la misma Fig. 6.18 hay un cristal de 5 caras, el cual se especularía se quedó en camino de volverse hexagonal (ver Fig. 6.17(a-c)). Todos estos cristales son integrados dentro de la matriz activa de α - Si_3N_4 .

El trabajo preliminar se centro en analizar la evolución morfológica de los polvos α - Si_3N_4 a lo largo del tratamiento por SPS. Se ha revelado que los polvos precursores conteniendo aglomerados débiles (Fig. 6.12) sufren transformaciones cristalinas y geométricas. La forma intermedia revelada por los cristales Si_3N_4 antes de adoptar la forma hexagonal como se muestra a través de las Figs. 6.17(a-c) y 6.18 corresponden a una forma cúbica y cúbica deformada (observar la partícula que se encuentran en la parte inmediata, debajo del cristal hexagonal en la Fig. 6.18), respectivamente. Dejando ver cuatro y cinco pliegues de caras coordinados. Cristales hexagonales una vez formados siguen creciendo como se ve en el lado derecho de la Fig. 6.18, hasta alcanzar el tamaño del cristal más grande mostrado en la misma figura (véase, también Figs. 6.19(c-d)).

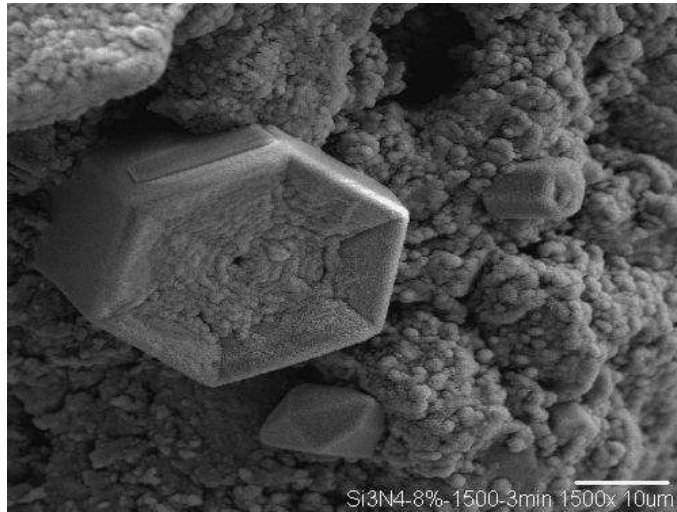
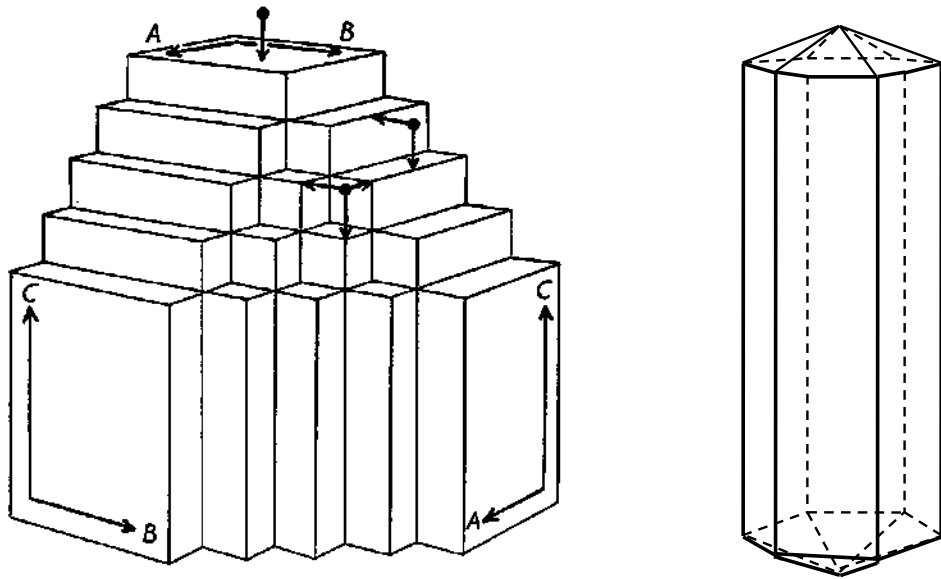


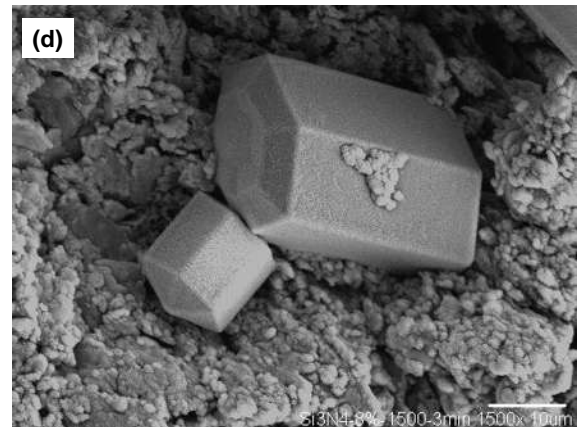
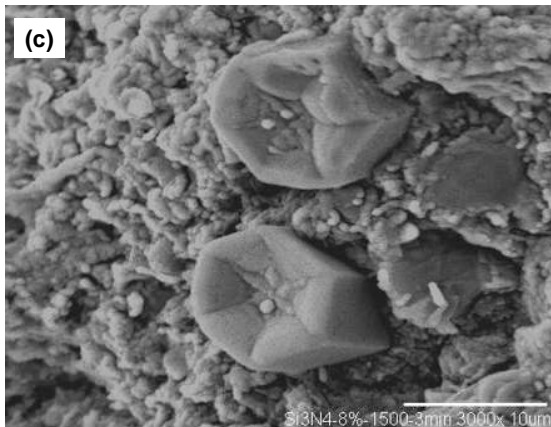
Figura 6.18. Superficie fracturada de la muestra $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-8}$ sinterizada a 1500°C por 3 min. Cristales prismáticos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ eventualmente creciendo. (Observé el plano liso desarrollándose sobre la parte externa del plano prismático del cristal más grande).

(Hartman & Perdok, 1955a) basados en consideraciones cualitativas sobre las energías de enlace desarrollaron un modelo teórico del crecimiento de cristales, aunque esta hipótesis no fué soportada termodinámicamente, consideraba que los cristales se desarrollaban a partir de una semilla, donde diferentes energías de enlace determinaban la velocidades de crecimiento y la geometría del cristal a través de la formación de unidades de construcción (ver, Fig. 6.19(a)). Posteriormente, basados en está teoría (Kramer et al., 1994) consideraron las energías de enlace entre átomos de Si-N, además de la estructura cristalina de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ y sus parámetros de red para desarrollar un modelo gráfico por computadora que predecía la forma de crecimiento de los cristales $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Ellos concluyeron que los cristales β crecían en forma de barras hexagonales parecidos a un prisma y que en la parte superior e inferior estaban delimitados por caras piramidales (ver, Fig. 6.19(b)).



(a) Modelo teórico (Hartman & Perdok, 1955a).

(b) Modelo gráfico (Kramer et al., 1994).



(c-d) Imágenes de MEB (Ceja-Cárdenas et al., 2010).

Figura 6.19. Crecimiento de cristales: (a) Modelo teórico basado en energías de enlaces; (b) Modelo gráfico por computadora para la estructura de β - Si_3N_4 ; (c-d) Cristales β - Si_3N_4 eventualmente creciendo con diferentes formas en los extremos basales: cónico piramidal interno/externo.

En nuestro caso, observaciones de resultados experimentales por microscopía electrónica de barrido, MEB (ver, Fig. 6.19(c-d) muestran una geometría de cristales β - Si_3N_4 muy similar a

la establecida previamente por (Kramer et al., 1994). Se observa una estructura cristalina con planos prismáticos lisos bien definidos creciendo en forma longitudinal. No obstante, como puede notarse en las micrografías de MEB, la forma del cristal β - Si_3N_4 presenta una ligera variante en los extremos basales del cristal, exhibiendo una parte cónica interna de forma piramidal en uno de sus extremos Fig. 6.19(c) y una forma cónica piramidal externa en otro extremo (Fig. 6.19(d)). Los resultados nos permiten especular que el cristal β presenta un extremo piramidal cónico interno y otro de forma cónico externo, como si uno de los extremos fuera la contra parte del otro, lo cual completa la geometría del ensamble.

La Fig. 6.20 representa un esquema de los cambios geométricos sufridos por las partículas α - Si_3N_4 a lo largo del proceso de sinterización por SPS. En la primera etapa del sinterizado las partículas adoptan un arreglo prismático de cuatro caras con una corona prismática, de manera que a mayor calentamiento otra cara se vuelve evidente, pero sigue teniendo caras de corta longitud. A temperaturas mayores, las geometrías posteriores se agrandan revelando el crecimiento alargado de los granos β - Si_3N_4 . De acuerdo con el último dibujo trazado (de izquierda a derecha) la Fig. 6.20 ilustra el camino que siguen los granos alargados para engrosar a través del concepto de formación de bordes por etapas. (Jiang et al., 2001) realizaron estudios de estabilidad térmica en cerámicos de γ - Si_3N_4 tratados térmicamente (1150-1600°C) por 30 min en aire. Observaron una gran estabilidad de la fase γ - Si_3N_4 hasta temperaturas de 1400°C, para temperaturas superiores se desencadena la formación de nuevos picos correspondientes a la fase α - y β - Si_3N_4 . Los autores sugirieron en base a las observaciones y datos obtenidos que la secuencia de transformación de fase para el Si_3N_4 es $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$. (Sekine, 2002) realizó estudios de DTA y difracción de rayos X en muestras de γ - Si_3N_4 . Concluye que los datos obtenidos revelan que γ - Si_3N_4 es estable a 1200°C y está fase transforma mayormente en β - Si_3N_4 y una pequeña cantidad en α - Si_3N_4 a 1500°C. Ambas propuesta señaladas anteriormente concuerdan con los cambios geométricos trazados en la Fig. 6.20, es decir existe una transformación de fase de γ - Si_3N_4 a β - Si_3N_4 .

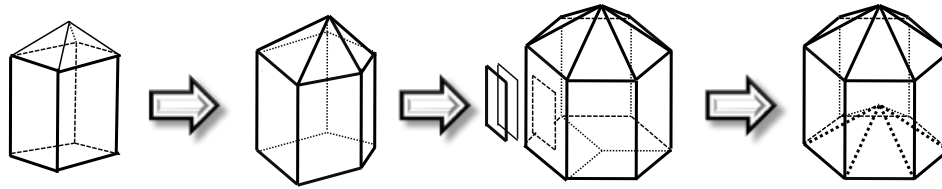


Figura 6.20. Cambios geométricos sufridos por las partículas de Si_3N_4 .

6.1.4 Dureza Vickers

Las mediciones de dureza Vickers pudieron ser realizadas únicamente en las muestras de la serie $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4}$ y $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-8}$ debido a que las muestras $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-0}$ eran frágiles y porosas para ser evaluadas. La Fig. 6.21 muestra los datos de dureza de las muestras $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4}$ y $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-8}$ graficados como una función del tiempo de calentamiento, usando la cantidad de aditivos descrita en la Tabla 5.2. El mejor valor de dureza obtenido en estos experimentos desarrolla un máximo de $\text{HV}_{(196.1\text{N})}=1588$ y corresponde a la muestra de la serie $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-8}$ ($1500^\circ\text{C}/20$ min), la cual tiene una mayor cantidad de aditivo. (Smith & Hashemi, 2007), reportaron valores de dureza de $\text{Hv}=1600$ para un cerámico de Si_3N_4 , consolidado por rutas convencionales en tiempos de procesamiento mayores a 1 h.

En el caso de las muestras de la serie $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4}$ conteniendo un total de 4% en peso de aditivo, presentan un conducta similar a los especímenes de la serie $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-8}$, obteniendo un valor promedio máximo de $\text{HV}_{(196.1\text{N})}=690.88$ correspondiente a las muestra de Si_3N_4 sinterizada a 1500°C por 20 min. El comportamiento de dureza observado en ambas muestras sinterizadas está directamente relacionado con los resultados de densidad relativa obtenidos en el cerámico (Fig. 6.10).

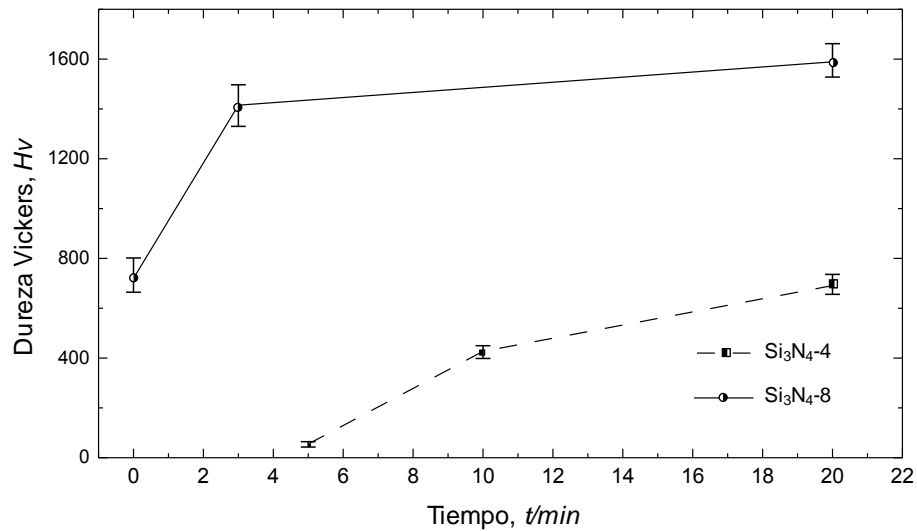


Figura 6.21 Dureza Vickers de Si_3N_4 .

De la literatura se conoce que la transformación de fase α a β en presencia de aditivos de Y_2O_3/Al_2O_3 se lleva a cabo alrededor de los $1371^\circ C$ en cerámicos de Si_3N_4 , dicha transformación de fase provoca una reducción de los parámetros de red especialmente a lo largo del eje C. En nuestro caso, las observaciones de MEB revelan que la microestructura no es rica en fase β , es decir las muestras todavía contienen una cantidad específica de fase α . Por lo tanto, se estima que la continuidad de una mayor secuencia de apilamiento de las capas de átomos perpendiculares al eje C, son las responsables de la mayor dureza en α - Si_3N_4 debido a que se requiere un mayor vector de Burgers para la dislocación por deslizamiento tal como lo reportó (Gui-hua et al., 2009). Este factor influirá en las propiedades mecánicas del Si_3N_4 denso idealmente fabricado y parte de los granos alargados β resultantes. Sin embargo, las propiedades de orientación cristalográfica y el mecanismo de crecimiento de dichas etapas de β - Si_3N_4 requieren de mayor estudio.

Para propósitos de comparación, en la Tabla 6.2 se observa la densidad relativa de las muestras conteniendo Y_2O_3/Al_2O_3 como aditivos, sinterizadas usando distintas técnicas y condiciones experimentales, incluyendo SPS. Es evidente, que obtener cerámicos de Si_3N_4

completamente densos requiere de cantidades moderadas de aditivos (~7-8% en peso). Sin embargo, para las condiciones de sinterización establecidas en el presente trabajo, se encontró que un tiempo superior de sinterización, no necesariamente conlleva a un mayor nivel de densificación en el cerámico (ver, las dos líneas finales en la Tabla 6.2), pero se observa, un crecimiento de grano y transformación de fase mayor de los cristales de β - Si_3N_4 . Caso contrario, una reducción en aditivo deriva en una disminución en la densidad relativa, en tanto que los tiempos de procesamiento pueden variar de minutos a horas dependiendo de la técnica.

Tabla 6.2 Resultados comparativos de la densidad relativa de cerámicos de Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 sinterizados con diversas técnicas y condiciones.

Si_3N_4 α ó β (%p)	Aditivo		Condiciones de sinterización				Densidad	Referencias
	Y_2O_3 (%p)	Al_2O_3 (%p)	Técnica	T (°C)	t (min)	P (MPa)	Relativa (%)	
β -93	5.0	2.0	GPS	1850	-	1	86.0	Ohji, 2008
α -92	5.0	3.0	GPS	1850	120	1*	99.9	Wasanapiarnpong, 2006
β -90	6.67	3.33	HP	1650	60	20	98.37	Bai et al, 2007b
β -90	6.67	3.33	HP	1700	60	20	99.43	Bai et al, 2007b
α -92	5.0	3.0	HIP	1750	120	140*	99.0	Bhandhubanyong &
α -92	5.0	3.0	HIP	1850	120	160*	99.0	Akhadejdamrong,1997
α -93	5.0	2.0	SPS	1600	5	50	99.9	Belmonte et al, 2010
β -90	6.67	3.33	SPS	1500	5	20	98.76	Bai et al, 2007a
α -100	0.0	0.0	SPS	1500	20	38	63.0	Este trabajo
α -96	2.5	1.5	SPS	1500	20	38	90.3	Este trabajo
α -92	5.0	3.0	SPS	1500	3	38	99.6	Este trabajo
α -92	5.0	3.0	SPS	1500	20	38	99.8	Este trabajo

GPS=Sinterización por presión de gas; HP=Prensado en caliente; HIP=Prensado isostático en caliente; SPS=Pulsos eléctricos

*Tratamiento previo de prensado en frío

Vale la pena decir que dependiendo del tipo de aplicación buscado para las muestras es la técnica de sinterización más conveniente a ser elegida. SPS a pesar de fabricar piezas de

Si_3N_4 en tiempos de sinterización relativamente cortos y temperaturas más bajas. Obteniendo una microestructura controlada y mayor densidad, la principal desventaja encontrada para las muestras tratadas por SPS es el tamaño final de la pieza obtenida. Esto último, es de hecho una limitante impuesta por el tipo de dispositivo SPS usado. En general SPS muestra la posibilidad de fabricar compuestos α/β altamente densos a 1500°C en menos de 20 min a bajas presiones, siempre que exista la presencia de aditivos de sinterización.

6.1.5 Influencia de la cantidad de aditivo sobre el crecimiento del cristal $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

Como se mencionó en la sección 2.3, diversos estudios se han enfocado en el crecimiento de los cristales $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Sin embargo, la técnica SPS nos provee una nueva forma de exploración en el desarrollo de estos cristales $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. (Lu et al, 2005) usando el proceso de SPS, fabricaron cerámicos de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ a 1500°C por 5 min, variando la velocidad de calentamiento (1.7, 2.5 y 5°K/s). Observaron que este parámetro tenían una influencia en la relación de fase α/β . Concluyeron, que ha mayores velocidades de calentamiento propiciaban un mayor crecimiento de los cristales $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Sí bien, un análisis sobre las transformaciones cristalinas observadas durante el proceso de sinterización de Si_3N_4 fué discutido previamente (Figs. 6.13, 6.14 y 6.15), a continuación nos enfocaremos en la sinterización de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ por SPS usando diferentes cantidades de aditivo y analizaremos su comportamiento en la transformación de fase y el desarrollo de los cristales $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Las Fig. 6.22 exhibe los patrones de DRX de las muestras de la serie $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4}$ y $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-8}$. Una comparación realizada entre los patrones de DRX correspondientes a la muestra $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4}$ (Fig. 6.22(a)) y la muestra $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-8}$ (Fig. 6.22(c)) revelan significantes diferencias. Mientras los especímenes de la serie $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4}$, conteniendo 4% en peso del total de aditivos no presenta transformación de fase a 1500°C por 5 min, las muestras de la serie $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-8}$ conteniendo el doble de la cantidad total de aditivos, pero siendo sinterizada a 1500°C por un tiempo de permanencia menor (3 min) permite ver la formación de picos de difracción

de la fase β , además de una considerable reducción en la intensidad de los picos α - Si_3N_4 .

La presencia de ambas fases (α y β), se vuelve evidente en los cerámicos sinterizados por 20 min (Fig. 6.22(b) y 6.22(d)), además de los picos principales correspondiente al γ - Si_3N_4 . Si bien, tiempos prolongados de mojado (20 min) desencadenan una mayor presencia de nuevas fases cristalinas (fases β -, γ - Si_3N_4 y otros picos no identificados aún) y disminuyen la presencia de la fase precursora α , también es cierto que una mayor cantidad de aditivo acelera aún más está cinética de transformación de fase. Sin embargo, estos resultados sugieren que tanto las muestras de la serie Si_3N_4 -4 como las de la serie Si_3N_4 -8, no puede experimentar la completa transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$, independientemente del tiempo de permanencia.

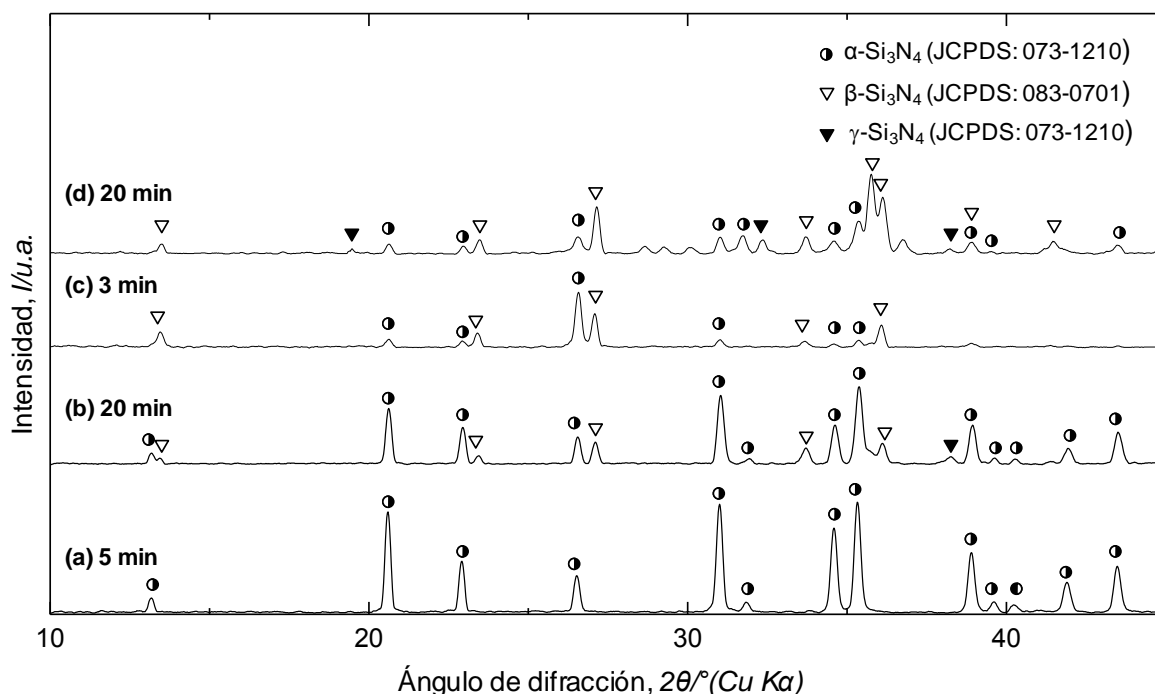


Figura 6.22. Patrón de DRX de muestras sinterizadas a 1500°C, correspondientes a la serie Si_3N_4 -4 (a y b) y serie Si_3N_4 -8 (c y d).

La Fig. 6.23 presenta las imágenes de microscopía electrónica de las muestras de Si_3N_4 fracturadas teniendo diferentes condiciones de sinterización. Las Figs. 6.23(a-b) corresponden a los especímenes de la serie Si_3N_4 -4 sinterizados a 1500°C por 20 min. Las Figs. 6.23(c-d) muestran los especímenes de la serie Si_3N_4 -8 sinterizados a 1500°C por 3 min. Una comparación de estas imágenes revela importantes diferencias morfológicas entre las muestras sinterizadas. La Fig. 6.23(a) muestra una vista representativa de los cuerpos sinterizados, sin crecimiento de cristales β sobre los polvos precursores, a pesar del hecho de que el tiempo de sinterización alcanzó los 20 min. Fig. 6.23(b) es un acercamiento de la zona fracturada. En el centro de esta imagen, no únicamente un pequeño cristales β - Si_3N_4 es observado, sino además unos cristales α - Si_3N_4 en su camino de adoptar la forma hexagonal, ambos rodeados por granos equiaxiales. Sin embargo, la mayoría de los granos son equiaxiales y su microestructura es similar a la de los polvos precursores, indicando poca transformación de fase y un menor crecimiento de los cristales de β - Si_3N_4 . La Fig. 6.23(c) muestran una vista representativa de los cambios sufridos por los polvos precursores α - Si_3N_4 a lo largo del tratamiento SPS por 3 min. Es posible observar que algunos cristales adoptan la típica forma hexagonal prismática del β - Si_3N_4 . La Fig. 6.23(d) es un acercamiento de un cristal β - Si_3N_4 , al cual se cree, se beneficio de una mayor cantidad de aditivo durante el proceso de sinterización.

(Hoffmann et al., 1999) fabricaron cerámicos de Si_3N_4 variando el porcentaje en peso de aditivo ($2\text{-}10\text{Y}_2\text{O}_3/0\text{-}2\text{SiO}_2$) a temperaturas alrededor de los 1900°C por prensado isostático en caliente (HIP). Análisis microestructural de las diferentes composiciones analizadas (relación de $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$: 2/0, 5/1, y 7/2) revelaron que el tamaño de grano promedio incrementa con un mayor contenido de aditivo. Asociaron, el desarrollo morfológico a la cantidad de aditivo, concluyendo que la microestructura es usualmente controlada por el número de semillas β y por la fracción en volumen de la fase líquida, la cual se ve incrementada por el contenido de aditivos.

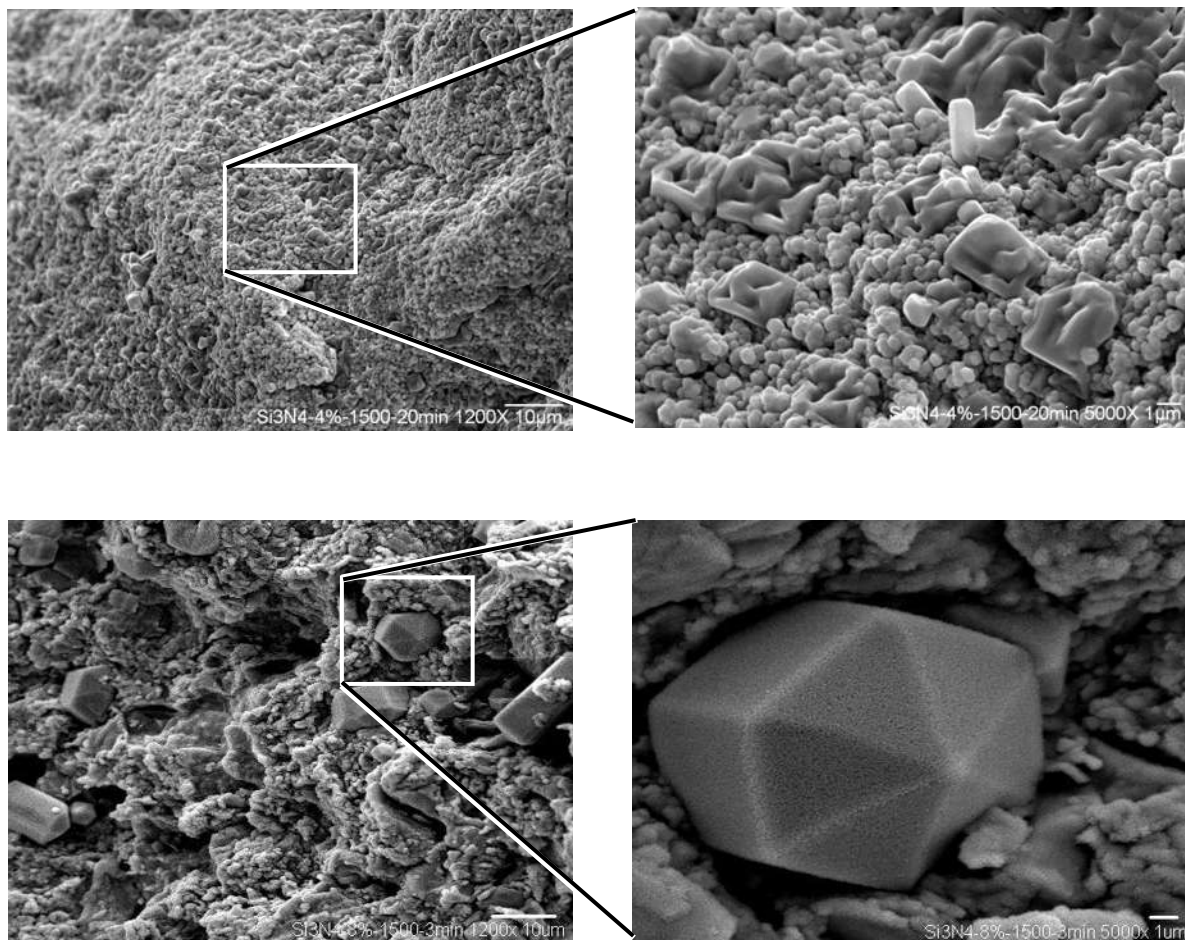


Figura 6.23. (a) y (b) Superficie fracturada de los especímenes Si_3N_4 -4 sinterizados 1500°C por 20 min. Los granos irregulares vistos en (a-b) corresponden α - Si_3N_4 en camino de transformarse a β . (c) y (d) Superficie fracturada de los especímenes Si_3N_4 -8 sinterizados a 1500°C por 3 min. Los cristales hexagonales vistos en (c-d) son granos β - Si_3N_4 .

Los resultados obtenidos sugieren que los especímenes de la serie Si_3N_4 -4, conteniendo 4% en peso del total de aditivos presentan un menor crecimiento de grano β que los especímenes de la serie Si_3N_4 -8, conteniendo 8% en peso del total de aditivos. Por lo tanto, es evidente que la cantidad de aditivos tiene un significativo efecto sobre el crecimiento de grano de β - Si_3N_4 para las condiciones usadas en este trabajo. A mayor cantidad de aditivos usados para densificar polvos de α - Si_3N_4 (8% en peso, en este trabajo), mayor la cantidad de fase líquida

formada durante el tratamiento de sinterización por SPS. La fase líquida promueve la migración de átomos a través de la transferencia de material secundario y crecimiento de granos β . Aparentemente, el mecanismo de crecimiento de grano es controlado por los elementos de difusión a través de la fase líquida, la formación de una fase líquida es una condición necesaria para obtener cerámicos densos cuando la difusión en estado sólido es lenta tal como lo reportó (Reed, 1995). Sin embargo, para el Si_3N_4 usar una inapropiada cantidad de aditivos durante el proceso de sinterización podría cinéticamente enfriar en la microestructura promoviendo la formación de la fase vítrea. Esta situación no debe ser benéfica para las propiedades de los cerámicos de Si_3N_4 . Por el contrario, si la cantidad de aditivos usada es insuficiente, entonces la transformación de fase y el desarrollo de cristales β podrían no alcanzarse. Por lo tanto, optimizar la cantidad de los aditivos ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$) para sinterizar Si_3N_4 es una labor pendiente de descubrir en la sinterización por SPS.

6.2 UNIÓN Si_3N_4 /METAL POR BRAZING

Con fundamento en los estudios previos realizados sobre sinterización de Si_3N_4 por SPS (sección 6.1), y con el objetivo de continuar el desarrollo del presente estudio. Dos tipos de cerámicos con diferentes cantidades de aditivo (Si_3N_4 -4 y Si_3N_4 -8) fueron seleccionados para ser producidos en serie, con el propósito de ser usados como materia prima durante el proceso de unión Si_3N_4 /metal. Las condiciones de sinterización para la fabricación de los compactos por SPS fueron similares para ambas composiciones (1500°C/20 min/38 MPa), debido a que en estos parámetros de procesamiento se alcanzó un mayor grado de densificación y por lo tanto, un incremento notable en las propiedades mecánicas del cerámico.

6.2.1 Caracterización de los materiales precursores.

Durante el proceso unión cerámico/metal la interfase formada entre los materiales que interactúan es el factor de mayor importancia, ya que repercute directamente en la resistencia final de la unión y por ende, en la confiabilidad del ensamble. Desde el punto de vista microscópico, la reacción interfacial entre los materiales a unir se debe tanto a aspectos físicos como químicos entre los materiales. Por lo tanto, iniciaremos esta etapa de estudio con la caracterización de nuestros materiales precursores.

6.2.1.1 Cerámicos de Si_3N_4

Como se mencionó anteriormente los cerámicos fueron producidos en el laboratorio, a partir de polvos $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y aditivos ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$) usando la técnica de pulsos eléctricos, SPS. La Fig. 6.24(a-d) muestra imágenes de la morfología superficial de los cerámicos de Si_3N_4 sinterizados a 1500°C/20 min. La Fig. 6.24(a-b) corresponde a la muestra de la serie Si_3N_4 -4, mientras en la Fig. 6.24(c-d) se observa la muestra de la serie Si_3N_4 -8. Una comparación de estas micrografías revela importantes diferencias morfológicas entre las superficies de los compactos sinterizados. La Fig. 6.24b es una magnificación a 2000x de la superficie del cerámico, se observa claramente la presencia de cavidades superficiales a lo largo de la muestra. En un grado mucho menor, se observa la microporosidad superficial presente en la

muestra de la serie Si_3N_4 -8 (micrografía con similar magnificación, 2000 x) mostrada en la Fig. 6.24d.

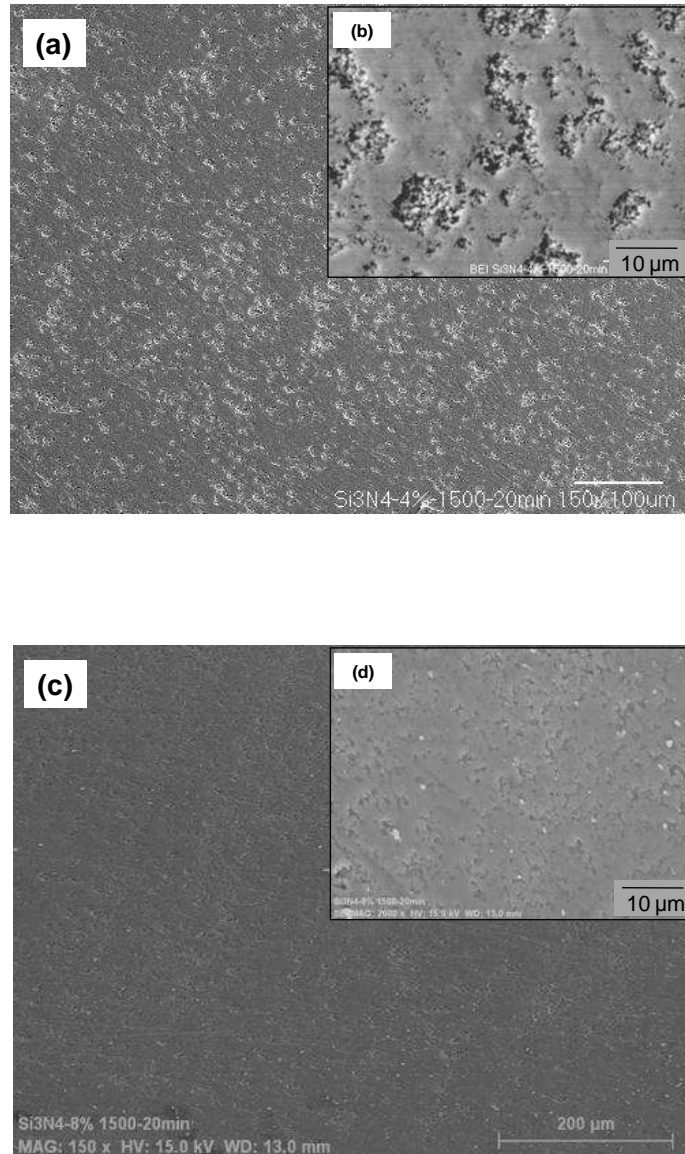


Figura 6.24. (a) y (b) Morfología superficial de la muestra Si_3N_4 -4 densificada a 1500°C/20 min.
(c) y (d) Morfología superficial de la muestra Si_3N_4 -8 densificada a 1500°C/20 min.
Es evidente las diferencias en la morfología de las superficies.

Las irregularidades superficiales observadas en los cerámicos en gran medida se encuentran relacionadas con la escases de aditivo durante el proceso de sinterización tal como lo reportó (Wan et al., 2005).

Basados en estas observaciones, los cerámicos producidos fueron metalizados superficialmente con Ag previo al proceso de unión, como una alternativa viable que nos permita inicialmente tener una mayor interacción física entre los materiales a unir y con esto incrementar el área de contacto para promover la formación de la interfase. (Sugar et al, 2006) reportaron que las características de mojabilidad de la superficie cerámica puede verse favorecida por la adición directa de un recubrimiento superficial sobre el substrato cerámico con un segundo componente que mejoré el mojado.

6.2.2.2 Intercapas de Nb puro y la aleación Cu-Zn

Con el propósito de confirmar las especificaciones de los materiales usados como intercapas, al mismo tiempo descartar la presencia de impurezas que pudieran influir en el comportamiento interfacial durante la unión Si_3N_4 /metal, se obtuvo el patrón de DRX de los materiales a usar como intercapas (Nb y la aleación Cu-Zn). En ambos casos, los picos característicos corresponden a los materiales adquiridos y por esta técnica no se observan picos que reflejen la presencia de alguna otra fase en el material. (véase, Fig. 6.25).

6.2.2.3 Acero inoxidable AISI 304

Para determinar los principales elementos químicos que forman parte del material se realizaron pruebas de microanálisis puntual por EDS y fluorescencia de rayos X, FRX. Los resultados obtenidos por ambas técnicas, además de las especificaciones otorgadas por el proveedor se muestran en la Tabla 6.3. Los resultados obtenidos muestran una gran similitud, especialmente en lo que corresponde a los tres principales componentes del acero inoxidable AISI 304 (Fe/Cr/Ni).

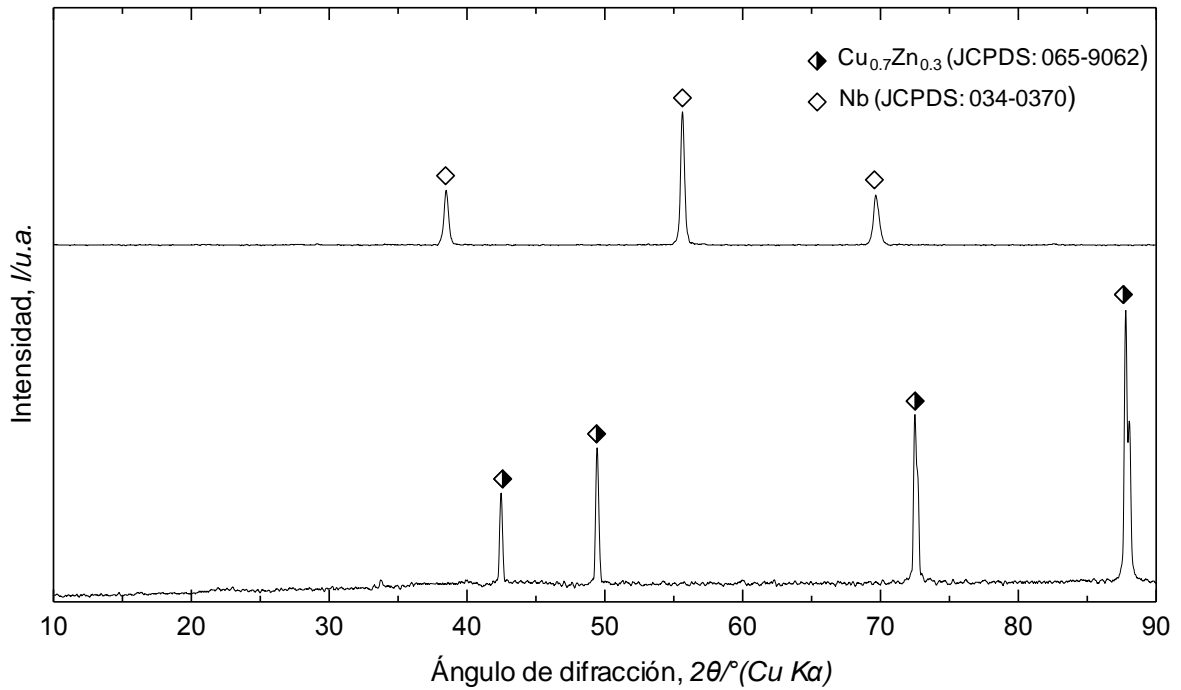


Figura 6.25. Patrón de difracción de rayos X de las láminas de la aleación Cu-Zn y Nb.

Tabla 6.3 Análisis cuantitativo de los elementos químicos principales contenidos en el acero inoxidable AISI 304 (% en peso).

Fluorescencia de rayos X				Microanálisis puntual				Datos del proveedor			
Fe	Cr	Ni	Mn	Fe	Cr	Ni	Si	Fe	Cr	Ni	Si _{máx}
69.85	18.62	7.64	1.8	72.9	18.39	8.03	0.68	-	18-20	8-11	1

6.2.2 Resultados y caracterización interfacial de las uniones Si₃N₄/AISI 304

Cerámicos de nitruro de silicio producido con dos diferentes porcentajes de aditivo: Si₃N₄-4 (conteniendo, un total de 4% en peso) y Si₃N₄-8 (conteniendo, un total de 8% en peso) fueron unidos al acero inoxidable AISI 304 usando el proceso *Brazing*. Las condiciones de unión fueron una temperatura de 1000°C por diferentes tiempos (5, 20 y 40 min) en una atmósfera de argón. Tanto, el efecto de la cantidad de aditivo como el tiempo de unión son

los parámetros principales analizados en esta etapa del trabajo. Un resumen de los resultados obtenidos para los ensambles tipo sándwich $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/AISI 304}$ es mostrado en la Tabla 6.4.

Con la finalidad de una mejor comprensión de los resultados presentados en el desarrollo del presente trabajo, adoptaremos el código de sinterización ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4}$ y/o $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-8}$) en el texto para hacer referencia a la composición del cerámico de nitruro de silicio en específico que se utilizó durante el ensamble y usaremos el término Si_3N_4 cuando nos refiramos a cerámicos con ambas composiciones, es decir $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4}$ y $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-8}$.

Tabla 6.4 Resultados experimentales de la unión $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AISI 304}$ por *Brazing*.

Código de sinterización	Arreglo de la unión	Tiempo, min	(●) Unida, (◇) No unida
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4}$	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/AISI 304}$	5	◇
	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/AISI 304}$	20	●
	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/AISI 304}$	40	●
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-8}$	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/AISI 304}$	5	◇
	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/AISI 304}$	20	●
	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/AISI 304}$	40	●

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4}$ = Cerámico de Si_3N_4 conteniendo un total de 4% de aditivo
 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-8}$ = Cerámico de Si_3N_4 conteniendo un total de 8% de aditivo

Atmósfera: Argón

6.2.2.1 Interfase $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/AISI 304}$ unida a $1000^\circ\text{C}/5$ min

Las observaciones microestructurales de la sección transversal de las muestras $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/AISI 304}$ producidas a 1000°C por 5 min con ambas cantidades de aditivo. Presentan una zona de reacción continua y homogénea en la interfase Nb/Cu-Zn/AISI 304 . Sin embargo, regiones completas sin unir fueron también observadas en la misma muestra a

lo largo del borde de la línea, entre el Si_3N_4 y la aleación Cu-Zn. Posiblemente, en este caso, el tiempo tan corto de calentamiento (5 min), no fue suficiente para suministrar la energía requerida por los materiales, y así promover la interacción química entre ambos (el cerámico y los iones metálicos). Es decir, no hubo mojado de la fase líquida (derivada de la aleación, Cu-Zn), ni la descomposición del Si_3N_4 en forma casi simultánea que promoviera la interacción entre ambos materiales.

6.2.2.2 Interfase Si_3N_4 -4/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/AISI 304 unida a $1000^\circ\text{C}/20$ min

La interfase resultante de la unión entre el cerámico (Si_3N_4 -4) y el metal (AISI 304) cuando fueron tratados térmicamente a 1000°C por 20 min es mostrada en la Fig. 6.26. Con el fin de una mejor descripción, dos interfases principales son identificadas; interfase 1 y 2. En contraste, con las muestras unidas a similar temperatura pero sólo por un tiempo de 5 min donde las regiones sin unir fueron evidentes y como se precisa en los resultados de la Tabla 6.4, no hubo unión entre los materiales. En este caso, un tiempo mayor de exposición a la temperatura de unión ($1000^\circ\text{C}/20$ min) propicia una mayor interacción entre los materiales, lo cual es observado en la formación de las interfases 1 y 2.

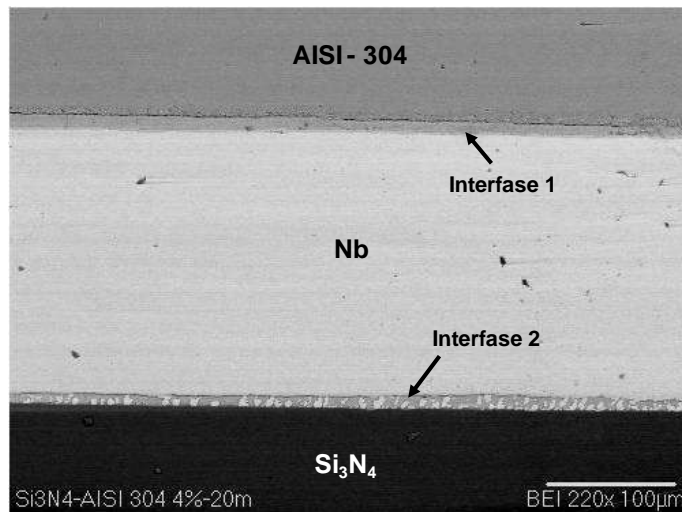


Figura 6.26 Vista de la sección transversal de la interfase Si_3N_4 -4/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/AISI 304 unida a $1000^\circ\text{C}/20$ min.

Con el propósito de determinar la naturaleza de las fases formadas en las diferentes zonas de la unión, y comprender mejor la interacción interfacial que se da entre el cerámico y el metal durante el proceso de unión, analizaremos en forma separada las dos diferentes zonas de reacción que ocurren simultáneamente en ambos extremos de la intercapa de Nb, es decir la interfase 1 (Nb/Cu-Zn/AISI 304) y la interfase 2 ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4/Cu-Zn/Nb}$).

6.2.2.2.1 Interfase 1 (Nb/Cu-Zn/AISI 304)

La Fig. 6.27 es una vista de la sección transversal magnificada (2000x) de la Fig. 6.26 que muestra la microestructura formada en la interface 1 (Nb/Cu-Zn/AISI 304). Dos distintas zonas de reacción se desarrollan simultáneamente en ambos lados de la aleación Cu-Zn (Zonas A y B). Una zona de reacción bastante descontrolada fué observada entre la aleación Cu-Zn y el acero inoxidable AISI 304 (zona A, Fig. 6.27), donde los análisis por EPMA revelan una ausencia de Zn y la interacción entre Nb, Fe, Cr, Ni y pequeñas cantidades de Ag, en contraste una capa de reacción bien definida de $\sim 2 \mu\text{m}$ de espesor se observa en la interfase que forman el Nb y la aleación Cu-Zn (zona B, Fig. 6.27).

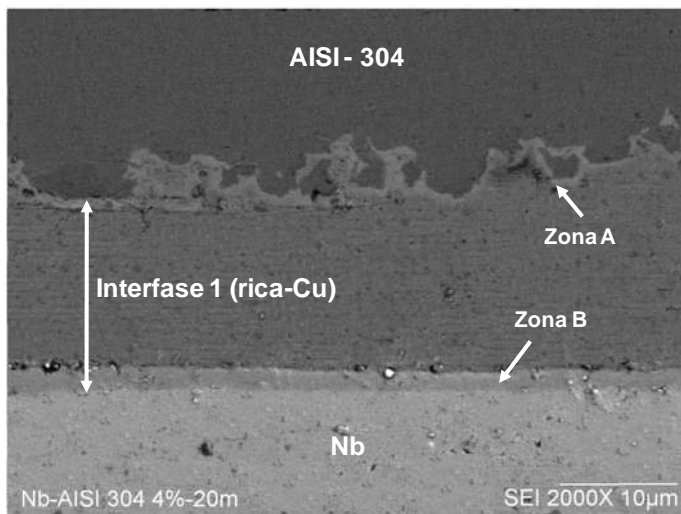


Figura 6.27 Vista magnificada de la sección transversal de la interfase Nb/Cu-Zn/AISI 304 unida a $1000^\circ\text{C}/20 \text{ min.}$ (interfase 1, Fig. 6.26).

La Fig. 6.28 muestra un análisis en línea por EPMA obtenido en la interfase Nb/Cu-Zn (correspondiente a la zona B, Fig. 6.27) cuando la muestra fue unida a 1000°C por 20 min. Sí bien, los resultados obtenidos reflejan una difusión de Cu en la dirección del Nb y viceversa, también es evidente la presencia de Fe y Cr en esta zona de reacción. Los resultados obtenidos sugieren que la formación de un líquido (derivado de la aleación, Cu₇₀-Zn₃₀) y la evaporación parcial del Zn, favorecen la difusión de Fe y Cr a través de la aleación Cu-Zn, lo cual confirmaría la hipótesis de la formación de una fase líquida durante el proceso de unión y fortalecería lo reportado por (Yong et al., 2006) con referencia a que la presencia de una fase líquida durante el proceso de unión acelera el movimiento de átomos en el líquido, mejorando la difusión y el mojado, además de eliminar los poros de la interfase.

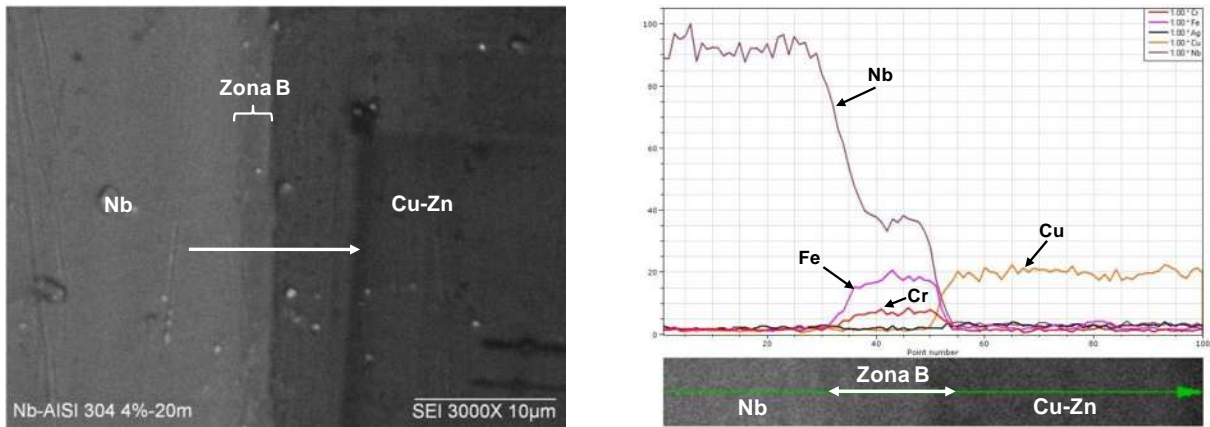


Figura 6.28 Análisis longitudinal por EPMA a través de la interfase 1, Nb/Cu-Zn (zona B, Fig. 6.27) unida a 1000°C/20 min.

Acorde, con el diagrama de fases binario Cu-Zn (Fig. 3.3) es factible que ocurra la formación de una fase líquida eutéctica hasta que la cantidad de Zn evaporada sea suficiente para que el punto de fusión del sistema incremente, lo cual permite que el proceso de unión sea controlado por una fase líquida parcial transitoria (PTLP), dando como resultado que la velocidad de crecimiento de la interfase pueda ser muy rápida en su etapa inicial y decrecer a medida que la cantidad de líquido empobrece. En otras palabras, la composición total en la

intercapa ($\text{Cu}_{70}\text{-Zn}_{30}$) se convierte en una fase en solución líquida a 1000°C ; aunque cuando el Zn se evapora gradualmente, la fase líquida es más estable y en última instancia el Zn desaparece (véase, Tablas 6.5 y 6.6).

Debido a la presencia de los elementos de difusión (Si, Nb y Ag) y la carencia de Zn, trae como consecuencia que el proceso de unión sea considerado por difusión en fase sólida en la última etapa. En este punto, especulamos que cuando la fase líquida existe (transitoria), el material ocupa los huecos en la interfase (moja las superficies) y facilita la formación de la unión. Esta hipótesis, se basa en el hecho de que la fina película líquida localizada entre el Nb y AISI 304 puede promover una difusión rápida de los elementos, lo cual induce a desarrollar un contacto íntimo entre los materiales. Similar comportamiento fue observado por (Zhang et al., 2003) quienes reportaron la evaporación de Zn a 950°C en uniones de Si_3N_4 a diferentes tiempos usando una aleación $(\text{Cu-Zn})_{85}\text{Ti}_{15}$ como elemento de unión. Concluyeron que un tiempo de permanencia prolongado a la temperatura establecida incrementa el espesor de la capa de reacción, mientras que los productos de reacción conteniendo Zn podrían ser difícilmente observados debido a su evaporación.

6.2.2.2 Interfase 2 ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn/Nb}$)

La Fig. 6.29 muestra una micrografía con electrones retro-dispersados de la interfase 2, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn/Nb}$. Debido a la formación de la fase líquida que reduce la energía de activación y promueve la interacción química entre el cerámico y el metal es posible observar una zona de transición de $\sim 10 \mu\text{m}$ de espesor caracterizada por ser una interfase homogénea, libre de porosidades y grietas con dos diferentes fases marcadas que mojan y coexisten con el material cerámico.

Análisis por EPMA fueron realizados en diferentes puntos de la muestra (véase, Fig.6.30); partiendo del cerámico, pasando por la interfase y finalizando en el metal. El reporte cuantitativo de los elementos químicos que componen la interfase es dado en la Tabla 6.5. Se puede observar a partir de la Fig. 6.30 y la Tabla 6.5 que al menos dos fases son formadas después del proceso de unión, la cuales son claramente identificadas.

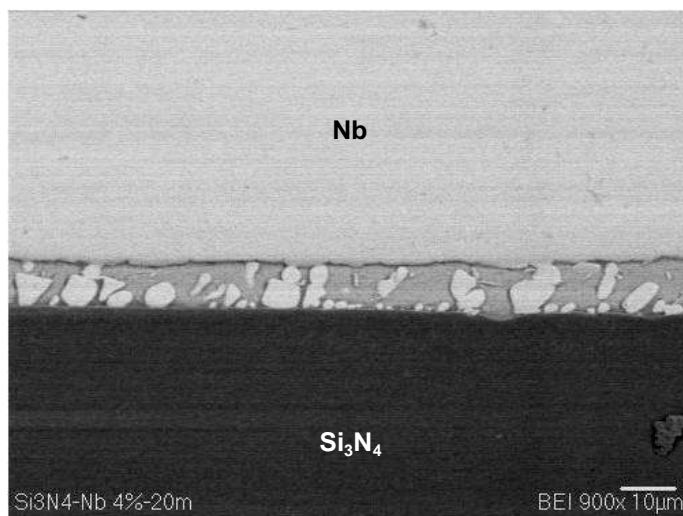


Figura 6.29 Vista magnificada de la sección transversal de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4/Cu-Zn/Nb}$ unida a $1000^\circ\text{C}/20$ min. (interfase 2, Fig. 6.26).

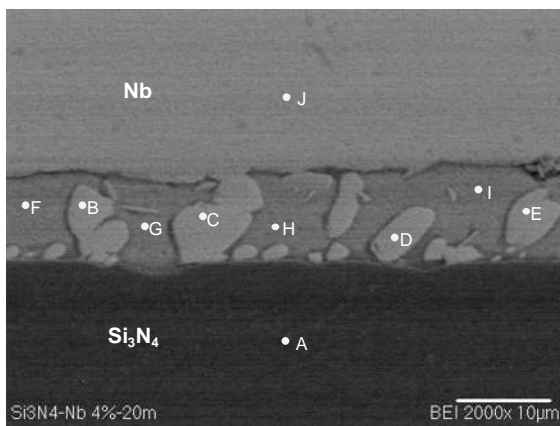


Figura 6.30 Vista magnificada de la sección transversal de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4/Cu-Zn/Nb}$ unida a $1000^\circ\text{C}/20$ min. (interfase 2, Fig. 6.26).

Tabla 6.5 Análisis por EPMA para la interfase

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{/Cu-Zn/Nb}$ mostrada en la Fig. 6.30

Punto	Elemento (% en peso)					
	Si	N	Ag	Cu	Zn	Nb
A	41.57	58.43	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-	100
C	-	-	-	-	-	100
D	-	-	-	-	-	100
E	-	-	-	-	-	100
F	1.88	-	3.51	76.27	18.34	-
G	1.91	-	3.95	76.42	17.72	-
H	1.82	-	3.21	75.74	19.23	-
I	2.12	-	3.51	76.22	18.15	-
J	-	-	-	-	-	100

Los puntos B-E corresponden al Nb, mientras los puntos F-I son asociados con una fase sólida Si-Ag-Cu-Zn, la cual forma un componente interfacial cuaternario que no puede ser

positivamente identificado. La zona marcada por los puntos A y J aparece fuera de la interfase y corresponden a los materiales base. La unión $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn/Nb}$ (interfase 2, Fig. 6.26) exhibe una capa de reacción controlada. Llamamos a esta interfase una capa de reacción debido a la presencia de los precipitados de Nb que se encuentran rodeados por una matriz rica en Cu. Evidentemente, la formación de estos precipitados no ocurre en la interfase 1, la cual está próxima a la zona rica en acero inoxidable.

La cinética de reacción en la interfase formada durante el proceso de unión cerámico/metal obedece a un comportamiento congruente con los materiales involucrados en la reacción, tal como lo reportó (Ceja-Cárdenas et al., 2013) y a partir de lo observado en las imágenes de las Figs. 6.26 y 6.30, se sugiere que el Si_3N_4 descompone, acorde a la reacción 6.1; es decir, el nitrógeno gas es liberado, mientras el Si libre difunde dentro de la aleación Cu-Zn para formar una interfase que involucra los constituyentes: del metalizado, la aleación y el exceso de Si producido de la disociación de Si_3N_4 (puntos F-I, Tabla 6.5). Además, es evidente que el Nb tiene una mayor afinidad por el substrato cerámico; por lo tanto, los átomos de Nb se extienden a través de la aleación Cu-Zn, siendo esta última un obstáculo menor en la interacción entre el Nb- Si_3N_4 (puntos B-E, Tabla 6.5). Este hecho, puede ser explicado debido a que el Nb funde a temperaturas elevadas ($\sim 2468^\circ\text{C}$) y acorde con el diagrama binario Cu-Nb tiene sólo una isoterma de reacción, en tanto que la solubilidad de Cu en Nb sólido es baja; además, el cobre es considerado una impureza sustitucional y la velocidad de difusión Cu dentro de Nb se espera se baja a moderadas temperaturas (en este caso, 1000°C) tal como lo reportó (Sugar et al, 2006), en tanto, que el líquido rico en cobre que coexistirá con Nb a temperaturas de 1000°C será una característica permanente de la microestructura y la película líquida será una vía de alta difusividad para el Nb permitiendo la formación de un intenso contacto entre el Si_3N_4 y Nb. Similares resultados fueron observados por (Chaumat et al, 1997) quienes usaron una aleación Cu-Pd como intercapa para la unión por *brazing* a 1210°C de Si_3N_4 a diferentes metales activos, tales como Ti, Nb y W. Concluyeron que Nb es el mejor elemento activo disponible debido a que el espesor de la reacción interfacial se limita a unas pocas micras, a diferencia del Ti, el cual muestra una reactividad bastante descontrolada, mientras que entre el cerámico y W no ocurre reacción alguna.

Los resultados de unión observados en el presente trabajo hasta este instante revelan que el arreglo de intercapas utilizado y el metalizado con Ag favorecen la unión de Si_3N_4 /AISI 304. Estudios posteriores muestran que realizar cambios en las condiciones de procesamiento, específicamente el tiempo de unión, consiguen tener un fuerte efecto sobre la cinética de reacción y el espesor de la interfase 2, Si_3N_4 /Cu-Zn/Nb. Sin embargo, la interfase 1 Nb/Cu-Zn/AISI 304 no muestra significantes cambios a lo largo de la zona de reacción; por lo tanto, los subsecuentes estudios han sido enfocados sobre la interacción cerámico/metal.

6.2.2.3 Interfase Si_3N_4 -4/Cu-Zn/Nb unida a $1000^\circ\text{C}/40$ min

La Fig. 6.31 muestra la interfase Si_3N_4 -4/Cu-Zn/Nb obtenida después de unida a 1000°C por 40 min. Cuando el tiempo de unión fue incrementado de 20 a 40 min para este ensamble, es evidente que el espesor de la interfase incrementa; de ~ 10 a ~ 30 μm (véase, Figs. 6.30 y 6.31). Además, se observa la presencia de precipitados en formas de fibras cortas orientados aleatoriamente que ocupan la parte superior de la zona de reacción en el límite con el Nb.

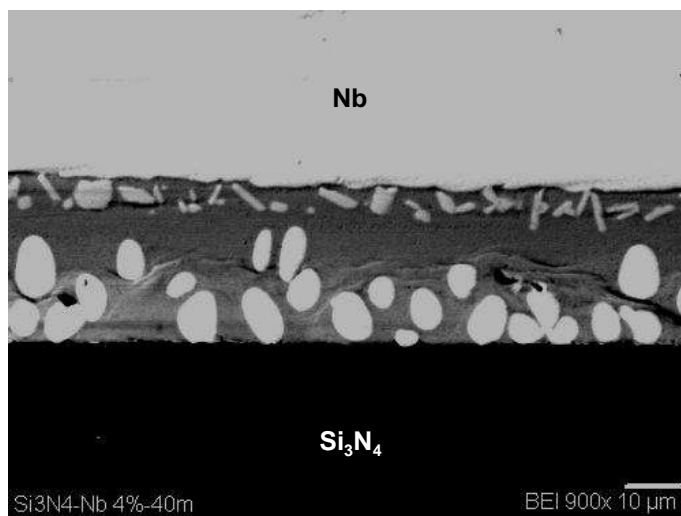


Figura 6.31 Vista de la sección transversal de la interfase Si_3N_4 -4/Cu-Zn/Nb unida a $1000^\circ\text{C}/40$ min.

Los datos en la Tabla 6.6 fueron generados usando EPMA y corresponden a la composición elemental en los puntos indicados con letras en la Fig. 6.32. Dos principales tipos de precipitados emergen entre la interfase cerámico/metal, algunos presentan forma de ovalo (puntos C-H) teniendo como componente principal al Nb (~98% en peso) y pequeñas trazas de Cu, y otros precipitados (puntos O-T) también ricos en Nb (~83% en peso), los cuales revelan una importante cantidad de Si (~9%). Este elemento debió difundir a partir del cerámico y a través de la interfase. Ambos tipos de precipitados son observados inmersos en una solución sólida, donde el Cu es el principal componente (~97% en peso, puntos I-N).

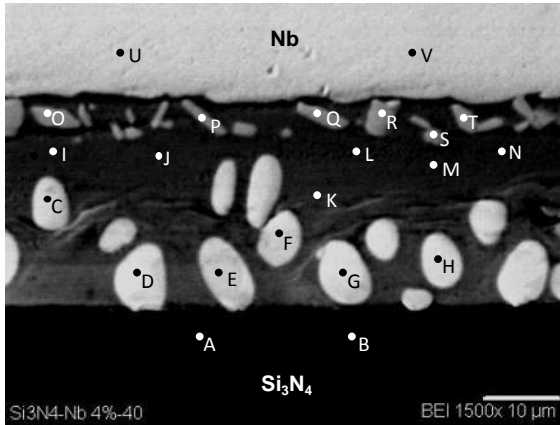


Figura 6.32 Vista de la sección transversal de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4/Cu-Zn/Nb}$ unida a $1000^\circ\text{C}/40$ min.

Tabla 6.6 Análisis por EPMA para la interfase

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{/Cu-Zn/Nb}$ mostrada en la Fig. 6.32

Punto	Elemento (% en peso)					
	Si	N	Ag	Cu	Zn	Nb
A	54.04	45.96	-	-	-	-
B	55.09	44.91	-	-	-	-
C	-	-	-	2.80	-	97.20
D	-	-	-	2.19	-	97.81
E	-	-	-	1.94	-	98.06
F	-	-	-	2.48	-	97.52
G	-	-	-	1.86	-	98.14
H	-	-	-	2.13	-	97.87
I	-	-	0.76	98.00	-	1.24
J	-	-	0.90	97.87	-	1.23
K	-	-	0.81	97.99	-	1.20
L	-	-	0.93	97.75	-	1.32
M	-	-	0.87	97.78	-	1.35
N	-	-	0.97	97.66	-	1.37
O	9.10	-	-	7.58	-	83.32
P	9.00	-	-	8.90	-	82.10
Q	9.14	-	-	7.72	-	83.14
R	9.14	-	-	7.02	-	83.84
S	9.12	-	-	7.64	-	83.24
T	9.09	-	-	8.38	-	82.53
U	-	-	-	-	-	100
V	-	-	-	-	-	100

Debido a que este proceso de unión cerámico/metal es conducido a 1000°C y la aleación Cu₇₀-Zn₃₀ funde (~950°C), mientras la temperatura de fusión de la plata es (~962°C) y la formación de un eutéctico Cu-Ag que ocurre (~780°C). Estas temperaturas sugieren que la presencia de una película líquida junto con la evaporación gradual de Zn (~907°C) favorece la interacción Cu-Ag-Zn. Eventualmente, la unión cerámico/metal es el resultado de la interacción líquida entre Cu-Ag-Zn con los átomos de Si en solución sólida y la solidificación isotérmica. Es decir, el silicio es producto de la descomposición de Si₃N₄ y en este trayecto, el Zn es consumido por la volatilización mientras la fase líquida acelera la unión, moja el cerámico y cierra los huecos remanentes en la interfase; la cual, al verse expuesta a temperaturas elevadas por tiempos prolongados (40 min, en este caso) admite una mayor cantidad de Si precipitando en un tercer componente constituido por Nb-Si-Cu.

(Heikinheimo et al., 1997) realizaron uniones Si₃N₄/Fe a temperaturas de 1100-1150°C por tiempos prolongados (15-30 h). Observaron que el Si penetró a distancias >500 μm dentro de la interfase después de 30 h. Concluyeron que el espesor de la interfase de reacción puede ser controlado a través del tiempo y la temperatura de unión. En nuestro caso en particular, es evidente que la formación de los precipitados con forma de fibra conteniendo Nb-Si-Cu y el crecimiento de la interfase podría haberse evitado.

Un mapeo de los elementos que componen la interfase Si₃N₄-4/Cu-Zn/Nb fue obtenido usando electrones retro-dispersados por MEB a la muestra unida a 1000°C por 40 min. Las imágenes obtenidas del análisis cualitativo son presentadas en la Fig. 6.33. Los elementos seleccionados para el mapeo fueron Si, Cu y Nb. A partir del contraste de colores de estas imágenes, el Nb es confirmado como el principal componente de los precipitados. El silicio es observado en el lado del Si₃N₄, además en pequeñas fibras cortas cerca de la línea de unión con Nb y el Cu permanece remanente como el elemento principal visto en la matriz. Estos resultados concuerdan en buena medida con los datos obtenidos por EPMA (Tabla 6.6).

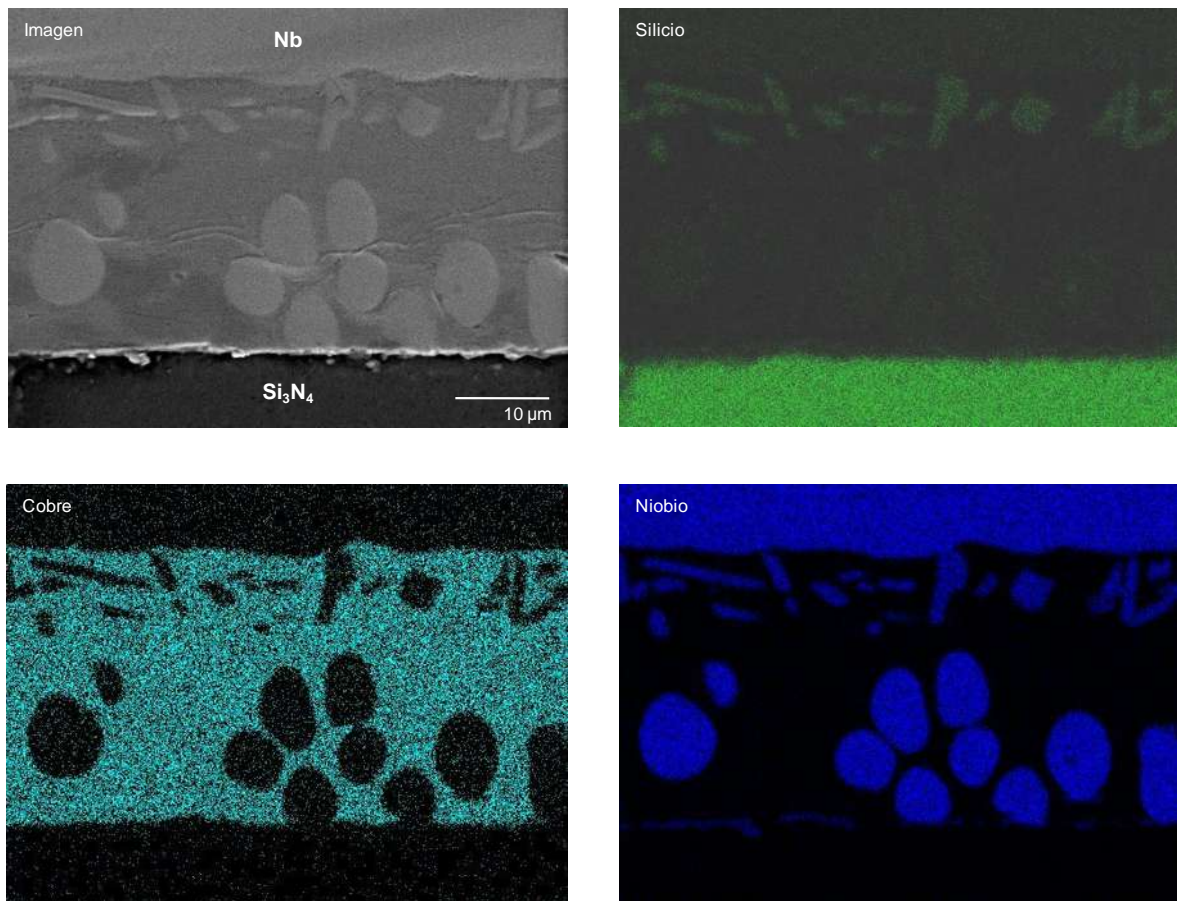


Figura 6.33 Distribución atómica de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4/Cu-Zn/Nb}$ unida a $1000^\circ\text{C}/40$ min.

La Fig. 6.34 muestra un análisis en línea por EPMA de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4/Cu-Zn/Nb}$ cuando la muestra fué unida a 1000°C por 40 min. En está imagen el Si_3N_4 y Nb son observados intactos en los extremos izquierdo y derecho, respectivamente. El análisis longitudinal fué programado para iniciar a partir del Si_3N_4 (lado izquierdo de la muestra/imagen), pasar a través de la interfase $\text{Cu}_{70}\text{-Zn}_{30}$ y finalizar en el Nb (lado derecho de la muestra/imagen). Sí bien, la señal de silicio en su inició es intensa (lado izquierdo/ Si_3N_4), conforme el análisis en línea pasa a través de la interfase y el Nb, se presentan cambios súbitos en la intensidad de la señal silicio, observándose ligeros aumentos en las zonas que corresponden a la formación de precipitados, siendo la señal de silicio más intensa en la interfaz cercana al Nb.

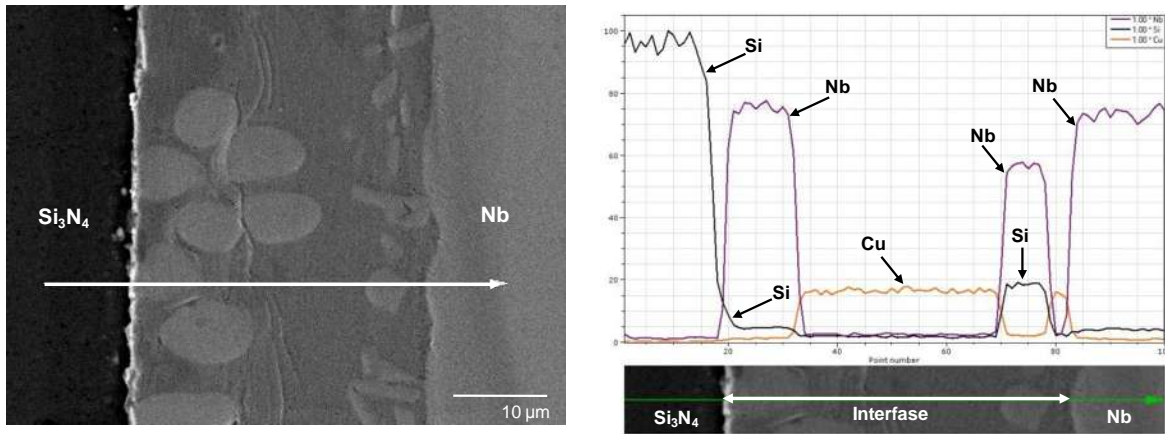


Figura 6.34 Análisis longitudinal por EPMA a través de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4/Cu-Zn/Nb}$ unida a $1000^\circ\text{C}/40$ min.

Los resultados obtenidos en la Fig. 6.34 muestran como los átomos de Nb difunden preferencialmente en dirección del cerámico (derecha a izquierda), logrando un equilibrio termodinámico y creando los precipitados en forma de óvalos que son vistos en la zona cercana al Si_3N_4 . Por otro lado, un tiempo de exposición prolongada a temperatura elevada (en este caso, $1000^\circ\text{C}/40$ min) promueve una mayor disociación del Si_3N_4 induciendo a la migración de átomos de Si en la dirección del Nb, lo cual conlleva a la formación de precipitados en forma de fibras cortas en la zona cercana al Nb. Similar comportamiento interfacial fué observado por (Lemus-Ruiz et al., 2006) al producir uniones de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Nb}/\text{Si}_3\text{N}_4$ por difusión en fase sólida. Observaron a temperaturas $1200\text{-}1400^\circ\text{C}$ la presencia de una interfase de reacción delgada ($1\text{-}5 \mu\text{m}$) compuesta por (Nb_5Si_3) , pero un incremento en temperatura ($1500\text{-}1600^\circ\text{C}$) se relaciona con un crecimiento de la interfase ($11\text{-}18 \mu\text{m}$) precipitando una segunda fase (NbSi_2). Concluyeron que la formación de NbSi_2 ocurre como consecuencia de una mayor difusión de Si en la dirección del metal, lo cual es un indicativo de una descomposición considerable del cerámico ocasionado por el aumento en temperatura.

6.2.2.4 Interfase Si_3N_4 -8/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/AISI 304 unida a $1000^\circ\text{C}/20$ min

La Fig. 6.35 muestra la sección transversal del ensamble Si_3N_4 -8/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/AISI 304 unido a 1000°C por 20 min, cuando el cerámico utilizado en la unión fué producido a partir de un total de 8% en peso de aditivos. La micrografía es muy similar a la observada en la Fig. 6.26, se aprecia una interfase uniforme y libre de poros caracterizada por la formación de dos zonas de reacción en ambos extremos del Nb, la cuales son identificadas como interfase 1 y 2.

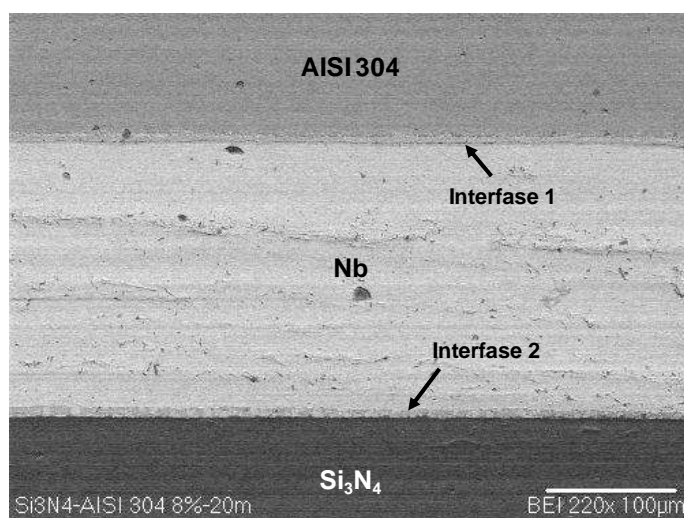


Figura 6.35 Vista de la sección transversal de la interfase Si_3N_4 -8/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/AISI 304 unida a $1000^\circ\text{C}/20$ min.

La Fig. 6.36 es una vista de la sección transversal magnificada (900x) de la Fig. 6.35 que muestra la microestructura formada en la interfase 2 (Si_3N_4 -8/Cu-Zn/Nb). Una vez más, una alta concentración de Nb inmerso en una región en solución sólida rica en Cu es observada en la interfase muy similar a lo visto previamente (véase, Fig. 6.30). Sin embargo, el espesor de la zona de reacción es relativamente menor ($\sim 8 \mu\text{m}$) que el observado en la Fig. 6.30.

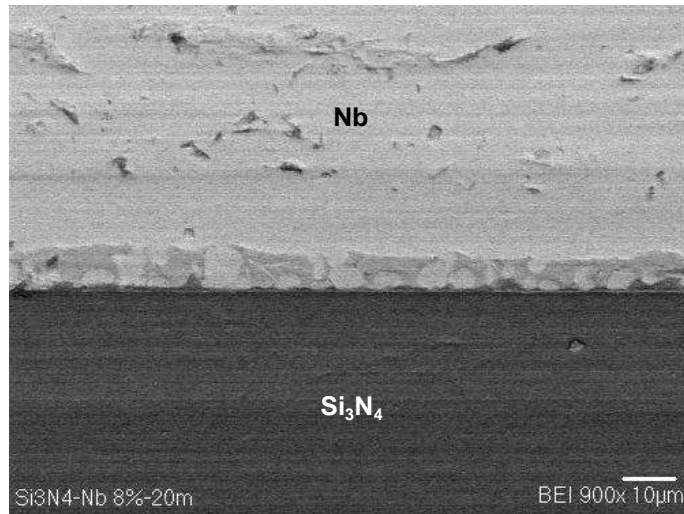


Figura 6.36 Vista magnificada de la sección transversal de la interfase Si_3N_4 -8/Cu-Zn/Nb unida a $1000^\circ\text{C}/20$ min. (interfase 2, Fig. 6.35).

La Fig. 6.37 muestra un análisis en línea por EPMA de la interfase Si_3N_4 /Cu-Zn/Nb cuando la muestra fué unida a 1000°C por 20 min. Sí bien, los resultados obtenidos muestran la coexistencia entre Si, Cu y Nb en una zona cercana al límite con el cerámico, también es evidente la difusión de Si en la dirección del Nb que confirman la descomposición de Si_3N_4 .

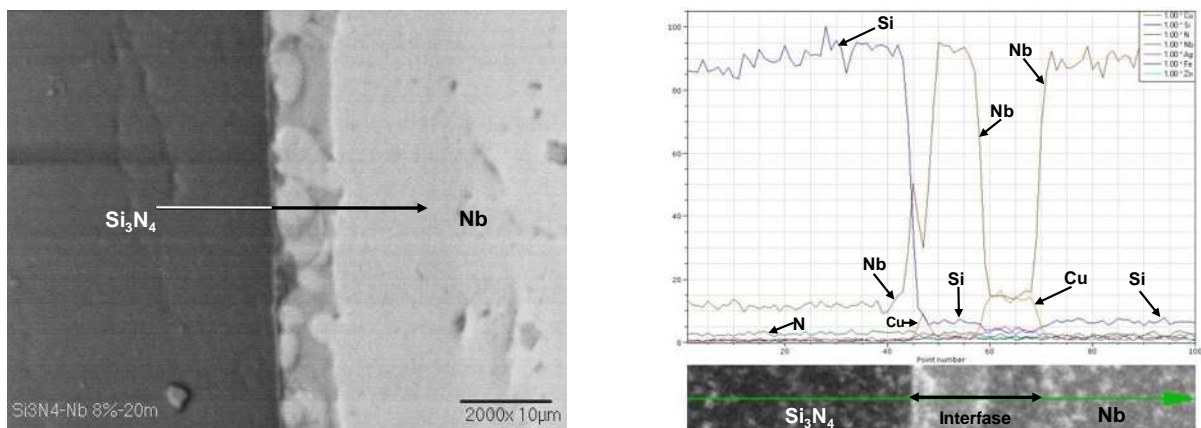


Figura 6.37 Análisis longitudinal por EPMA a través de la interfase Si_3N_4 -8/Cu-Zn/Nb unida a $1000^\circ\text{C}/20$ min.

6.2.2.5 Interfase Si_3N_4 -8/Cu-Zn/Nb/Cu-Zn/AISI 304 unida a $1000^\circ\text{C}/40$ min

La Fig. 6.38 muestra la interfase Si_3N_4 -8/Cu-Zn/Nb obtenida después de unida a 1000°C por 40 min. Cuando el tiempo de unión incremento de 20 a 40 min (ver, Fig. 6.36) el espesor de la interfase cerámico/metal incrementa, resultando en un valor similar al obtenido previamente en la Fig. 6.31. Sin embargo, en este caso en particular es evidente que no se desarrollo una nueva fase sobre la interfase Si_3N_4 -8/Cu-Zn/Nb después de 40 min, en contraste con lo observado en la interfase Si_3N_4 -4/Cu-Zn/Nb obtenida en la Fig. 6.31. Por lo tanto, no existe la formación de precipitados en forma de fibras cortas cerca de la interface de Nb.

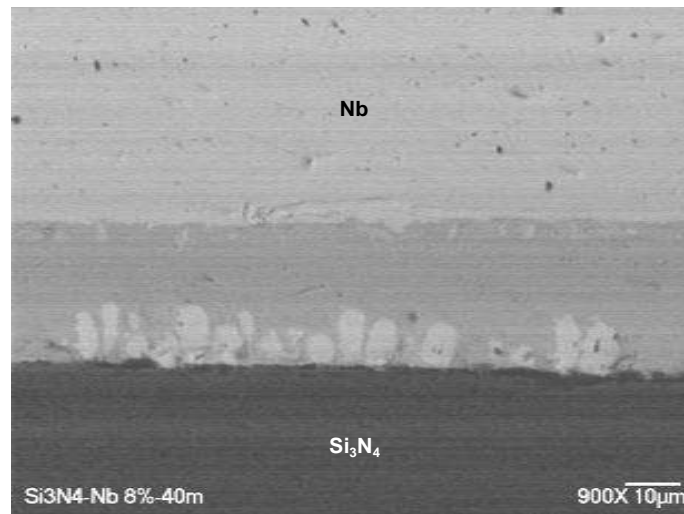


Figura 6.38 Vista de la sección transversal de la interfase Si_3N_4 -8/Cu-Zn/Nb unida a $1000^\circ\text{C}/40$ min.

En cuanto a las condiciones experimentales investigadas en el presente trabajo, es evidente que la cantidad de aditivos utilizados durante la preparación del cerámico tiene un efecto directo sobre la velocidad de descomposición del Si_3N_4 durante el proceso de unión. Cuando las preformas de Si_3N_4 tenían un alto contenido de aditivos (8% en peso), la fase líquida lograba conducir al compacto cerámico a un nivel de densificación alto (densidad relativa del

99%), lo cual reducía la porosidad abierta durante el proceso de sinterización. Esta observación anterior, no se promovía con una cantidad menor de aditivo (4% en peso) debido a que la sinterización en fase líquida era insuficiente, mientras que cierta porosidad abierta se mantenía (densidad relativa del 90%), tales resultados se confirmaron posteriormente en las micrografías superficiales mostradas en la Figs. 6.24(a-d).

Desde el punto de vista experimental durante el proceso de unión de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Nb}$, se observa que la descomposición del Si_3N_4 es más factible a $1000^\circ\text{C}/40$ min para las preformas cerámicas menos densas (en este caso, 4% en peso de aditivo) que a su vez inducen a una mayor migración de átomos de Si a través de la interfaz para promover la formación de componentes conteniendo silicio (véase Fig. 6.32 y Tabla 6.6). En contraste, cuando se utiliza una mayor cantidad de aditivos (8% en peso) durante la sinterización de las proformas cerámicas, se vuelve más difícil que el Si y $\text{N}_{2(\text{gas})}$ disocien durante el proceso de unión (véase Fig. 6.36 y 6.38) entonces debido a la baja velocidad de difusión de Si migrando hacia la parte metálica, se limita la formación de componentes conteniendo silicio. Por lo tanto, la descomposición del Si_3N_4 observada durante el proceso de unión y la constante difusión de Si es un fenómeno importante a considerar para optimizar el acoplamiento entre Si_3N_4 y metales activos.

Algunos, investigadores como (Petevs, 1996) han reportado que la evolución microestructural y la cinética de reacción durante la unión de Si_3N_4 a metal es complicada debido a la química de la interfase, la cual se ve afectada por las actividades de Si y N_2 . Posteriormente, (Do Nascimento et al., 2005) consideraron que la descomposición excesiva de Si promovía el crecimiento de la interfase y la formación de componentes intermetálicos en la zona de precipitación. Concluyeron, que la capa de reacción ideal debe ser delgada y densa, para permitir el mojado y a su vez actuar como una barrera de difusión para inhibir aún más la interacción entre el metal reactivo contenido en el elemento de unión (aleación) y el cerámico (Si_3N_4), lo que limitaría la formación de fases frágiles. Más recientemente, (Lemus-Ruiz et al., 2011) consideraban a la formación de siliciuros en las interfaces

Si₃N₄/metal como componentes frágiles que tenían un impacto negativo en la resistencia de unión.

6.2.3 Precipitados Nb-Si-Cu de la interfase Si₃N₄-4/Cu-Zn/Nb unida a 1000°C/40 min

Al no ser positivamente identificada la fase que corresponde a los precipitados de Nb-Si-Cu en la interfase Si₃N₄-4/Cu-Zn/Nb unida a 1000°C/40 min, cuya composición fué detecta previamente por los análisis de EPMA. Se especuló que el contenido de Cu detectado por los análisis de EPMA estuviera influenciado por la interacción del haz de electrones sobre la muestra, alcanzando esté un volumen de interacción mayor que el ocupado por el precipitado ó que los rayos X característicos que proveen la información de la composición química del material alcanzaran la matriz que envuelve el precipitado. Por lo tanto, se realizó estudio de EPMA variando el voltaje emitido por el MEB a los precipitados en forma de fibra (puntos O-T de la Fig. 6.32). La Fig. 6.39 muestra los picos característicos que se presentan en el precipitado (correspondientes al punto R de la Fig. 6.32) graficados como una función de voltaje de MEB usado durante el análisis por EPMA.

No obstante, que en teoría los elementos que componen nuestro material requieren de baja energía para ser detectados por EPMA, las gráficas obtenidas a partir de esté análisis demuestran que el ruido de fondo que se tiene usando bajos voltajes (1.5 a 3.0 KeV) no permiten observar la señal característica de los elementos que compone el precipitado. En contraste usar voltajes ≥ 5 KeV en el MEB nos permite adquirir una mayor radiación característica de los elementos que componen el precipitado que eventualmente nos preverán de un valor cuantitativo de dichos elementos. Los resultados obtenidos nos permiten indicar que aún usando bajos voltajes en los análisis por EPMA, donde el volumen de interacción del haz de electrones se reduce y por ende la posibilidad de que el valor cuantitativo obtenido se vea influenciado por el voltaje emitido también disminuye.

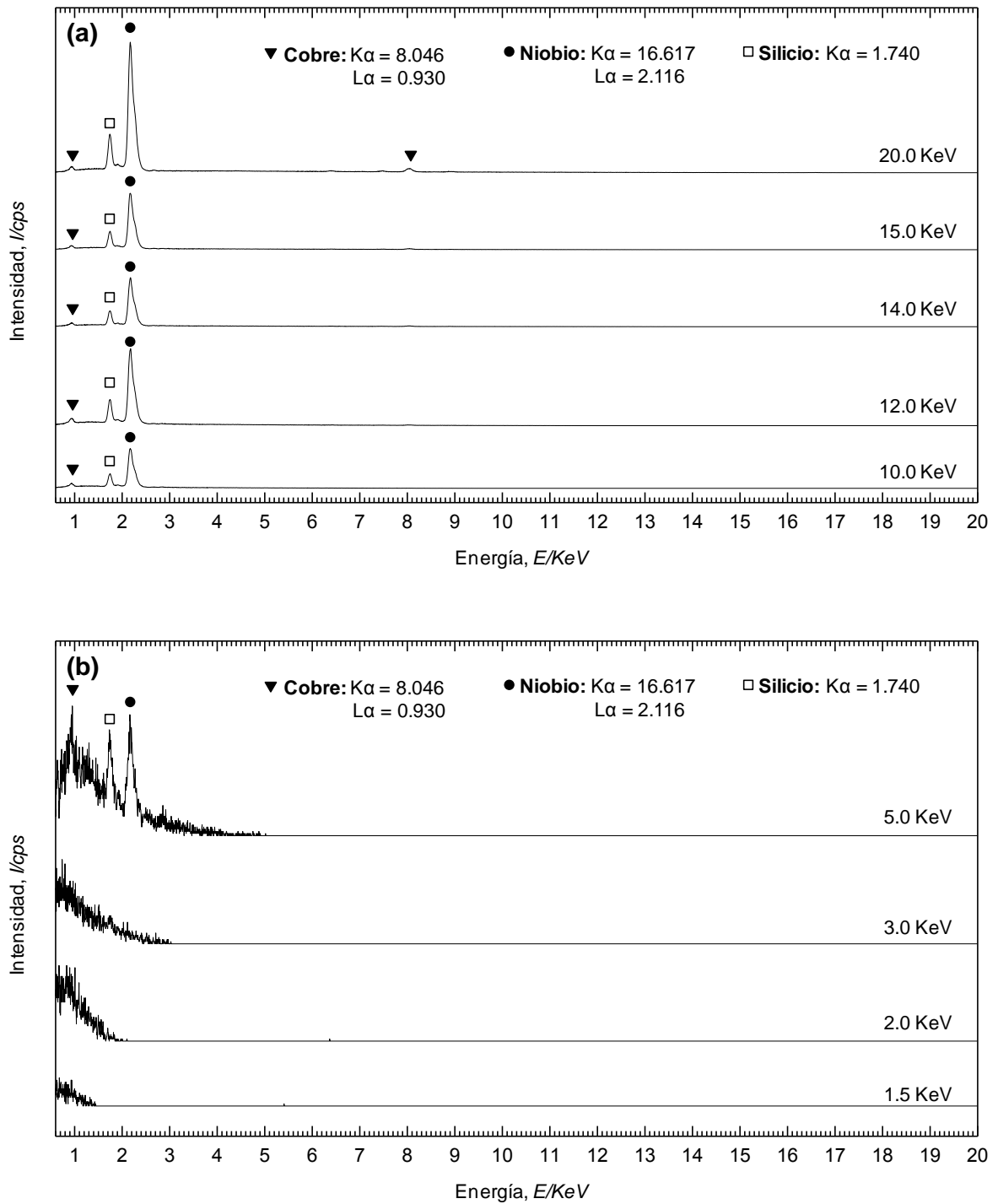


Figura 6.39 Señal de los picos característicos de los elementos que componen el precipitado R de la Fig. 6.32, como una función del voltaje utilizado durante el análisis por EPMA. Gráficas obtenidas a: (a) voltajes altos, 10-20 KeV; (b) voltajes bajos, 1.5-5 KeV.

Se observa que a voltajes tan bajos como 5 KeV, la señal característica de los tres elementos que componen el precipitado es claramente identificada (véase, Fig. 6.39a), además las señales emitidas muestra una gran consistencia con el voltaje de aceleración. En el caso particular de los elementos Cu y Nb detectados, la señal emitida corresponde a una líneas L_{α} de menor energía que K_{α} y por lo tanto, fácilmente absorbida por el precipitado, lo cual se contrapone a la teoría de que los rayos X de Cu hayan sido generados de la matriz ó por el material debajo del precipitado. (Goldstein et al., 2003) basado en cálculos sobre el volumen de interacción de electrones, determinó que muy poco, si es que algún elemento de la matriz de Cu circundante podría ser excitado por la nube del haz de electrones, incluso a voltajes de 20 KeV de aceleración. Finalmente, mencionar que este comportamiento reflejado por el precipitado (punto R de la Fig. 6.32) fué muy similar al obtenido para los demás precipitados analizados (puntos: O, P, Q, S y T). Por lo tanto, se sugiere que la fase que forma esté precipitado, cuya geometría se asemeja a una fibra corta está compuesta por estos elementos detectados (Nb-Si-Cu) y cuyos valores cuantitativos previamente obtenidos para el Cu (Tabla 6.6) efectivamente corresponden al análisis por EPMA del precipitado, sin embargo no podemos descartar la presencia del N en solución sólida dentro del precipitado, elemento que también se ve involucrado durante el proceso de unión y que no fue detectado por esta técnica, lo cual nos revelaría la presencia de una fase cuaternaria. (Paulasto & Kivilahti, 1995) utilizaron el proceso *Brazing* en la unión de Si_3N_4 a una aleación comercial $AgCu_{26.5}Ti_3$ (% en peso) a $900^{\circ}C$ por 5 min en horno de alto vacio, observaron una microestructuras similar, es decir una capa de reacción continua de granos columnares. Los análisis por EPMA mostraron que la composición correspondía al componente $(Ti, Si, Cu)_3N$. Concluyeron que por falta de información cristalográfica adicional la formula química no pudo ser confirmada. Por consiguiente, en nuestro caso en particular, más trabajo a futuro se requiere para tratar de identificar la fase que corresponde a este precipitado formado en la interfase de unión.

6.2.4 Nanodureza de la interfase Si_3N_4 -4/Cu-Zn/Nb unida a $1000^{\circ}C/40$ min

Con el propósito de tener una referencia de los valores de nanodureza exhibidos por los precipitados formados dentro de la interfase Si_3N_4 -4/Cu-Zn/Nb durante el

proceso de unión, se realizaron ensayos de nanoindentación. La Fig. 6.40 muestra imágenes de microscopía de fuerza atómica (MFA) de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4/Cu-Zn/Nb}$ unida a 1000°C por 40 min. La Fig. 6.40(a) corresponde a la morfología superficial observada por la interfase antes de los ensayos de nanodureza, mientras la Fig. 6.40(b) muestra la misma imagen después de realizadas las pruebas de indentación con una herramienta cuya geometría es piramidal delimitada por tres caras (punta, Berkovich). Es evidente que existen cambios topográficos en la superficie, lo cual nos permite asociar esta diferencia de alturas con los precipitados formados en la interfase durante el proceso de unión y que fueron previamente observados por MEB (véase, sección 6.2.2.3).

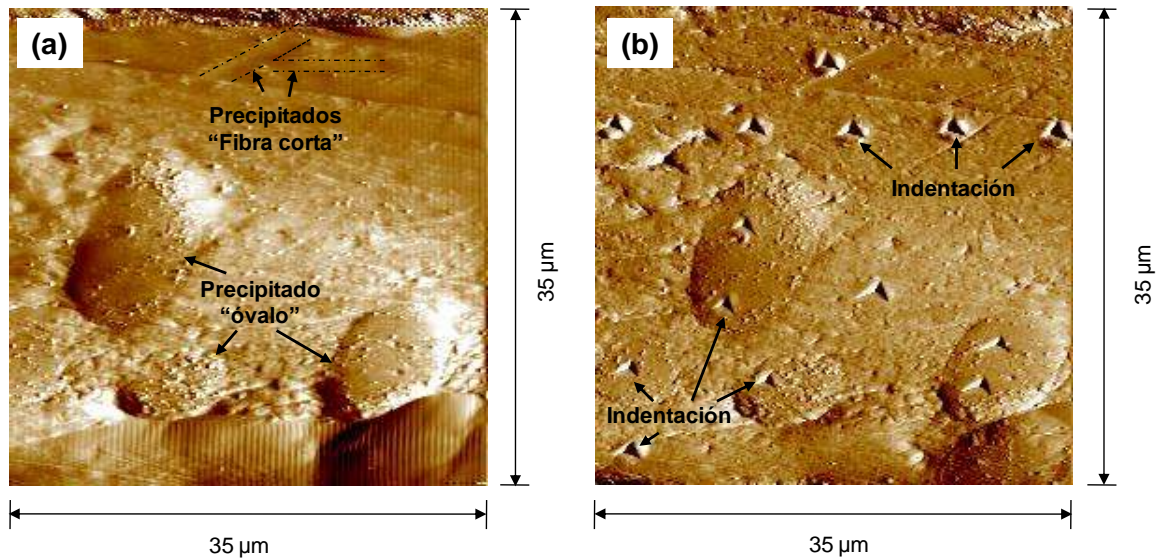


Figura 6.40 Imágenes superficiales por MFA de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4/Cu-Zn/Nb}$ unida a 1000°C por 40 min. Ambas imágenes similares: (a) previo al ensayo de dureza, (b) después de nanoindentada.

La Fig. 6.41(a) y (b) pertenecen a la sección transversal de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4/Cu-Zn/Nb}$ unida a 1000°C por 40 min, obtenidas por microscopía electrónica de barrido y microscopía

de fuerza atómica, respectivamente. La Fig. 6.41(a) muestra una micrografía por electrones retro-dispersados, donde en la zona cercana al Nb se pueden apreciar varios precipitados fracturados con forma de fibra corta. La Fig. 6.41(b) muestra una vista magnificada de dos de los precipitados mostrados en la imagen de la Fig. 6.41(a) obtenida por MFA, se observan las nano-indentaciones producidas sobre dichos precipitados y la matriz. Evidentemente, la huella producida por la punta Berkovich refleja la diferencia que existe en área, al aplicar una misma carga (3000 mN). La nanodureza correspondiente al punto A es 19.45 GPa, mientras que para los puntos B y C que se encuentran en la matriz, exhiben una disminución significativa en dureza (2.91 y 2.64 GPa, respectivamente).

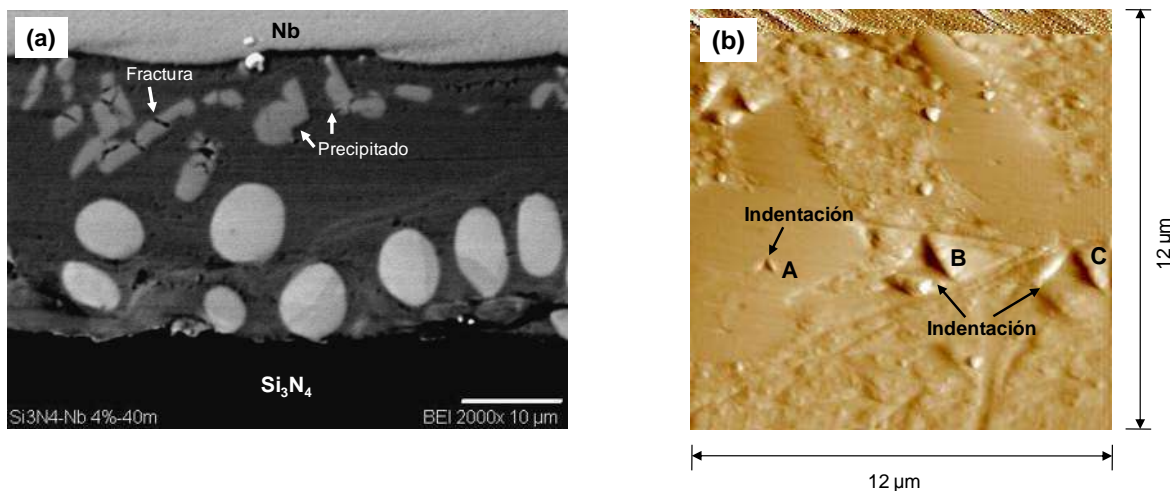


Figura 6.41 Sección transversal de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4/Cu-Zn/Nb}$ unida a $1000^\circ\text{C}/40$ min observada por: (a) microscopía electrónica de barrido, (b) microscopía de fuerza atómica.

Estos resultados obtenidos nos permiten sugerir que las fracturas exhibidas por los precipitados mostrados en la Fig. 6.41(a) están relacionadas con la gran dureza que presenta su microestructura. (Jadoon, et al., 2004) realizaron pruebas de resistencia al corte en uniones $\text{Si}_3\text{N}_4\text{/Cu/Fecralloy(Fe/22Cr/5Al)}$ producidas a 1100 y 1140°C por distintos tiempos (10-60 min). Observaron que se alcanzaba un valor máximo de resistencia en un tiempo de unión dado, seguido por un descenso notable de la misma a tiempos prolongados. Concluyeron que

el tiempo de permanencia durante el proceso de unión a 1100 y 1140°C mostraba un patrón de comportamiento similar, es decir existía un tiempo mínimo para la ruptura de óxidos superficiales y el mojado del substrato, seguido por un tiempo óptimo donde el suficiente mojado y la reacción interfacial ocurren produciendo una interfase delgada de reacción, logrando un buen ensamble y finalmente un tiempo excesivo que era perjudicial debido a que productos frágiles se formaban, usualmente siliciuros causando debilitamiento de la unión. En nuestro caso, es evidente que la interfase de la Fig. 6.41 corresponde a la etapa donde el tiempo excesivo es perjudicial para la resistencia de la unión.

La Tabla 6.7 lista los valores de nanodureza promedio obtenidos para las diferentes zonas de la interfase Si₃N₄-4/Cu-Zn/Nb unida a 1000°C/40 min, así como en los materiales base. Además, se presenta un promedio de los elementos que constituyen cada una de estas fases, datos obtenidos previamente por los análisis de EPMA (Tabla 6.6).

Tabla 6.7 Nanodureza de la interfase Si₃N₄-4/Cu-Zn/Nb unida a 1000°C/40 min

Zona de ensayo	Composición, % en peso	Nanodureza, GPa
Cerámico Si ₃ N ₄ (Material base)	45.4Si-54.5N	28.77 ^{+0.62} _{-0.48}
Precipitados “Fibra corta”, tipo-I	83.0Nb-9.0Si-7.9Cu	18.79 ^{+0.66} _{-0.64}
Precipitados “Fibra corta”, tipo-II	-	15.39 ^{+0.89} _{-0.87}
Precipitados “Fibra corta”, tipo-III	-	8.15 ^{+0.38} _{-0.30}
Matriz que rodea los precipitados	97.8Cu-1.2Nb-0.9Ag	2.57 ^{+0.08} _{-0.09}
Precipitados “Óvalo”	97.8Nb-2.2Cu	4.01 ^{+0.33} _{-0.35}
Niobio (Material base)	100Nb	2.82 ^{+0.12} _{-0.12}

Carga aplicada: P = 3000 mN

Los ensayos realizados en la interfase cerámico/metal nos permiten agrupar los precipitados con forma de fibra en tres distintos tipos. Los precipitados del tipo I que se caracterizan por exhibir los máximos valores de nanodureza ($H = 18.79^{+0.66}_{-0.64}$ GPa), y que además fueron claramente identificados a lo largo del presente estudio. Los precipitados del tipo II y III, que

sí bien, presentan valores de dureza menores que los del tipo I, también son indicadores de la gran dureza que se presenta dentro de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4/Cu-Zn/Nb}$ unida a $1000^\circ\text{C}/40$ min. Algunas de las posibles causas de la disminución en dureza de estos precipitados (tipo II y III) se describen con mayor detalle a continuación.

La Fig. 6.42 corresponde a una vista magnificada de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4/Cu-Zn/Nb}$ unida a $1000^\circ\text{C}/40$ min obtenida por MEB. Se observa en esta imagen un precipitado con forma de fibra corta después de haber sido indentado en tres ocasiones. No obstante, que las penetraciones con la punta Berkovich se programaron en un inicio para que se realizaran sobre la superficie del precipitado, es evidente que al realizar las indentaciones hubo una ligera desviación por parte del penetrador abarcando esta parte de la matriz. Lo cual, nos da valores de dureza incorrectos.

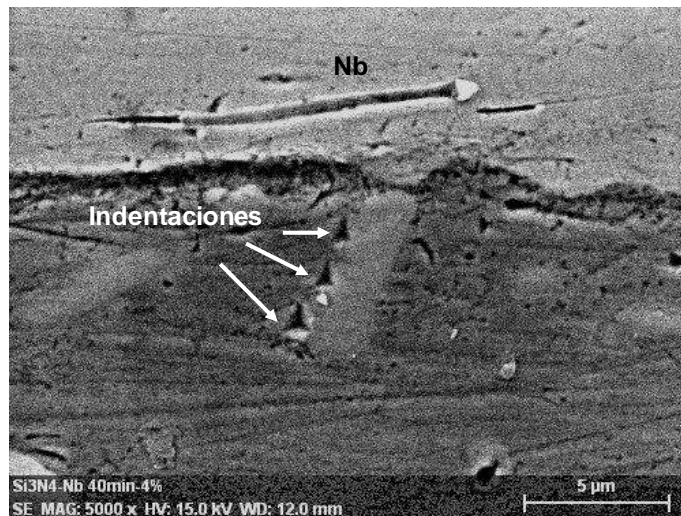


Figura 6.42 Vista magnificada de la sección transversal de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4/Cu-Zn/Nb}$ unida a $1000^\circ\text{C}/40$ min. (Evidentemente, el penetrador Berkovich abarcó ambas zonas: precipitado/matriz)

La Fig. 6.43(a) y (b) muestra la morfología superficial de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4/Cu-Zn/Nb}$ unida a $1000^\circ\text{C}/40$ min en 2 y 3 dimensiones, respectivamente. No obstante, que las imágenes obtenidas por MEB para esta interfase (véase, Figs. 6.31, 6.32 y 6.41(a)) revelaban una clara separación entre precipitados con forma de fibra y óvalo, la Fig. 6.43 obtenida por MFA muestra que entre los precipitados con forma de óvalo, existen precipitados adoptando la forma de fibra, es decir en proceso de transformación. Por lo tanto, se sugiere que algunos valores reducidos de dureza en precipitados con forma de fibra (tipo II y III) corresponden a indentaciones sobre estos precipitados en proceso de transformación.

Finalmente, otro factor que debe ser considerado como una causa de reportar valores erróneos de dureza es el empalme que puede existir entre precipitados de distinto tipo, es decir que al indentar con la punta Berkovich, el valor de dureza obtenido esté influenciado por la penetración de dos ó más fases distintas que estén encimadas.

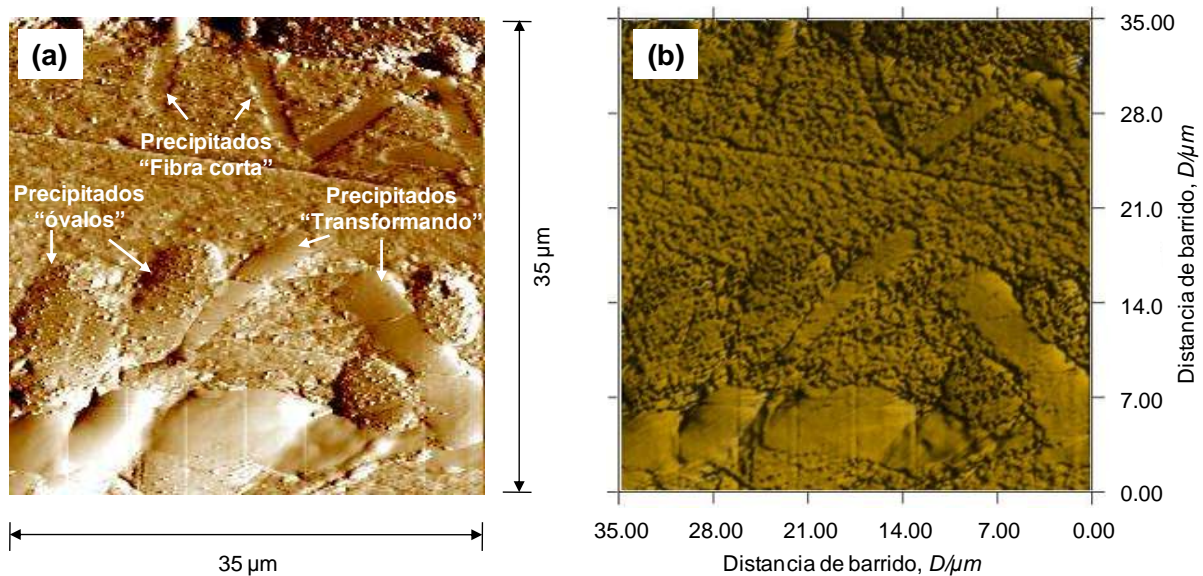


Figura 6.43 Interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4/Cu-Zn/Nb}$ unida a 1000°C por 40 min. Imágenes obtenidas a partir del programa Hystron Tribo View, vistas en (a) 2 dimensiones y, (b) 3 dimensiones.

Los resultados obtenidos sugieren que la migración excesiva de átomos de Si producto de una mayor descomposición del cerámico Si_3N_4 , eventualmente estimulará el crecimiento de la interfase y promoverá la formación de precipitados con forma de fibra corta, cuya dureza es elevada ($H=18.79^{+0.66}_{-0.64}$ GPa) comparado con la matriz ($H=2.57^{+0.08}_{-0.09}$ GPa). Por lo tanto, se sugiere que dichos precipitados son frágiles y podrían fracturar fácilmente, siendo puntos iniciadores de falla en la interfase, lo cual finalmente influirá en el comportamiento mecánico de la unión cerámico/metal. (Torvund et al., 1997) señalaron que las propiedades de la unión se relacionan con el espesor de la capa de reacción, la cual depende de las condiciones del proceso *Brazing* y cuya resistencia máxima de unión podría ser obtenida cuando el espesor en la capa de reacción tiene un valor moderado. En nuestro caso, es evidente que tiempos moderados en el proceso de unión (≤ 20 min) y el uso de una mayor cantidad de aditivo en la preforma cerámica (Si_3N_4-8) promueven la formación de una interface de reacción químicamente fuerte entre los dos materiales, eliminando la formación de porosidades dentro de la interfase, sin embargo a medida que transcurre el tiempo la interfase va creciendo en forma excesiva y se va debilitando el puente de unión debido a la naturaleza frágil de los componentes que se van formando en la interfase.

6.3 OXIDACION DE NITRURO DE SILICIO A TEMPERATURA ELEVADA

Los resultados presentados a continuación fueron obtenidos durante la estancia doctoral en Japón (*Nagaoka University of Technology*). Dos tipos de cerámicos con diferentes cantidades de aditivo: Si_3N_4 -4 y Si_3N_4 -12 (véase, Tabla 5.2) fueron producidos por arco eléctrico (SPS) con el propósito de ser usados como materia prima durante el proceso de oxidación a temperatura elevada. Los materiales cerámicos precursores usados fueron similares a los utilizados previamente en el proceso de sinterización mostrado anteriormente en la sección 6.1 (es decir, Si_3N_4 , Y_2O_3 y Al_2O_3). Sin embargo, en este caso el proveedor fué distinto, así como las condiciones de procesamiento. Por tal motivo nuevamente comenzaremos nuestro estudio con la caracterización de nuestros materiales precursores, seguido por un estudio basado en análisis de imágenes y predicciones termodinámicas que nos proporcionen una mejor comprensión sobre la correlación que existe entre usar diferentes composiciones y la cantidad de fase vítrea formada en cerámicos de Si_3N_4 . Además, una vez más analizaremos de forma breve, el comportamiento observado en cerámicos de Si_3N_4 producidos por arco eléctrico y finalmente enfocaremos nuestro estudio en el comportamiento que presentan los cerámicos de Si_3N_4 con diferente cantidad de aditivo al ser expuestos a tratamientos de oxidación a temperatura elevada.

6.3.1 Caracterización de la materia prima

Diversos factores pueden influir directamente en la consolidación y microestructura del cerámico, Por tal motivo y con la finalidad de tener una visión más clara al respecto, comenzaremos con un análisis elemental de nuestro material de partida.

6.3.1.1 Nitruro de silicio

La Fig. 6.44 muestra la micrografía por microscopía electrónica de barrido (MEB) de los polvos de α - Si_3N_4 a utilizar durante el proceso de sinterización. Se observan partículas finas de forma granular con tamaño $<1 \mu\text{m}$ formando aglomerados, además se puede ver la presencia de pequeñas partículas con forma de fibra corta que se relacionan con la microestructura de los cristales de β - Si_3N_4 (ver, tabla 6.8). (Perera et al., 2000) mencionaron

que la mayor parte de los polvos comerciales de α - Si_3N_4 contienen $\sim 5\%$ de β - Si_3N_4 derivado de su procesamiento, los cuales actúan como agentes nucleantes durante el proceso de sinterización.

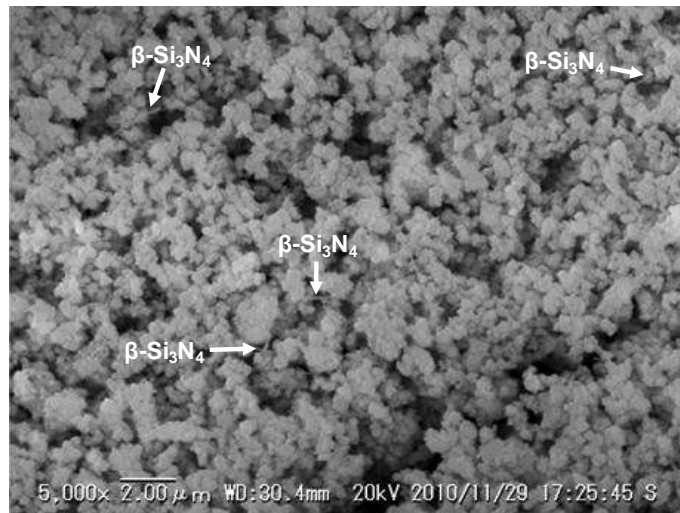


Figura 6.44 Morfología de los polvos de α - Si_3N_4 (*UBE Industries, LTD. Japan*).

La Tabla 6.8 presenta las principales impurezas contenidas para los polvos α - Si_3N_4 (datos del proveedor). Una comparación con los polvos de Si_3N_4 usados en la sección 6.1 reveló diferencias importantes. En este caso, existe una cantidad considerable de cristales β - Si_3N_4 ($<5.0\%$ en peso) en los polvos de inicio. El nitrógeno y oxígeno son componentes necesarios para la formación de cerámicos de Si_3N_4 y las demás impurezas encontradas son en cantidades menores y se tiene como perspectiva que no presente un efecto trascendental en la microestructura del cerámico.

Análisis por difracción de rayos X en la Fig. 6.45 muestran los picos característicos correspondientes a la fase α . Además, se observan pequeñas trazas de la fase β - Si_3N_4 , lo cual concuerda con lo visto en la imagen de MEB (Fig. 6.44).

Tabla 6.8 Impurezas de los polvos α - Si_3N_4 .

Impureza	Cantidad (% en peso)	Impureza	Cantidad (ppm)
β - Si_3N_4	<5.0	Hierro	<100.0
Nitrógeno	>38.0	Calcio	<50.0
Oxígeno	<2.0	Aluminio	<50.0
Carbono	<0.2	Cloro	<100.0

Datos del proveedor: UBE Industries, LTD. Japan

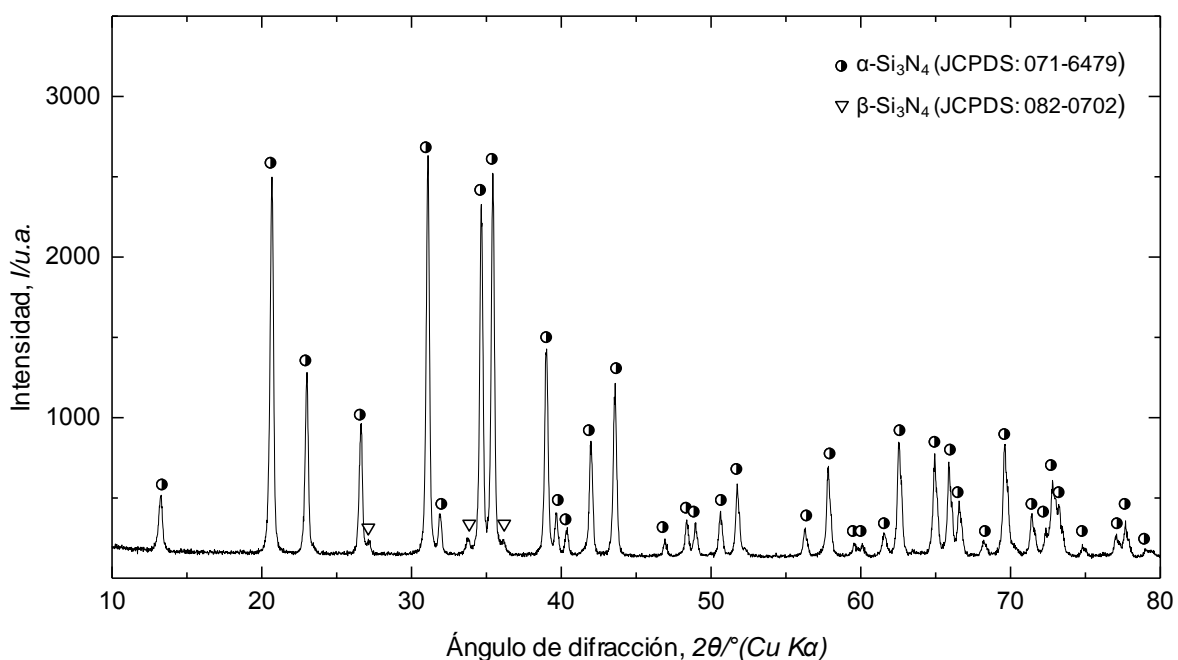


Figura 6.45 Patrón de difracción de rayos X de los polvos de Si_3N_4 .

6.3.1.2 Aditivos

La Fig. 6.46 muestra las micrografías de los polvos de Al_2O_3 e Y_2O_3 usados como aditivos. Evidentemente, existen diferencias morfológicas entre ambos aditivos. Mientras los polvos de Al_2O_3 son muy finos y tienden con relativa facilidad a formar aglomerados, los polvos de Y_2O_3 exhiben una morfología de forma irregular con tamaño de partícula $\leq 1 \mu\text{m}$.

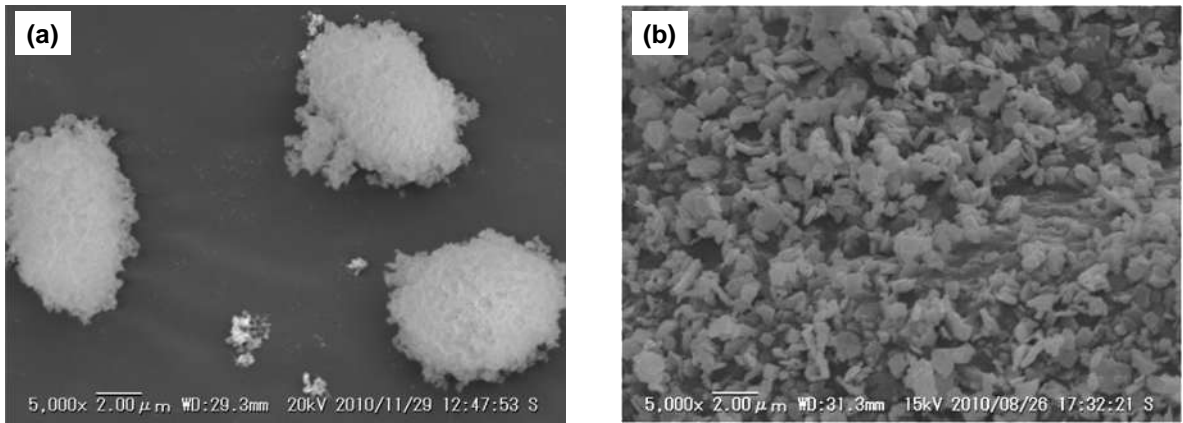


Figura 6.46 Morfología de los polvos usados como aditivos: (a) Al_2O_3 y (b) Y_2O_3 .

La Fig. 6.47 muestra los análisis de DRX para los aditivos usados en el proceso de sinterización.

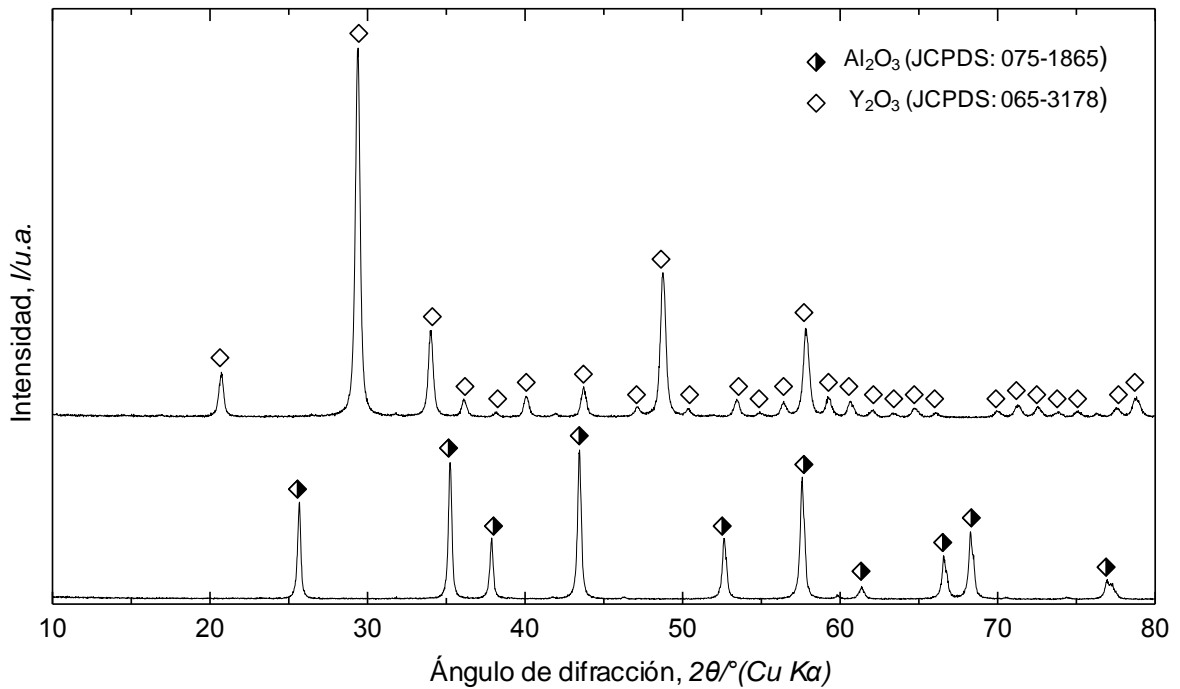


Figura 6.47 Patrón de difracción de rayos X de los polvos de Al_2O_3 e Y_2O_3 .

Observaciones en ambos patrones de DRX revelan que no existe la formación de picos característicos perteneciente a alguna otra fase que pudiera evidenciar la presencia de impurezas en nuestros materiales usados como aditivos.

6.3.1.3 Mezclado de polvos ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Con el propósito de confirmar la dispersión homogénea de nuestros polvos durante el proceso de mezclado se realizó un análisis cualitativo de los elementos constituyentes de la mezcla de polvos usando análisis por electrones retro-dispersados en MEB a la composición que contiene un total de 12% en peso de aditivo. Las imágenes son presentadas en la Fig. 6.48.

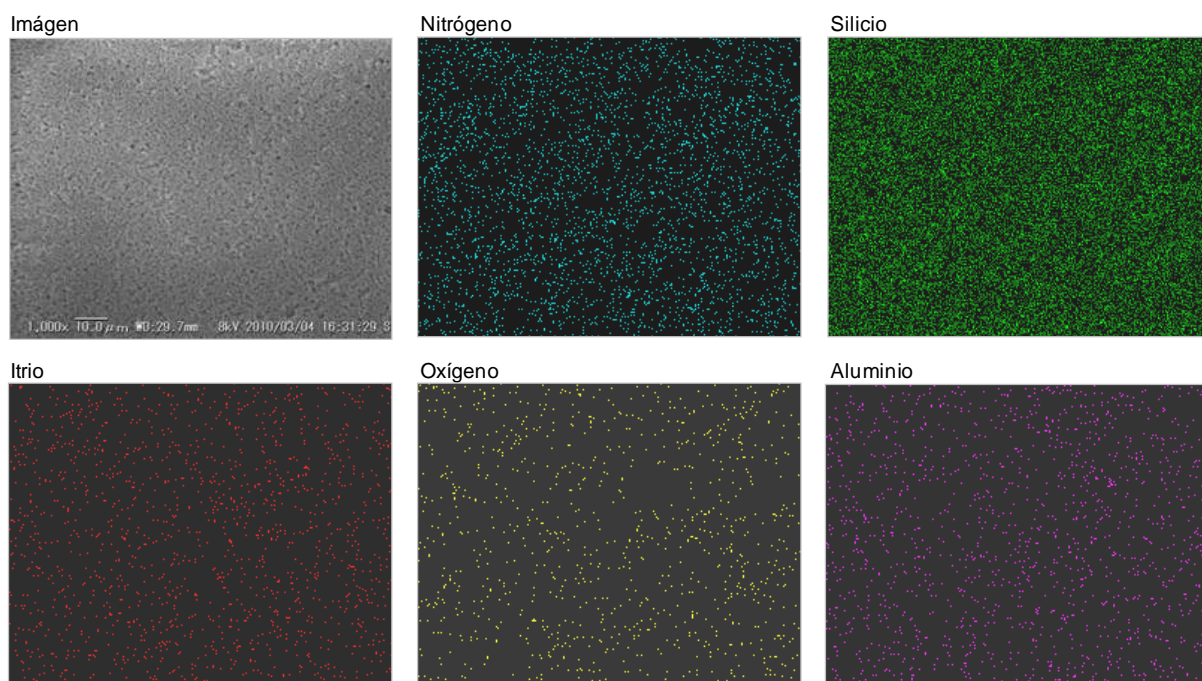


Figura 6.48 Distribución atómica de la composición de polvos $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-12}$ previamente mezclados.

A partir de los contrastes percibidos en las imágenes, se observa una distribución atómica

homogénea de todos los elementos que interactuaron durante el proceso de mezclado. Los resultados obtenidos sobre la mezcla de polvos son un indicativo de que los parámetros establecidos en nuestra técnica empleada (molino de bolas) resulto efectiva.

6.3.2 Caracterización de los cerámicos de Si_3N_4 sinterizados

La Fig. 6.49 muestra el porcentaje de densidad relativa en función del tiempo de los cerámicos de Si_3N_4 producidos por arco eléctrico usando dos composiciones distintas (Si_3N_4 -4 y Si_3N_4 -12). Los resultados obtenidos son similares a los mostrados en la Fig. 6.10, es decir la densidad máxima de los cerámicos de Si_3N_4 se alcanza en un tiempo relativamente corto, además de que se observa una gran dependencia de la velocidad de compactación con respecto a la cantidad de aditivo, tal como lo observaron (Chen et al., 2006) al sinterizar Si_3N_4 con distintas cantidades de aditivos usando la técnica SPS.

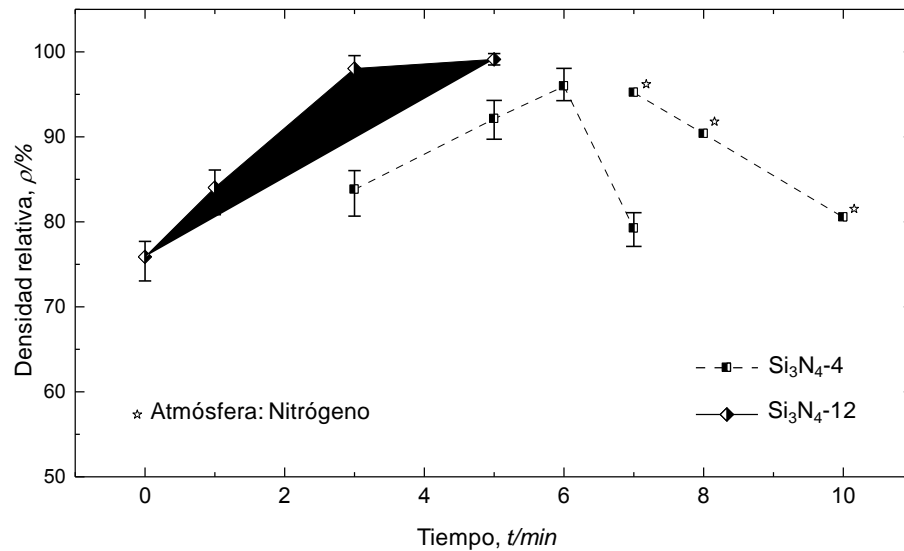


Figura 6.49. Densidad relativa como una función del tiempo de encogimiento de cerámicos de Si_3N_4 sinterizados por SPS a 1500°C (véase, tabla 5.2).

A partir, de la Fig. 6.49 la mayor diferencia distintiva en el porcentaje de densidad relativa provocada por la disminución en la cantidad de aditivo se puede apreciar en las muestras que fueron sinterizadas a 1500°C por 3 min, donde la densificación media alcanzada para la muestra conteniendo un total de 4% en peso de aditivo (muestra, Si₃N₄-4) es 83.8% e incrementa a 98.04% cuando la cantidad total de aditivo aumenta a 12% en peso (muestra, Si₃N₄-12). Las máximas densidades relativas promedio son 95.95 y 99.12%, obtenidas en cerámicos de la serie Si₃N₄-4 (1500°C/6min) y Si₃N₄-12 (1500°C/5min), respectivamente. Mientras la densificación incrementa con el tiempo de exposición a temperatura elevada, la descomposición térmica de Si₃N₄ también aumenta siendo éste un factor para que la densidad decline (caso Si₃N₄-4, 1500°C/7 min). El uso de una atmósfera de nitrógeno (caso Si₃N₄-4, 1500°C/7-10 min) suprime la velocidad de descomposición unos pocos segundos sin que se logre una mayor densificación en el material. Similar comportamiento reportaron (Mitomo et al., 1977) al producir cerámicos de Si₃N₄ a temperaturas de 1450-1900°C usando una atmósfera de nitrógeno. Observaron que la densidad relativa del cerámico era mayor conforme la temperatura incrementaba, sin embargo concluyeron que la disociación del Si₃N₄ tenía una mayor influencia en la densificación final del compacto.

Las Figs. 6.50 y 6.51 muestran los patrones de difracción de rayos X correspondientes a las muestras de la serie Si₃N₄-4 y Si₃N₄-12, respectivamente. La Fig. 6.50 correspondiente a las muestras conteniendo 4% en peso del total de aditivos (Y₂O₃-Al₂O₃) y que fueron sinterizadas a 1500°C por diferentes tiempos, es decir 3, 5, 6 y 7 min. Sí bien, hasta los 6 min se observa un avance continuó en la transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$ con un consecuente mejoramiento en densificación (Fig. 6.49), también es evidente que para tiempos mayores (7 min, en este caso) los picos característicos de la fase β se ven notablemente reducidos, acompañado por una disminución en densidad relativa permitiendo que la fase α -Si₃N₄ sea retenida por un lapso de tiempo mayor. Para las condiciones de sinterización establecidas en los cerámicos de la serie Si₃N₄-4 en el presente trabajo, los resultados sugieren que debido a la escases de líquido durante el proceso de sinterización y la inminente descomposición del Si₃N₄ es imposible alcanzar la completa transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$, así como una mejora en densificación del cerámico. (Miranzo et al., 2011) usando la técnica SPS para fabricar

cerámicos de Si_3N_4 con un similar porcentaje de aditivo al que se usó en el presente estudio (es decir, 4% en peso del total de aditivos ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$)) y condiciones de sinterización de $1600^\circ\text{C}/5$ min. Observaron altos contenidos de fase α (43%) retenidos en el cerámico, evidenciando que no se alcanza la completa transformación de fase para las condiciones establecidas. Estas observaciones concuerdan en buena medida con lo visto en nuestros análisis de DRX.

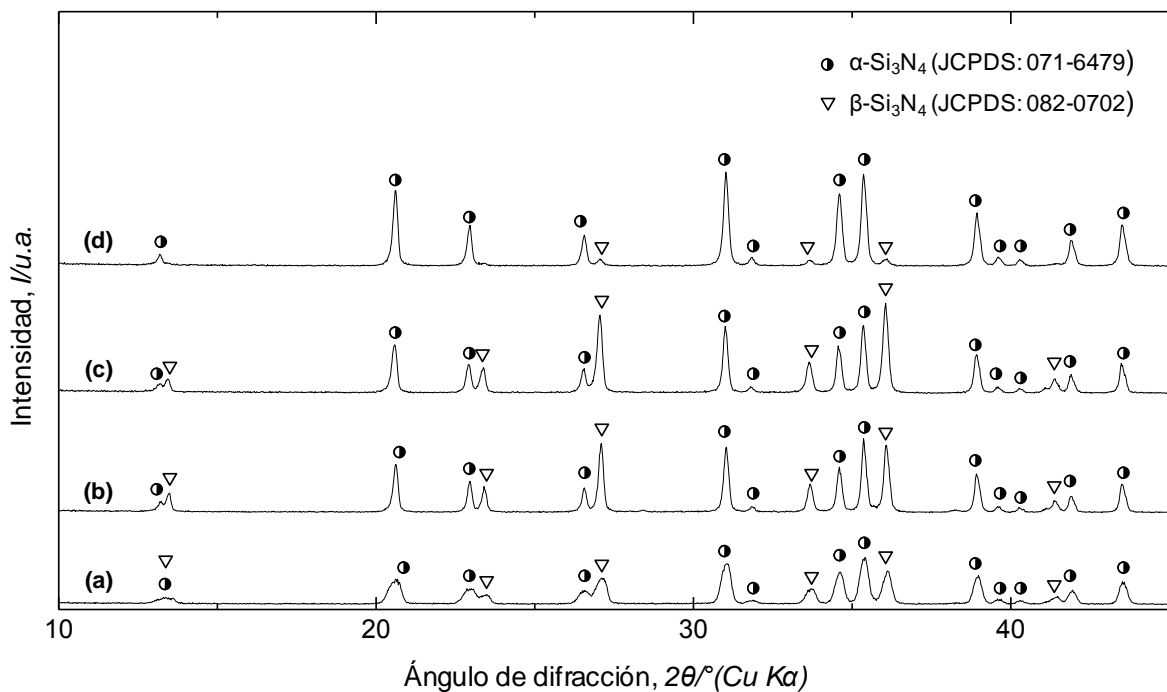


Figura 6.50 Patrón de DRX de muestras $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4}$ sinterizadas a 1500°C por (a) 3, (b) 5, (c) 6 y (d) 7 min.

La Fig. 6.51 correspondiente a las muestras conteniendo un 12% en peso del total de aditivos ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$) y que fueron sinterizados a 1500°C a diferentes tiempos, es decir 0, 1, 3 y 5 min. Aunque, a tiempos de 0 y 1 min se aprecia que la muestra no puede lograr la completa transformación de fase ($\alpha \rightarrow \beta$) y el nivel de densificación alcanzado aún es bajo (Fig. 6.49). La presencia de la fase β se vuelve evidente por DRX a tiempos de calentamiento por encima

de los 3 min, mostrando que la completa transformación de fase acompañado de un nivel de densificación elevado (~99%) ha sido alcanzada en los cerámicos Si_3N_4 producidos.

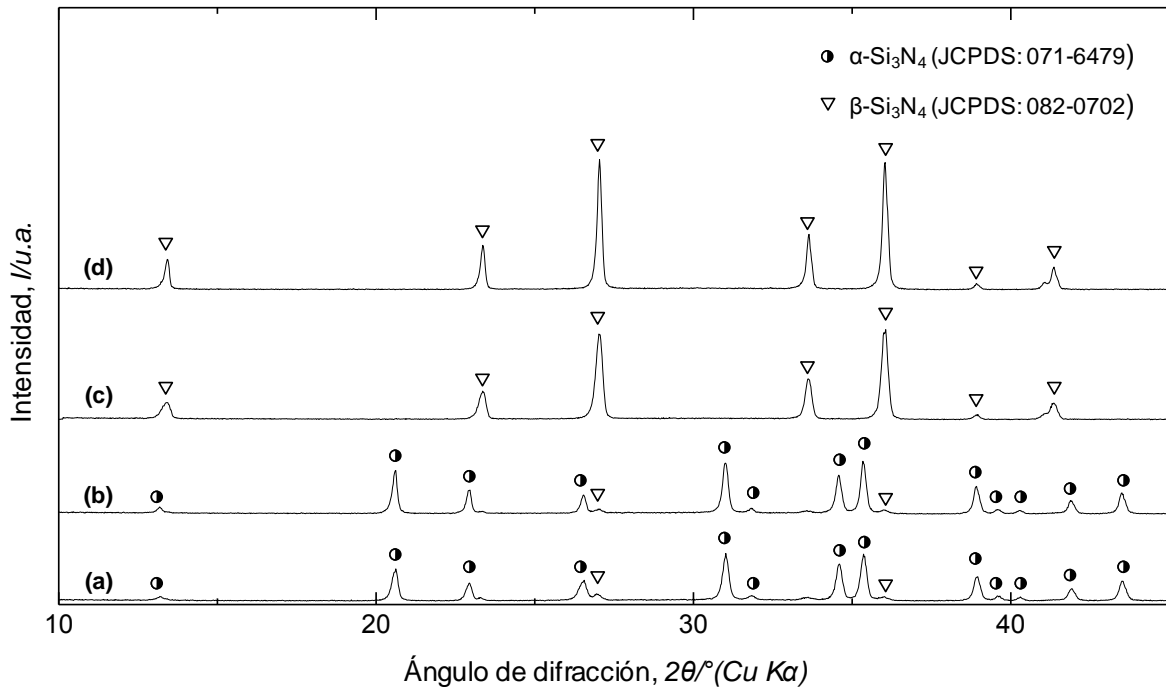


Figura 6.51 Patrón de DRX de muestras Si_3N_4 -12 sinterizadas a 1500°C por (a) 0, (b) 1, (c) 3 y (d) 5 min.

6.3.3 Microdureza Vickers de los cerámicos de Si_3N_4 sinterizados

La microdureza Vickers en función del tiempo de sinterización fué graficada en la Fig. 6.52. El máximo valor medio obtenido en estas pruebas desarrolladas es $\text{HV}_{(4.9\text{N})}=16.41$ GPa correspondiente a la composición con 12% en peso de aditivo ($1500^\circ\text{C}/5$ min). En el caso de las muestras sinterizadas con un total de 4% en peso de aditivo, se observa un comportamiento similar al obtenido en la densificación del material (Fig. 6.49) es decir, un valor promedio máximo de $\text{HV}_{(4.9\text{N})}=15.46$ GPa para la muestra de Si_3N_4 -4 sinterizada a $1500^\circ\text{C}/6$ min, seguido de una reducción significativa de dureza a $1500^\circ\text{C}/7$ min producto de la descomposición y subsecuente evaporación de nitrógeno en el Si_3N_4 .

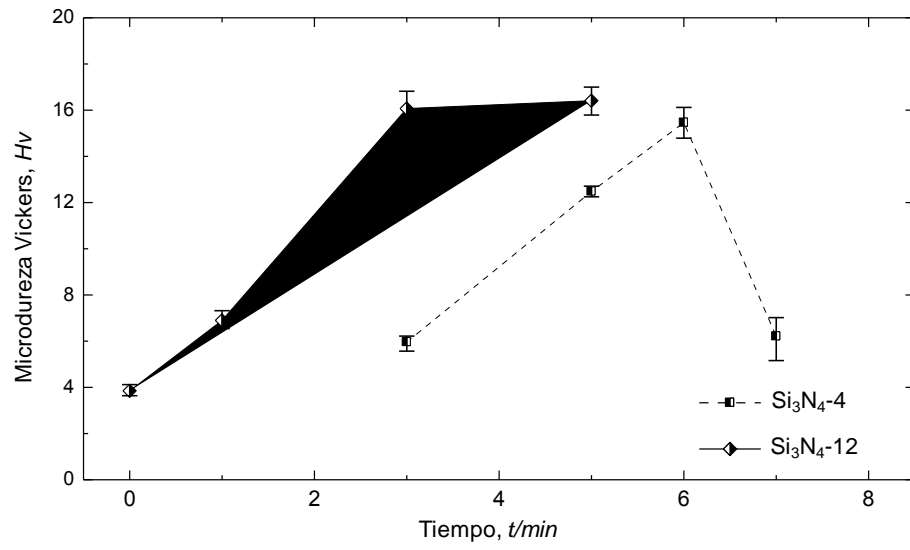


Figura 6.52 Microdureza Vickers de Si₃N₄.

Conclusiones

La técnica de pulsos eléctricos (SPS) ha sido usada para densificar polvos comerciales de α - Si_3N_4 puro, conteniendo adiciones de Y_2O_3 (0-7.5% en peso) y Al_2O_3 (0-4.5% en peso). Los cerámicos de Si_3N_4 fueron seleccionados para realizar uniones de Si_3N_4 /metal y oxidación a temperatura elevada. De la experimentación realizada en las distintas etapas del presente estudio y en base a los análisis, las siguientes conclusiones pueden ser resumidas:

❖ SINTERIZACIÓN DE NITRURO DE SILICIO POR PULSOS ELECTRICOS (SPS)

1. Pulsos eléctricos (SPS) muestra la posibilidad de fabricar compuestos de α/β - Si_3N_4 altamente densos (muestras Si_3N_4 -8), a partir de 1500°C y tiempos \geq a 3 min usando una baja presión y abastecidos por la presencia de aditivos.
2. El mejor valor de dureza obtenido en estos experimentos desarrolla un máximo de $H_{V(196.1N)}=1588$ y corresponde a las muestras de la serie Si_3N_4 -8 ($1500^\circ\text{C}/20$ min). Además, se encontró que mayores tiempos de sinterización no necesariamente conllevan a mayor dureza del material.
3. Análisis por DRX revelan la presencia de γ - Si_3N_4 obtenido por SPS a muy baja presión comparado con las técnicas de síntesis a alta presión y temperatura elevada (HP/HT). Ambas técnicas de consolidación (HP/HT) y (SPS), experimentan similitudes en sus sistemas de calentamiento rápido y enfriamientos súbitos. Por lo tanto, la concepción que se tiene de que la fase cúbica de Si_3N_4 sólo puede ser obtenida a presiones elevadas contradice nuestras observaciones y resultados obtenidos, y pone una vez más de manifiesto, la efectividad del proceso SPS en la consolidación de una amplia gama de materiales con microestructuras novedosas.
4. La evolución morfológica de polvos α - Si_3N_4 a lo largo del tratamiento por SPS ha sido

mostrada, así como las geometrías intermedias divulgadas por cristales de Si_3N_4 antes de adoptar la vista hexagonal, es dada en este trabajo.

5. Los análisis de MEB revelan que las muestras de la serie Si_3N_4 -4 conteniendo un total de aditivos de 4% en peso (Y_2O_3 - Al_2O_3) experimentan un menor crecimiento de grano β comparado con las muestras de la serie Si_3N_4 -8 conteniendo un total de aditivos de 8% en peso.

❖ UNIÓN Si_3N_4 /METAL POR BRAZING

1. Una capa de reacción continua, homogénea y libre de porosidades fue obtenida en ensambles producidos a 1000°C por tiempos ≥ 20 min. Además, los resultados revelan la afinidad del Nb por el cerámico.
2. El espesor de la capa de reacción (interfase) se incrementa con la exposición prolongada a temperatura elevada. Al mismo tiempo la disociación de los cerámicos de Si_3N_4 y la evaporación del Zn ocurren durante el proceso de unión. Es evidente que para nuestro caso, la formación de los precipitados en forma de fibra es indirectamente determinada por los aditivos de sinterización.
3. La difusión atómica de silicio ocurre en la interfase cerámico/metal, lo cual fue influenciado por la cantidad de aditivo usado en los cerámicos de Si_3N_4 , es decir la formación de precipitados en forma de fibra corta para la interface $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Zn/Nb}$ podría evitarse reduciendo el tiempo de unión.
4. La nanodureza obtenida para los precipitados con forma de fibra ($H=18.79^{+0.66}_{-0.64}$ GPa) en comparación con la matriz ($H=2.57^{+0.08}_{-0.09}$ GPa) revela la fragilidad que se puede llegar a presentar en la interfase de unión cerámico/metal, siendo esta una posible causante de falla en los ensambles producidos.

Lista de Figuras

Capítulo 1:

Figura 1.1 Componentes comerciales de nitruro de silicio.

Capítulo 2:

Figura 2.1 Mecanismo de sinterización de cerámicos basados en Si_3N_4 conteniendo aditivos.

Figura 2.2 Anillos de alternancia para la estructura idealizada de Si_3N_4 . Secuencia de capas: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (ABCD) y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (ABAB) reportado por (Lee & Rainforth, 1994)

Figura 2.3 Cristal de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Figura 2.4 Esquema del proceso sinterización por pulsos eléctricos, SPS.

Figura 2.5 Número de publicaciones incluyendo artículos y memorias de conferencias sobre materiales base Si_3N_4 sinterizados por SPS. Datos obtenidos del ISI Web of knowledge.

Capítulo 3:

Figura 3.1 Clasificación de uniones cerámico-metal.

Figura 3.2 Esquema ilustrativo de diversos defectos en uniones cerámico-metal.

Capítulo 5:

Figura 5.1 Esquema representativo de las distintas etapas desarrolladas en el presente estudio.

Figura 5.2 Diagrama del equipo de secado por atomización.

Figura 5.3 Secuencia de preparación de la muestra (a) pesar los polvos, (b) verter los polvos en el dado de grafito y (c) montaje final del dado.

Figura 5.4 Representación esquemática del arreglo tipo sándwich.

Figura 5.5 Ciclo de calentamiento para las uniones de Si_3N_4 /metal.

Figura 5.6 Cerámico de Si_3N_4 previo al proceso de oxidación a temperatura elevada.

Capítulo 6:

Figura 6.1 Morfología de los polvos de α - Si_3N_4 (*Thoshiba Ceramics Co, LTD., USA*).

Figura 6.2 Patrón de difracción de rayos X de los polvos de Si_3N_4 .

Figura 6.3 Distribución del tamaño de partícula de α - Si_3N_4 .

Figura 6.4 Morfología de los polvos usados como aditivos: (a) Al_2O_3 y (b) Y_2O_3 .

Figura 6.5 Patrón de difracción de rayos X de los polvos de Al_2O_3 e Y_2O_3 .

Figura 6.6 Distribución atómica de la composición de polvos Si_3N_4 -8 previamente mezclados.

Figura 6.7 Representación gráfica de la descomposición del Si_3N_4 con el incremento de temperatura. (Obtenida, a partir del FactSage 6.3).

Figura 6.8 Diagrama ternario para el sistema SiO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3 .

Figura 6.9 Representación gráfica de la formación de SiO_2 en función de la temperatura y en presencia de Si_3N_4 y oxígeno (Obtenida, a partir del FactSage 6.3).

Figura 6.10. Densidad relativa como una función del tiempo de encogimiento de cerámicos de Si_3N_4 sinterizados por SPS a 1500°C (ver, Tabla 5.2).

Figura 6.11. Muestras de cerámicos de Si_3N_4 sinterizados por SPS a 1500°C por (a) 5, (b) 10 y (c) 20 min (Todas las muestras fueron originalmente preparadas usando 1.5 g de polvos). Después de 10 min de sinterización, no es evidente el encogimiento.

Figura 6.12. Morfología de los polvos y superficie fracturada de Si_3N_4 sin aditivos. (a) Polvos de α - Si_3N_4 puros tal como se recibieron y, (b) mismos polvos después de ser sometidos al proceso de sinterización por SPS a $1500^\circ\text{C}/20$ min (Los polvos remanentes después de la sinterización prácticamente no reaccionaron, densidad relativa $\sim 60\%$).

Figura 6.13. Patrón de DRX de la muestra Si_3N_4 -0 sinterizada a 1500°C por 20 min

Figura 6.14. Patrón de DRX de muestras Si_3N_4 -4 sinterizadas a 1500°C por (a) 5, (b) 10 y (c) 20 min

Figura 6.15. Patrón de DRX de muestras Si_3N_4 -8 sinterizadas a 1500°C por (a) 0, (b) 3 y (c) 20 min.

Figura 6.16. Superficie fracturada de la muestra Si_3N_4 -8 sinterizada a 1500°C por 3 min. (a) Microestructura de $\alpha/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ orientada isotrópicamente; (b) Similar microestructura, pero exhibiendo un cristal prismático $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ con un crecimiento exagerado (ver, centro de la imagen).

Figura 6.17. Superficie fracturada de la muestra Si_3N_4 -8 sinterizada a 1500°C por 3 min. (a) Morfología cubica/piramidal de cristales de Si_3N_4 en su camino de adoptar la forma hexagonal, (b) similar cristal.

Figura 6.18. Superficie fracturada de la muestra Si_3N_4 -8 sinterizada a 1500°C por 3 min. Cristales prismáticos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ eventualmente creciendo. (Observé el plano liso desarrollándose sobre la parte externa del plano prismático del cristal más grande).

Figura 6.19. Crecimiento de cristales: (a) Modelo teórico basado en energías de enlaces; (b) Modelo gráfico por computadora para la estructura de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$; (c-d) Cristales $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ eventualmente creciendo con diferentes formas en los extremos basales: cónico piramidal interno/externo.

Figura 6.20. Cambios geométricos sufridos por las partículas de Si_3N_4 .

Figura 6.21 Dureza Vickers de Si_3N_4 .

Figura 6.22. Patrón de DRX de muestras sinterizadas a 1500°C , correspondientes a la serie Si_3N_4 -4 (a y b) y serie Si_3N_4 -8 (c y d).

Figura 6.23. (a) y (b) Superficie fracturada de los especímenes Si_3N_4 -4 sinterizados a 1500°C por 20 min. Los granos irregulares vistos en (a-b) corresponden $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ en camino de transformarse a β . (c) y (d) Superficie fracturada de los especímenes Si_3N_4 -8 sinterizados a 1500°C por 3 min. Los cristales hexagonales vistos en (c-d) son granos $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

- Figura 6.24.** (a) y (b) Morfología superficial de la muestra $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4}$ densificada a $1500^\circ\text{C}/20$ min. (c) y (d) Morfología superficial de la muestra $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-8}$ densificada a $1500^\circ\text{C}/20$ min. Es evidente las diferencias en la morfología de las superficies.
- Figura 6.25.** Patrón de difracción de rayos X de las láminas de la aleación Cu-Zn y Nb.
- Figura 6.26** Vista de la sección transversal de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4}/\text{Cu-Zn}/\text{Nb}/\text{Cu-Zn}/\text{AISI 304}$ unida a $1000^\circ\text{C}/20$ min.
- Figura 6.27** Vista magnificada de la sección transversal de la interfase Nb/Cu-Zn/AISI 304 unida a $1000^\circ\text{C}/20$ min. (interfase 1, Fig. 6.26).
- Figura 6.28** Análisis longitudinal por EPMA a través de la interfase 1, Nb/Cu-Zn (zona B, Fig. 6.27) unida a $1000^\circ\text{C}/20$ min.
- Figura 6.29** Vista magnificada de la sección transversal de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4}/\text{Cu-Zn}/\text{Nb}$ unida a $1000^\circ\text{C}/20$ min. (interfase 2, Fig. 6.26).
- Figura 6.30** Vista magnificada de la sección transversal de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4}/\text{Cu-Zn}/\text{Nb}$ unida a $1000^\circ\text{C}/20$ min. (interfase 2, Fig. 6.26).
- Figura 6.31** Vista de la sección transversal de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4}/\text{Cu-Zn}/\text{Nb}$ unida a $1000^\circ\text{C}/40$ min.
- Figura 6.32** Vista de la sección transversal de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4}/\text{Cu-Zn}/\text{Nb}$ unida a $1000^\circ\text{C}/40$ min.
- Figura 6.33** Distribución atómica de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4}/\text{Cu-Zn}/\text{Nb}$ unida a $1000^\circ\text{C}/40$ min.
- Figura 6.34** Análisis longitudinal por EPMA a través de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4}/\text{Cu-Zn}/\text{Nb}$ unida a $1000^\circ\text{C}/40$ min.
- Figura 6.35** Vista de la sección transversal de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-8}/\text{Cu-Zn}/\text{Nb}/\text{Cu-Zn}/\text{AISI 304}$ unida a $1000^\circ\text{C}/20$ min.
- Figura 6.36** Vista magnificada de la sección transversal de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-8}/\text{Cu-Zn}/\text{Nb}$ unida a $1000^\circ\text{C}/20$ min. (interfase 2, Fig. 6.35).
- Figura 6.37** Análisis longitudinal por EPMA a través de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-8}/\text{Cu-Zn}/\text{Nb}$ unida a $1000^\circ\text{C}/20$ min.
- Figura 6.38** Vista de la sección transversal de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-8}/\text{Cu-Zn}/\text{Nb}$ unida a $1000^\circ\text{C}/40$ min.

- Figura 6.39** Señal de los picos característicos de los elementos que componen el precipitado R de la Fig. 6.32, como una función del voltaje utilizado durante el análisis por EPMA. Gráficas obtenidas a: (a) voltajes altos, 10-20 KeV; (b) voltajes bajos, 1.5-5 KeV.
- Figura 6.40** Imágenes superficiales por MFA de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4/Cu-Zn/Nb}$ unida a 1000°C por 40 min. Ambas imágenes similares: (a) previó al ensayo de dureza, (b) después de nanoindentada.
- Figura 6.41** Sección transversal de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4/Cu-Zn/Nb}$ unida a $1000^\circ\text{C}/40$ min observada por: (a) microscopía electrónica de barrido, (b) microscopía de fuerza atómica.
- Figura 6.42** Vista magnificada de la sección transversal de la interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4/Cu-Zn/Nb}$ unida a $1000^\circ\text{C}/40$ min. (Evidentemente, el penetrador Berkovich abarcó ambas zonas: precipitado/matriz)
- Figura 6.43** Interfase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4/Cu-Zn/Nb}$ unida a 1000°C por 40 min. Imágenes obtenidas a partir del programa Hystron Tribo View, vistas en (a) 2 dimensiones y, (b) 3 dimensiones.

Lista de Tablas

Capítulo 2:

Tabla 2.1 Propiedades de las fases cristalinas del nitruro de silicio.

Capítulo 3:

Tabla 3.1 Propiedades físicas de los materiales usados en la unión cerámico/metal.

Capítulo 5:

Tabla 5.1 Materiales precursores.

Tabla 5.2 Composición química de las muestras sinterizadas por pulsos eléctricos, (% en peso).

Tabla 5.3 Condiciones de procesamiento para SPS-1050.

Tabla 5.4 Forma y dimensiones de los materiales usados en la unión Si_3N_4 /metal.

Capítulo 6:

Tabla 6.1 Impurezas de los polvos $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (ppm).

Tabla 6.2 Resultados comparativos de la densidad relativa de cerámicos de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ sinterizados con diversas técnicas y condiciones.

Tabla 6.3 Análisis cuantitativo de los elementos químicos principales contenidos en el acero inoxidable AISI 304 (% en peso).

Tabla 6.4 Resultados experimentales de la unión Si_3N_4 /AISI 304 por *Brazing*.

Tabla 6.5 Análisis por EPMA para la interfase Si_3N_4 /Cu-Zn/Nb mostrada en la Fig. 6.30.

Tabla 6.6 Análisis por EPMA para la interfase Si_3N_4 /Cu-Zn/Nb mostrada en la Fig. 6.32.

Tabla 6.7 Nanodureza de la interfase Si_3N_4 -4/Cu-Zn/Nb unida a $1000^\circ\text{C}/40$ min

REFERENCIAS

Amato, I., Martorana, D., Silengo, B. (1977).

Some considerations on the kinetics of hot-pressing alpha-silicon nitride powder.
Materials Science and Engineering, Vol. 28, p. 215-220.

Andrews, P., Riley, F.L. (1989).

The microstructure and composition of oxide films formed during high temperature oxidation of a sintered silicon nitride.
Journal of the European Ceramic Society, Vol. 5, p. 245-256.

Askeland, D.R. (1998).

Ciencia e ingeniería de los materiales.
3ra. Edición, ISBN:0-534-93423-4. International Thomson Editores, S. A. de C. V.: México, D.F., pp. 413-415.

Bai, L., Mao, X., Shen, W., Ge, C. (2007a).

Comparative study of β -Si₃N₄ powders prepared by SHS sintered by spark plasma sintering and hot pressing. Journal of University of Science and Technology Beijing, Vol. 14, No. 3, p. 271-275.

Bai, L., Zhao, X.Y., Ge, C.C. (2007b).

Sintering of β -Si₃N₄ powder prepared by self-propagating high-temperature synthesis (SHS).
Materials Science Forum, Vols. 546-549, p. 2179-2182.

Bai, Y.J., Wang, C.G., Qi, Y.X., Zhu, B., Wang, Y.X., Liu, Y.X., Geng, G.L. (2006).

Rapid synthesis of Si₃N₄ dendritic crystals.
Scripta Materialia, Vol. 54, p. 447-451.

Becher, P.F., Painter, G.S., Shibata, N., Satet, R.L., Hoffman, M.J., Pennycook, S.J. (2006).

Influence of additives on anisotropic grain growth in silicon nitride ceramics.
Materials Science and Engineering A, Vol. 422, p. 85-91.

Belmonte, M., De Pablos, A., Osendi, M.I., Miranzo, P. (2008).

Effects of seeding and amounts of Y₂O₃:Al₂O₃ additives on grain growth in Si₃N₄ ceramics.
Materials Science and Engineering A, Vol. 475, p. 185-189.

Belmonte, M., Gonzalez-Julian, J., Miranzo, P., Osendi, M.I. (2009).

Continuous in situ functionally graded silicon nitride materials.
Acta Materialia, Vol. 57, p. 2607-2612.

- Belmonte, M., González-Julián, J., Miranzo, P., Osendi, M.I. (2010).**
Spark plasma sintering: A powerful tool to develop new silicon nitride-based materials.
Journal of the European Ceramic Society, Vol. 30, p. 2937-2946.
- Bhandhubanyong, P., Akhadejdamrong, T. (1997).**
Forming of silicon nitride by the HIP process.
Journal of Materials Processing Technology, Vol. 63, p. 277-280.
- Biswas, S.K., Riley, F.L. (2001).**
Gas pressure sintering of silicon nitride-current status.
Materials Chemistry and Physics, Vol. 67, p. 175-179.
- Bjorklund, H., Falk L.K.L. (1997a).**
Grain morphology and intergranular microstructure of whisker reinforced Si₃N₄, ceramics.
Journal of the European Ceramic Society, Vol. 17, p. 13-24.
- Bjorklund, H., Falk L.K.L. (1997b).**
 β -Si₃N₄ Grain growth, part II: Intergranular glass chemistry.
Journal of the European Ceramic Society, Vol. 17, p. 1301-1308.
- Bjorklund, H., Falk L.K.L., Rundgren, K., Wasén, J. (1997).**
 β -Si₃N₄ Grain growth, part I: Effect of metal oxide sintering additives.
Journal of the European Ceramic Society, Vol. 17, p. 1285-1299.
- Bocanegra-Bernal, M.H., Matovic, B. (2010).**
Mechanical properties of silicon nitride-based ceramics and its use in structural applications at high temperatures. Materials Science and Engineering A, Vol. 527, p. 1314-1338.
- Borovikov, V., Zangwill, A. (2009).**
Step-edge instability during epitaxial growth of graphene from SiC (0001).
Physical Review B, Vol. 80, p. 121406 1-121406 4.
- Bressiani, J.C., Izhevskiy, V., Bressiani, A.H.A. (1999).**
Development of the microstructure of the silicon nitride based ceramics.
Materials Research, Vol. 2, No. 3, p. 165-172.
- Brochu, M., Pugh, M.D., Drew, R.A.L. (2004).**
Brazing silicon nitride to an iron-based intermetallic using a copper interlayer.
Ceramics International, Vol. 30, No. 6, p. 901-910.

Ceja-Cárdenas, L., Lemus-Ruíz, J., D-de la Torre, S., Bedolla-Becerril, E. (2012a).

Influence of the additives amount upon SPS-sintering, metal joining, and high temperature oxidation.

In Hierra, E.J., Salazar, J.A. (Eds.), Silicon nitride: Synthesis, properties and applications, 1st. Edition, ISBN: 978-1-61942-865-2. Nova Science Publisher Inc: New York, U.S., pp. 101-123.

Ceja-Cárdenas, L., Lemus-Ruíz, J., D-de la Torre, S., Escalona-González, R. (2013).

Interfacial behavior in the brazing of silicon nitride joint using a Nb-foil interlayer.

Journal of Materials Processing Technology, Vol. 213, p. 411- 417.

Ceja-Cárdenas, L., Lemus-Ruiz, J., De la Torre, S., Bedolla-Becerril, E. (2012b).

Grain Growth of β -Si₃N₄ using Y₂O₃ and Al₂O₃ as Sintering aids.

In Suk-Joong, L.K., Rajendra, B., Eugene, O., Didier, B. (Eds.), Advances in Sintering and Technology II: Ceramics Transactions, ISBN: 978-1-118-27375-3. John Wiley & Sons, Inc: New York, U.S., Vol. 232, p. 71-77.

Ceja-Cárdenas, L., Lemus-Ruíz, J., Jaramillo-Vigueras, D., D-de la Torre, S. (2010).

Spark plasma sintering of α -Si₃N₄ ceramics with Al₂O₃ and Y₂O₃ as additives and its morphology transformation.

Journal of Alloys and Compounds, Vol. 501, p. 345-351.

Chaumat, G., Drevet, B., Vernier, L. (1997).

Reactive brazing study of a silicon nitride to metal joining.

Journal of the European Ceramic Society, Vol. 17, No. 15-16, p. 1925-1927.

Chawla, K.K. (1993).

Ceramic Matrix Composites.

1st. Edition, ISBN: 0-412-36740-8. Chapman & Hall Inc: London, U.K., pp. 30-32.

Chen, C., Chen, F., Sheng, Q., Zhang, L., Yan, F. (2006).

Liquid phase sintering (LPS) and dielectric constant of α -silicon nitride ceramic.

Journal of Whuan University of Technology, Vol. 21, No. 2, p. 98-100.

Chen, F., Shen, Q., Yan, F., Zhang, L. (2008).

Spark plasma sintering of α -Si₃N₄ ceramics with MgO-AlPO₄ as sintering additives.

Materials Chemistry and Physics, Vol. 107, p. 67-71.

Chien-Cheng, L. (2003).

Microstructural characterization of gas-pressure-sintered α -silicon nitride containing β -phase seeds.

Ceramics International, Vol. 29, p. 841-846.

Chimal-Valencia, O., Corral-García, M.S., Kume, H., Nishikawa, Y., Iwasa, M., D.-de la Torre, S. (2006).

Corrosion resistance of commercial Si₃N₄ bearings balls.

In Ohji, T., Sekno, T., Niihara, K. (Eds.), *The Science of Engineering Ceramics III: Key Engineering Materials*, ISBN: 978-087849-401-9. Trans. Tech. Publications Inc: Switzerland., Vols. 317–318, p. 389–392.

Chockalingam, S., Amarakoon, V.R.W. (2008).

2.45 GHz microwave sintered Si₃N₄-ZrO₂ composites.

Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 116, No. 6, p. 700-705.

Cinibulk, M.K., Kleebe, H.J. (1993).

Effects of oxidation on intergranular phases in silicon nitride ceramics.

Journal of Materials Science, Vol. 28, p. 5775-5782.

Clarke, D.R., Lange, F.F. (1980).

Oxidation of Si₃N₄ alloys: Relation to phase equilibria in the system Si₃N₄-SiO₂-MgO.

Journal of the American Ceramic Society, Vol. 63, No. 9-10, p. 586-593.

Cubiccioni, D., Lau, K.H. (1978).

Kinetics of oxidation of hot-pressed silicon nitride containing magnesia.

Journal of The American Ceramic Society, Vol. 61, No. 11-12, p. 512-517.

Cubiccioni, D., Lau, K.H. (1979).

Kinetics of oxidation of yttria hot-pressed silicon nitride.

Journal of the Electrochemical Society, Vol. 126, No. 10, p. 1723-1728.

Dae-Ho, C., Byung-Kyu, M., Rock-Joo S., Seung-Ho, K., Niihara, K. (2005).

Mechanical and thermal properties of silicon nitride hot pressed with adding rare-earth oxides.

Materials Science Forum, Vols. 486-487, p. 181-184.

Do Nascimento, R.M., Martinelli, A.E., De Almeida-Buschinelli, A.J., (2003).

Review article: Recent advances in metal-ceramic brazing.

Ceramica, Vol. 49, p. 178-198.

Do Nascimento, R.M., Martinelli, A.E., De Almeida-Buschinelli, A.J., Reisgen, U., Rimmel, J. (2005).

Microstructure of brazed joints between mechanically metallized Si₃N₄ and stainless steel.

Journal of Materials Science, Vol. 40, No. 17, p. 4549-4556.

Dzivenko, A.D., Riedel, R. (2012).

High-pressure routes to ceramics.

In Riedel, R., Wie-Chen, I. (Eds.), *Ceramics Science and Technology: Synthesis and processing* 1st. Edition, ISBN: 978-3-527-31157-6. Wiley-VCH Verlag & Co KGaA: Weinheim, Germany., Vol. 3, pp. 501-517.

Fernie, J.A., A.J. Sturgeon. (1992).

Joining ceramics materials.

Bonding and Joining: Metals and Materials, p. 212-217.

Flores, J.G., Cervantes, J., Lemus-Ruiz, J. (2006).

Joining of silicon nitride to metal (Mo and Ti) using a Cu-Foil interlayer.

Materials Science Forum, Vol. 509, p. 99-104.

Freedman, M.R. (2008).

Evaluation of silicon nitride for Brayton turbine wheel application.

NASA/TM–2008-214803, p. 1-11.

Gert, R., Ren-Guan D., Dilleta, S., Van der Biest, O. (2002).

Assessment of the high temperature elastic and damping properties of silicon nitrides and carbides with the impulse excitation technique.

Journal of the European Ceramic Society, Vol. 22, p. 2501-2509.

Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J.R. (2003).

Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis.

3er. Edition , ISBN: 0-306-472-929. Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, U.S., pp. 72-73.

Gopal, M., De Jonghe, L.C., Thomas, G. (1998).

Silicon nitride: from sintering to joining.

Acta Materialia, Vol. 46, No. 7, p. 2401-2405.

Goto, Y., Thomas G. (1995).

Microstructure of silicon nitride ceramics sintered with rare-earth oxides.

Acta metall, mater., Vol. 43, No. 3, p. 923-930.

Greil, P. (1989).

Processing of silicon nitride ceramics.

Materials Science and Engineering A, Vol. 109, p. 27-35.

- Gubicza, J., Arató, P., Wéber, F., Juhász, A. (1999).**
Mechanical properties of oxidized silicon nitride ceramics.
Materials Science and Engineering A, Vol. 259, p. 65-72.
- Gubicza, J., Wéber, F. (1999).**
Comparison of oxidation behaviour of sintered ceramics produced from various silicon nitride powders.
Materials Science and Engineering A, Vol. 263, p. 101-104.
- Gui-hua, P., Xiang-guo, L., Min, L., Zhen-hua, L., Qian, L., Wen-lan, L. (2009).**
Spark plasma sintered high hardness α/β Si₃N₄ composites with MgSiN₂ as Additives.
Scripta Materialia, Vol. 61, p. 347-350.
- Haitao, Y., Guotao, Y., Runzhang, Y. (1998).**
Vitrification and devitrification of MgO during sintering of Si₃N₄-MgO-CeO₂ ceramics.
Materials Chemistry and Physics, Vol. 57, p. 178-181.
- Hampshire, S. (2009).**
Silicon nitride ceramics.
Materials Science Forum, Vol. 606, p. 27-41.
- Hartman, P., Perdok, W.G. (1955a).**
On the relations between structure and morphology of crystals I.
Acta Crystal, Vol. 8, p. 49-52.
- Hartman, P., Perdok, W.G. (1955b).**
On the relations between structure and morphology of crystals II.
Acta Crystal, Vol. 8, p. 521-522.
- He, J., Guo, L., You, D., Liu, R., Tian, Y., Hui-Tian, W. (2004).**
Hardness of cubic spinel Si₃N₄.
Applied Physics Letters, Vol. 85, No. 23, p. 5571-5573.
- Heikinheimo, E., Isomäki, I., Kodentsov, A.A., Van Loo, FJJ. (1997).**
Chemical interaction between Fe and silicon nitride ceramic.
Journal of the European Ceramic Society, Vol. 17, p. 25-31.
- Heon-Jin, C., June-Gunn, L., Young-Wook, K. (1999).**
Oxidation behavior of hot-pressed Si₃N₄ with Re₂O₃ (Re=Y, Yb, Er, La).
Journal of the European Ceramic Society, Vol. 19, p. 2757-2762.

- He-Zhuo, M., Long-Hao, Q., Guo-Wen, C. (1996).**
Silicon nitride ceramic cutting-tools and their applications.
Key Engineering Materials, Vol. 114, p. 135-172.
- Hoffmann, M.J., Geyer, A., Oberacker, R. (1999).**
Potential of the sinter-HIP-technique for the development of high-temperature resistant Si₃N₄-ceramics.
Journal of the European Ceramic Society, Vol. 19, p. 2359-2366.
- Hong, Z.L., Yoshida, H., Ikuhara, Y., Sakuma, T., Nishimura, T., Mitomo, M. (2002).**
The effect of additives on sintering behavior and strength retention in silicon nitride with RE-disilicate.
Journal of the European Ceramic Society, Vol. 22, p. 527-534.
- Hsueh, C.H., Evans, G. (1985).**
Residual stresses in metal/ceramic bonded strips.
Journal of American Ceramic Society, Vol. 68, No. 5, p. 241-248.
- Hulbert, D.M. Anders, A., Andersson, J., Lavernia, E.J., Mukherjee, A.K. (2009).**
A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering.
Scripta Materialia, Vol. 60, p. 835-838.
- Hyuga, H., Zhou, Y., Kusano, D., Hirao, K., Kita, H. (2011).**
Nitridation behaviors of silicon powder doped with various rare earth oxides.
Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 119, No. 3, p. 251-253
- I-Wei, C., Anatoly, R. (1997).**
A tough SiAlON ceramic based on α -Si₃N₄ with a whiskers-like microstructure.
Nature, Vol. 389, p. 701-704.
- Jacobson D.M., Humpston, G. (2005).**
Principles of Brazing.
1st Edition, ISBN: 0-87170-812-4. ASM International: U.S., pp. x-xi.
- Jadoon, A.K., Ralph, B., Hornsby, P.R. (2004).**
Metal to ceramic joining via a metallic interlayer bonding technique.
Journal of Materials Processing Technology, Vol. 152, p. 257-265.
- Jiang, J.Z., Kragh, F., Frost, D.J., Stahl, K., Lindelov, H. (2001).**
Hardness and thermal stability of cubic silicon nitride.
Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 13, p. L515-L520.

- Jiang, J.Z., Stahl, K., Berg, R.W., Frost, D.J., Zhou, T.J., Shi, P.X. (2000).**
Structural characterization of cubic silicon nitride.
Europhysics Letters, Vol. 51, No. 1, p. 62-67.
- Jiang, D., Hulbert, D.M., Kuntz, J.D., Anselmi-Tamburini, U., Mukherjee, A.K. (2007).**
Spark plasma sintering: A high strain rate low temperature forming tool for ceramics.
Materials Science and Engineering A, Vol. 463, p. 89-93.
- Jones, M.I., Valecillos, M.C., Hirao, K., Yamauchi, Y. (2002).**
Grain growth in microwave sintered Si₃N₄ ceramics sintered from different starting powders.
Journal of the European Ceramic Society, Vol. 22, p. 2981-2988.
- Kaya, H., Cadirli, E., Gunduz, M. (2007).**
Dendritic growth in an aluminum-silicon alloy.
Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 16, No. 1, p. 12-21.
- Kitayama, M., Hirao, K., Kanzaki, S. (2006).**
Effect of rare earth oxide additives on the phase transformation rates of Si₃N₄.
Journal of American Ceramic Society, Vol. 89, No. 8, p. 2612-2618.
- Klein, R., Desmaison-Brut, M., Ginet, P., Bellosi, A., Desmaison, J. (2005).**
Wettability of silicon nitride ceramic composites by silver, copper and silver copper titanium alloys.
Journal of the European Ceramic Society, Vol. 25 No. 10| p. 1757-1763.
- Kolitsch, U., Seifert, H.J., Ludwig, T., Aldinger, F. (1999).**
Phase equilibria and crystal chemistry in the Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ system.
Journal of Materials Research, Vol. 14, No. 2, p. 447-455.
- Kondo, N., Hyuga, H., Hotta, M., Kita, H. (2011).**
Semi-homogeneous joining of silicon nitride with a silicon nitride powder insert.
Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 119, No. 4, p. 322-324.
- Kondo, N., Hyuga, H., Kita, H., Hirao, K. (2010).**
Joining of silicon nitride by microwave local heating.
Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 118, No. 10, p. 959-962.
- Kramer, M., Wittmuss, D., Koppers, H., Hoffmann, M.J., Petzow, G. (1994).**
Relations between crystal structure and growth morphology of β-Si₃N₄.
Journal of Crystal Growth, Vol. 140, p. 157-166.

- Kroke, E., Schwarz, M. (2004).**
Novel group 14 nitrides.
Coordination Chemistry Reviews, Vol. 248 p. 493-532.
- Lange, F.F., Singhal, S.C., Kuznicki, R.C. (1977).**
Phase relations and stability studies in the $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ pseudoternary system.
Journal of The American Ceramic Society, Vol, 60, No. 5, p. 5-6.
- Lee, W.E., Drummond III., C.H., Hilmas, G.E., Kumar, S. (1990).**
Microstructural evolution in near-eutectic yttrium silicate compositions fabricated from a bulk Melt and as an intergranular phase in silicon nitride.
Journal of the American Ceramic Society, Vol. 73 No. 12, p. 3575-3579.
- Lee, W.E., Hilmas, G.E. (1989).**
Microstructural changes in β -silicon nitride grains upon crystallizing the grain-boundary glass.
Journal of the American Ceramic Society, Vol. 72, No. 10, p. 1931-1937.
- Lee, W.E., Rainforth, W.M. (1994).**
Ceramic microstructures, property control by processing.
1st. Edition, ISBN: 0-412-43140-8. Chapman & Hall: London, U.K., pp. 391-395.
- Lemus-Ruiz, J., Ceja-Cárdenas, L., Bedolla-Becerril E., López-Morelos, V.H. (2011).**
Production, characterization, and mechanical evaluation of dissimilar metal/ceramic joints.
In Cuppoletti J. (Ed.), Nanocomposites with unique properties and applications in medicine and industry,
1st. Edition, ISBN: 978-953-307-351-4. Intech: Croatia., pp. 205-224.
- Lemus-Ruiz, J., León-Patiño, C.A., Aguilar-Reyes, E.A. (2006).**
Interface behaviour during the self-joining of Si_3N_4 using a Nb-foil interlayer.
Scripta Materialia, Vol. 54, No. 7, p. 1339-1343.
- Lemus-Ruiz, J., León-Patiño, C.A., Drew, R.A.L. (2004).**
Self-joining of Si_3N_4 using metal interlayers.
Metallurgical and Materials Transactions, Vol. 35A, p. 1-7.
- Ling, G., Yang, H. (2005).**
Pressurless sintering of silicon nitride with magnesia and yttria.
Materials Chemistry and Physics, Vol. 90, p. 31-34.
- Liu, C.F., Zhang, J., Zhou, Y., Yi, H.L., Naka, M. (2009).**
Effect of holding time on the self-joining of silicon nitride.
Journal of Alloy and Compounds, Vol. 471, p. 217-221.

Lu, X., Ning, G., Xu, W., Zhou, H., Chen, K. (2005).

Study on thermal conductivity of spark-plasma-sintered silicon nitride ceramics.

In Wei, P., Jianghong, G., Chang-Chun, G., Jiang-Feng, L. (Eds.). High-Performance Ceramics III: Key Engineering Materials, ISBN: 978-087849-959-5. Trans. Tech. Publications Inc: Switzerland., Vols. 280-283, p. 1259-1262.

Mangels, J.A. (1980).

The effect of silicon purity on the strength of reaction-bonded Si₃N₄.

Journal of Materials Science · Letters, Vol. 15, p. 2132-2133.

Mieskowski, D.M., Sanders, W.A. (1985).

Oxidation of silicon nitride sintered with rare-earth oxide additions.

Journal of The American Ceramic Society, Vol. 68, No. 7, p. C-160-C-163.

Miranzo, P., González-Julián, J., Osendi, M.I., Belmonte, M. (2011).

Enhanced particle rearrangement during liquid phase spark plasma sintering of silicon nitride-based ceramics.

Ceramics International, Vol. 37, p. 159-166.

Mitomo, M., Oshima, C., Tsutsumi, M. (1977).

Microstructural changes during gas pressure sintering of silicon nitride.

NASA-TT-F-17376, p. 1-8.

Munir, Z.A., Anselmi-Tamburini, U., Ohyanagi, M. (2006).

The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method.

Journal of Materials Science, Vol. 41, p. 763-777.

Nicholas, M.G. (1998).

Joining Processes: Introduction to brazing and diffusion bonding.

1st. Edition, ISBN: 0-412-79360-1. Kluwer Academic Publisher: U.K., pp. 16-25.

Nishimura, T., Mitomo, M., Hirotsuru, H., Kawhara, M. (1995).

Fabrication of silicon nitride nano-ceramics by spark plasma sintering.

Journal of Material Science Letters, Vol. 14, p. 1046-1047.

Nygren, M., Shen, Z. (2003).

On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering.

Solid State Sciences, Vol. 5, p. 125-131.

Ohji, T. (2008).

Microstructural design and mechanical properties of porous silicon nitride ceramics.
Materials Science and Engineering A, Vol. 498, p. 5-11.

Oliveira, M., Agathopoulos, J., Ferreira, J.M.F. (2005).

The influence of Y₂O₃-containing sintering additives on the oxidation of Si₃N₄-based ceramics and the interfacial interactions with liquid Al-alloys.
Journal of the European Ceramic Society, Vol. 25, p. 19-28.

Paulasto, M., Kivilahti, J.K. (1995).

Formation of interfacial microstructure in brazing of Si₃N₄ with Ti-activated Ag-Cu filler alloys.
Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 32, No. 8, p. 1209-1214.

Peillon-Cluzel, F., Thevenot, F., Epicier, T. (2001).

Study of secondary phase in gas pressure sintered Si₃N₄ (Relation composition-toughness).
International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, Vol. 19, p. 419-424.

Perera, D.S., Mitchell, D.R.G., Leung, S. (2000).

High aspect ratio β -Si₃N₄ grain growth.
Journal of the European Ceramic Society, Vol. 20, p. 789-794.

Peteves, S.D. (1996).

Joining nitride ceramics.
Ceramics International, Vol. 22, p. 527-533.

Polanco, R., De Pablos, A., Miranzo, P., Osendi, M.I. (2004).

Metal-ceramic interfaces: Joining silicon nitride-stainless steel.
Applied Surface Science, Vol. 238, p. 506-512.

Rahaman, M.N. (2007).

Ceramic Processing.
1st. Edition, ISBN: 0-8493-7285-2. Taylor & Francis Group: Florida, U.S., pp. 9-10.

Ramanujan, R.V., Zhang, Y.R. (2006).

Solid state dendrite formation in an amorphous magnetic Fe_{77.5}Si_{13.5}B₉ alloy observed by in situ hot stage transmission electron microscopy.
Applied Physics Letters, Vol. 88, No. 182506, p. 1-3.

Randall, M.G. (1996).

Sintering theory and practice.
1st. Edition, ISBN: 0-471-05786-X. John Wiley & Sons, Inc: New York, U.S., pp. 225-307.

Räthel, J., Herrmann, M., Beckert, W. (2009).

Temperature distribution for electrically conductive and non-conductive materials during field assisted sintering (FAST).

Journal of the European Ceramic Society, Vol. 29, p. 1419-1425.

Reed, J. S. (1995).

Principles of Ceramics Processing.

2nd. Edition, ISBN: 0-471-59721-X. John Wiley & Sons, Inc: New York, U.S., pp. 583-624.

Schuster, J.C., Weitzer, F., Bauer, J., Nowotny, H. (1988).

Joining of silicon nitride ceramics to metals: The phase diagram base.

Materials Science and Engineering A, Vols. 105-106, p. 201-206.

Sekine, T. (2002).

Shock synthesis of cubic silicon nitride.

Journal of American Ceramic Society, Vol. 85, No. 1, p.113-116.

Shen, Z., Nygren, M. (2001).

Kinetic aspects of superfast consolidation of silicon nitride based ceramics by spark plasma sintering.

Journal of Materials Chemistry, Vol. 11, p. 204-207.

Shibata, M., Kinomura, N., Koizumi, M. (1980).

High-pressure sintering of silicon nitride.

Ceramurgia International, Vol. 6, No. 4, p. 146-147.

Smith, W.F., Hashemi, J. (2007).

Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales.

4ta. Edición, ISBN: 978-970-10-5638-7. McGraw-Hill Interamericana Editores S. A. de C. V.: México, D.F., p. 945.

Subramaniam, A., Koch, C.T., Cannon, R.M., Ruhle M. (2006).

Intergranular glassy films: An overview.

Materials Science and Engineering A, Vol. 422, p. 3-18.

Suganuma, K., Okamoto, T., Koizumi, M., Kamachi, K. (1987).

Influence of shape and size on residual stress in ceramic/metal joining.

Journal of Materials Science, Vol. 22, p. 3561-3565.

Sugar, J.D., McKeown, J.T., Akashi, T., Hong, S.M., Nakashima, K., Glaeser, A.M. (2006).

Transient-liquid-phase and liquid-film-assisted joining of ceramics.

Journal of the European Ceramic Society, Vol. 26, p. 363-372.

- Summey, M.R. (2002).**
Silicon nitride.
In Ryan K.R. (Ed.), University of Notre Dame Journal of Engineering Materials Production Reviews-AME 466, Indiana, U.S., Vol. 2, p. 74-79.
- Taguchi, S.P., Ribeiro, S. (2004).**
Silicon nitride oxidation behaviour at 1000 and 1200 °C.
Journal of Materials Processing Technology, Vol. 147, p. 336-342.
- Tanaka, I., Oba, F., Sekine, T., Ito, E., Kubo, A., Tatsumi, K., Adachi, H., Yamamoto, T. (2002).**
Hardness of cubic silicon nitride.
Journal of Materials Research, Vol. 17, No. 4, p. 731-733.
- Tatti, Z., Thompson, D.P. (2005).**
Densification behaviour of oxide-coated silicon nitride powders.
Materials Letters, Vol. 59, p. 1897-1901.
- Todea, M., Turcu, R.V.F., Frentiu, B., Tamasan, M., Mocuta, H., Ponta, O., Simon, S. (2011).**
Amorphous and nanostructured silica and aluminosilicate spray-dried microspheres.
Journal of Molecular Structure, Vol. 1000, p. 62-68.
- Torvund, T., Grong, O., Akselsen, M., Ulvensoen, J.H. (1997).**
A process model for active brazing of ceramics- Part II: Optimisation of brazing conditions and joint properties.
Journal of Materials Science, Vol. 32, p. 4437-4442.
- Tseng-Ying, T. (1995).**
Use of phase diagrams in the study of silicon nitride ceramics.
Phase Diagrams in Advanced Ceramics, Vol. 1, p. 127-156.
- Vetrano, J.S., Kleebe, H.-J., Hampp, E., Hoffmann, M.J. (1992).**
Epitaxial deposition of silicon nitride during post sintering heat treatment.
Journal of Materials Science Letters, Vol. 11, p. 1249-1252.
- Vikulin, V.V. (2006).**
Production of Si₃N₄-based articles and their application in aerospace industry.
Advances in Science and Technology, Vol. 45, p. 1751-1758.
- Vuckovic, A., Matovic, B., Boskovic, S. (2005).**
Influence of additive type on densification and phase transformation of seeded Si₃N₄.
Materials Science Forum, Vol. 494, p. 429-434.

Wan, J., Ren-Guan, D., Mukherjee, A.K. (2005).

Spark plasma sintering of silicon nitride/silicon carbide nanocomposites with reduced additive amounts.
Scripta Materialia, Vol. 53, p. 663-667.

Wang, G., Jiang, W., Bai, G., Chen, D. (2004).

Si₃N₄ rodlike crystal-reinforced MoSi₂ matrix composites.
Materials Letters, Vol. 58, p. 308-311.

Wang, L., Snidle, R.W., Gua, L. (2000).

Rolling contact silicon nitride bearing technology: A review of recent research.
Wear, Vol. 246, p. 159-173.

Wang, Y., Fu Z. (2002).

Study of temperature field in spark plasma sintering.
Materials Science and Engineering, Vol. B90, p. 34-37.

Wei, P., Chen, L., Okubo, A., Hirai, T. (2001).

Tough multilayered α - β Si₃N₄ ceramics prepared by spark plasma sintering.
Materials Letters, Vol. 49, p. 239-243.

Williams, R.O., Tennery, V.J. (1979).

Phase equilibria in the oxidation of impure silicon nitride.
Journal of Materials Science, Vol. 14, p. 1567-1571.

Xu, X., Huang, L., Liu, X., Fu, X. (2002).

Effects of α/β ratio in starting powder on microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics.
Ceramics International, Vol. 28, p. 279-281.

Yang, W., He, P., Lin, T., Song, C., Li, R., Jia, D. (2013).

Diffusion bonding of ZrB₂-SiC and Nb using dynamic compressed Ni foam interlayer.
Materials Science and Engineering A, (under review).

Yokoyama, K., Wada, S. (1999).

Effect of sintering atmosphere on the α/β -transformation of Si₃N₄.
In Suzuki, H., Komeya, K., Oematsu, K. (Eds.), Novel Synthesis and Processing of Ceramics: Key Engineering Materials, ISBN: 978-087849-814-7. Trans Tech Publications Inc: Switzerland., Vols. 159-160, p. 209-214.

Yong, Z., Di, F., Zhi-yong, H., Xi-chun, C. (2006).

Progress in joining ceramics to metal.

Journal of iron and steel research, International, Vol. 13, No. 2, p. 1-5.

Yong-Li, L., Rui-Xia, L., Jiu-Xing, Z. (2008).

Enhanced mechanical properties of machinable Si₃N₄/BN composites by spark plasma sintering.

Materials Science and Engineering A, Vols. 483-484, p. 207-210.

Yu, S., Shao-ping, P., Xue-ran, L., Zi-run, Y., Guo-xiong, S. (2011).

Nucleation and growth of eutectic cell in hypoeutectic Al-Si alloy.

Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 21, p. 2186-2191.

Yunoshev, A.S., Silvestrov, V.V., Kalinin, A.A., Pal'yanov, Y.N. (2006).

Shockwave synthesis and HPHT sintering of cubic silicon nitride.

In Furnish, M.D., Elert, M. Russell, T.P., White, C.T. (Eds.), AIP Conference Proceedings, U.S., Vol. 85, p.1173-1176.

Zerr, A., Miehe, G., Serghiou, G., Schwarz, M., Kroke, E., Riedel, R., Feuß, H., Kroll, P., Boehler, R. (1999).

Synthesis of cubic silicon nitride.

Nature, Vol. 400, p. 340-342.

Zhang, J., Fang, H.Y., Zhou, Y., Naka, M. (1997).

Effect of bonding condition on microstructure and properties of the Si₃N₄ joint brazed using Cu-Zn-Ti filler alloy.

Key Engineering Materials, Vol. 249, p. 255-260.