

PMM/T - 24/95

IT/T - 4/95



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN

COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

ESTUDIO DE LA UNIÓN CERÁMICO - METAL

Silvia Inés Thorp

Con el auspicio del
PROYECTO MULTINACIONAL DE MATERIALES OEA-CNEA
Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico

Estudio de la unión cerámico-metal (*)

por Lic. Silvia I. Thorp

Director

Dr. Emilio Matatagui

(*)Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

1995

RESUMEN

Este trabajo es un estudio de la mojabilidad de cerámicos con materiales de aporte activos, para ser utilizados en procesos de soldadura por brazing. Se trabajó sobre la base de aleaciones plata-cobre con el agregado de titanio como elemento activo, sobre un sustrato cerámico (Al_2O_3 de alta pureza) con el fin de caracterizar la unión cerámico-metal.

Se investigó la mojabilidad midiendo los ángulos de contacto entre el metal fundido y la alúmina, simulando una condición de brazing de 10 minutos a 950°C . El mojado se incrementó al aumentar el porcentaje de titanio; obteniéndose un aumento más notorio cuando se lo aleó junto con la plata y el cobre en lugar de sólo hacer un compacto a partir de sus limaduras.

El grado de mojado y la velocidad de esparcimiento del metal sobre la alúmina fueron mayores cuando se utilizó como base una aleación plata-cobre en composiciones ligeramente apartadas de la eutéctica.

El agregado de níquel y estaño como aleantes también mejoró el mojado, aunque el efecto no fue superior al de modificar la aleación base.

No fue posible llegar a identificar algún tipo de óxido de titanio en particular, producto de la reducción del aluminio. Sin embargo, la presencia de oxígeno y titanio en la interfase en relaciones Ti/O que variaban entre 4 y 2 junto con la observación de precipitados en la zona interfacial se consideran como un indicio de la formación de óxidos subestequiométricos.

Se determinó que en la interfase se encuentran en forma mayoritaria cobre y titanio.

Se propone como mecanismo de establecimiento de la unión que el titanio y algo del cobre presentes en el aporte, segregan a la interfase cerámico-metal. El titanio reacciona con el oxígeno proveniente de la alúmina y, el resto de material activo que no participa de la reducción del aluminio, formaría solución sólida o, eventualmente algún tipo de compuesto con el cobre.

ABSTRACT

This work is a study of wettability of ceramics by active filler materials, to be used in brazing processes. There have been used Ag-Cu based alloys with the addition of titanium as an active element, on a ceramic substrate (high purity Al_2O_3) in order to make a characterization of a ceramic-metal joint.

Wettability was investigated by measuring contact angles between the molten metal and the alumina, at a simulated brazing condition of 10 minutes at 950°C . Increasing additions of titanium to the alloys promoted wetting, and the efficiency of this effect was bigger when the titanium had been alloyed instead of being just pressed together with the primary alloy.

Wetting angles and the spreading rate of the braze were increased for Ag-Cu basic alloys slightly apart from the eutectic.

Small additions of nickel and tin also result beneficial for the wetting behavior although the effect was no better than modifying the base alloy.

It was not possible the identification of some particular titanium oxide, formed as a result of aluminum reduction. However, the presence of oxygen and titanium in a Ti/O ratio varying from 4 to 2 together with the observation of precipitates in the interfacial zone, could be taken as a clue for the formation of non-stoichiometric oxides.

The presence of copper and titanium as major elements at the interface was determined.

The mechanism of production of the joint is considered to be the segregation of the titanium and some of the copper present in the filler material to the interface followed by the reduction of the aluminum in a reaction with the active material. The titanium remaining could form a solid solution or some kind of copper-titanium compound.

INTRODUCCION

Los materiales cerámicos y los metales poseen una amplia gama de propiedades que los distinguen. Puede considerarse que, en general, los cerámicos son más resistentes a la compresión, menos dúctiles, más refractarios, menos conductores, con menor coeficiente de expansión térmica y menos reactivos que los metales. Otra diferencia se encuentra en el tipo de ligaduras que poseen; típicamente iónicas o covalentes los primeros y metálicas los segundos.

A pesar de poseer características tan disímiles, existen sistemas que requieren su uso combinado, por lo general en la industria electrónica y en la del vacío. Incluso el interés creciente en utilizar cerámicos como materiales estructurales contribuyó a dedicar parte de las investigaciones al desarrollo de técnicas para producir juntas cerámico-cerámico o cerámico-metal, donde la resistencia o la estanqueidad pueden llegar a ser requerimientos primarios.

El caso particular que da origen a este trabajo es la obtención de pasantes estancos para cámaras de ionización a utilizarse como detectores de neutrones. Un metal conveniente (Al, acero inoxidable) debe ser unido con alta confiabilidad a un cerámico (Al_2O_3) elegido por sus propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y de resistencia a la radiación.

Existen diferentes técnicas para unir componentes metálicas a cerámicos, que van desde el uso de adhesivos, método de unión muy simple pero con severas limitaciones en cuanto a la temperatura de aplicación; la unión por ajuste mecánico, con el inconveniente de restringir severamente el diseño a fin de evitar el desarrollo de puntos con alta concentración de tensiones; el uso de soldadura de fusión, impráctico en general por las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica -existen sin embargo reportes¹ de soldadura entre Al_2O_3 y W con haz electrónico-; la soldadura por fricción, poniendo en contacto bajo presión la pieza metálica girando a alta velocidad con el cerámico; la soldadura usando láminas intermedias o metalizaciones previas de los componentes cerámicos y el *brazing*. El *brazing* es una técnica de soldadura con aporte que aprovecha el fenómeno de capilaridad entre este último y la piezas a unir. Se produce sin fusión de los materiales base. Es necesario que se produzca el mojado de las superficies a soldar, lo que introduce una dificultad en el

caso de trabajar con cerámicos ya que los aportes tradicionales (Ag, Cu, Au, etc.) no los mojan. Existen dos alternativas para superar este problema. Una de las técnicas consiste en utilizar recubrimientos, típicamente de molibdeno y manganeso que en forma de pintura se colocan sobre la superficie cerámica hasta formar una lamina con un espesor del orden de 5 micrones, que luego es sinterizada. A continuación se realiza una electrodeposición de níquel o cobre y se vuelve a sinterizar; recién entonces el cerámico está en condiciones de unirse al metal utilizando un método de brazing convencional. Una solución más simple es la orientada hacia el desarrollo de aleaciones de metales activos (para usar como aporte) que promueven el mojado sin necesidad de un tratamiento superficial previo.

Como se verá más adelante, la ecuación que da cuenta de la mojabilidad de un sistema líquido-sólido es:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos\theta \quad \text{Ec.- 1}$$

donde γ_{ij} es la energía superficial, los subíndices identifican al Sólido, Vapor y Líquido y θ es el ángulo de contacto entre el líquido y el sólido, que se muestra en la Figura 1. En el caso de considerar un sistema cerámico (C)-metal (M), dicha ecuación puede escribirse como sigue:

$$\gamma_C - \gamma_{CM} = \gamma_M \cos\theta \quad \text{Ec.- 2}$$

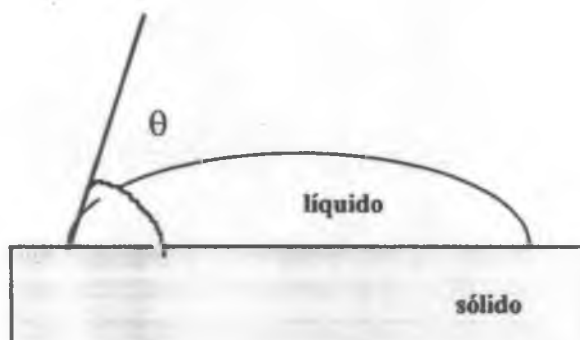


Figura 1: Ángulo de contacto entre sólido y líquido.

Si la energía interfacial cerámico-metal, γ_{CM} , es mayor que la energía superficial del cerámico, entonces no se produce mojado. Dado que el no-mojado está asociado con las características químicas de la interfase, es factible intentar promover

el mojado si se usa como aporte un material que reaccione con el cerámico alterando así sus características superficiales.

No existe una información sistematizada acerca de cuáles son los materiales convenientes para producir estas modificaciones. Casi cualquier combinación de elementos (Cr, Hf, La, Ta, Ti, Va, Zr, etc.) fue sugerida como apropiada para ser utilizada como aditivo a los brazes tradicionales. Una revisión de algunos de los trabajos realizados en el tema^{2,3,4} permite concluir que la tendencia general es la modificación de los brazes de Cu, Ag, Ni u Au con agregados de Ti o Zr, sin que se especifiquen composiciones. El material base más usado es el eutéctico 72Ag-28Cu (% en peso).

Por lo expuesto anteriormente, el objetivo de este trabajo fue la caracterización de la unión cerámico-metal utilizando diferentes aportes para brazing basados en la aleación Ag-Cu con agregados de hasta 10% en peso de Ti y pequeñas cantidades de otros aleantes tales como el Ni o el Sn.

En el capítulo I se presenta una recapitulación sobre los aspectos termodinámicos de las uniones a evaluar. En el capítulo II se describe el montaje experimental. En el capítulo III se presentan y discuten los resultados y, por último, en el capítulo IV, se formulan las conclusiones.

CAPITULO I

ASPECTOS TERMODINAMICOS DE LA UNION

CERAMICO-METAL

I-a.: INTRODUCCION

Hasta el presente, no ha sido desarrollada una teoría completamente aceptable para caracterizar la unión cerámico-metal. Existen un gran número de variables involucradas por lo que una predicción acerca del rendimiento de un determinado tipo de junta es sumamente difícil.

En este capítulo se tratará de describir la naturaleza físico-química de las interacciones necesarias para la formación de una interfase adherente. El enfoque usa termodinámica de equilibrio, lo que es una aproximación al problema real donde los ciclos de temperatura no son lentos a la vez que se están produciendo reacciones químicas.

El primer paso para crear una interfase adherente es conseguir un íntimo contacto entre las partes a unir. Este contacto debe permitir que se establezca una adecuada transición entre la estructura electrónica del metal y la estructura iónica o covalente del cerámico. Pero, para que además la unión sea eficiente, debe poder soportar las tensiones y deformaciones a las cuales estará sometida luego de su fabricación. Los requerimientos básicos para obtener una unión confiable son entonces: por un lado, el establecimiento de una ligadura química y, por otro, la obtención de un gradiente de tensiones favorable en la zona interfacial (tensiones debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica)⁵.

De manera general se considera que dos fases cualesquiera pueden formar un arreglo aceptable, estableciendo una ligadura química entre ellas, si la interfase resultante está en equilibrio termodinámico químico estable, aunque dichas fases no estén en equilibrio en volumen.

Para ello, el primer requisito es la obtención de una zona de íntimo contacto. Si se considera un sistema sólido-sólido, la misma puede lograrse aplicando presión, a altas temperaturas, promoviendo el ajuste de irregularidades en base a deformaciones

localizadas. Si, como en el presente trabajo, se considera un sistema líquido-sólido, este contacto se logra si el líquido moja o se esparce penetrando las irregularidades del sólido.

Una segunda condición, más crítica todavía, es la presencia de equilibrio termodinámico químico estable en la interfase. Prácticamente en todos los casos, este requerimiento es satisfecho en base a reacciones, que invariablemente forman fases en equilibrio. En interfases metal/metal o cerámico/cerámico, el estado de mínima energía libre se alcanzaría más fácilmente, ya sea por la formación de soluciones o compuestos, ya que en cada caso las fases, en el sentido de la continuidad de estructuras electrónicas, son compatibles.

En el caso particular de un sistema cerámico-metal, el proceso es más complejo debido a las características disímiles entre ambos. Cuando se logra la unión, se suele producir la reducción de un catión en el cerámico acompañado por la oxidación del metal. Por analogía a lo establecido⁶ para las uniones vidrio-metal, puede considerarse que el equilibrio se logra cuando se forman láminas de óxido en la interfase ya que estas son compatibles tanto con el metal como con el cerámico.

Un esquema del tipo de ligaduras que pueden resultar del proceso de unión entre el metal y el cerámico se representa en la Figura 2. El desarrollo de una buena adhesión estaría relacionado con el establecimiento de una ligadura covalente entre los iones de oxígeno del cerámico y los iones metálicos, generando al menos una monocapa de óxido en la interfase. Si no llega a formarse el óxido, la adhesión sería menor ya que la ligadura se debería únicamente a interacciones de Van der Waals.

La naturaleza no-metálica de las ligaduras de los cerámicos sería el factor determinante de su baja mojabilidad por metales líquidos. El carácter iónico o covalente de sus redes restringe el movimiento de los electrones que, en un metal, están delocalizados. La creación de una interfase cerámico-metal causa una discontinuidad electrónica que podría requerir más energía que la de formación de una superficie cerámica, resultando en el no-mojado.

Cada combinación de materiales tendría asociado entonces un tipo particular de discontinuidad, razón por la cual no existe un modelo de validez general para calcular la mojabilidad en función de las interacciones de ligadura.

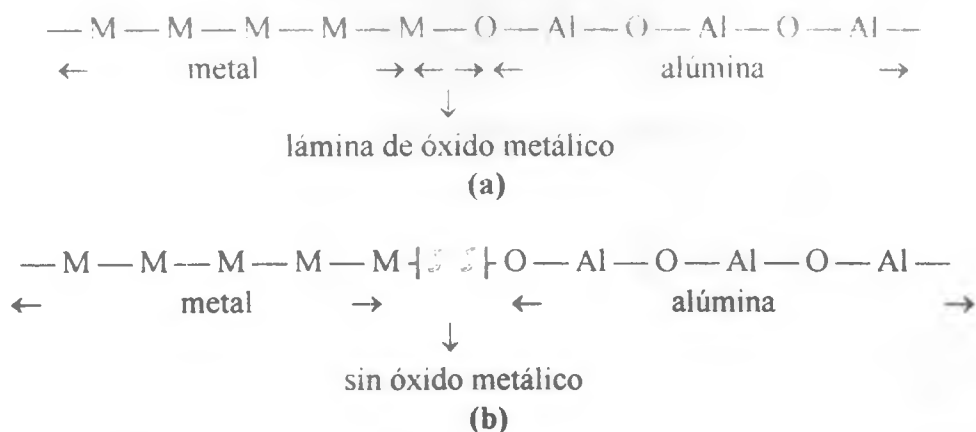


Figura 2: Esquema de las ligaduras en la interfase:

(a) ligadura química (estructura electrónica continua)

(b) ligadura tipo Van der Waals, sin estructura electrónica a través de la interfase.

Se considera oportuno, sin embargo, dar a continuación una breve descripción de un modelo que permite estimar el trabajo de adhesión para metales de transición líquidos sobre superficies de óxido de aluminio sólidas. Si bien no es posible su aplicación a los sistemas cerámico-metal de este trabajo, por no estar contemplados los efectos de considerar aleaciones y mezclas metálicas, se lo presenta para dar una idea cualitativa aproximada de la naturaleza física de los procesos analizados.

I-b.: MODELO PARA ESTIMAR TRABAJOS DE ADHESION

Existe acuerdo para considerar que todas las formas cristalinas de la alúmina están constituidas por capas de iones de O, empaquetados en forma compacta, con iones de Al y vacancias distribuidos en los sitios tetraédricos y octaédricos⁷ que determinan los iones de oxígeno. Teniendo esto en cuenta, McDonald y Eberhart propusieron un modelo⁸ para el caso específico de considerar la ligadura en una interfase entre un metal de transición puro y Al_2O_3 . El mismo asume que la superficie de la alúmina es un plano compacto de oxígeno, al que considera libre de defectos. Los iones de aluminio se encuentran en una segunda capa, formando un arreglo hexagonal no compacto. Esto define dos tipos de sitios: aquellos que están directamente sobre el centro del arreglo hexagonal, a los que se llama sitios A, y los que están directamente

sobre los iones de aluminio o sitios B. La Figura 3 esquematiza lo anteriormente expuesto.

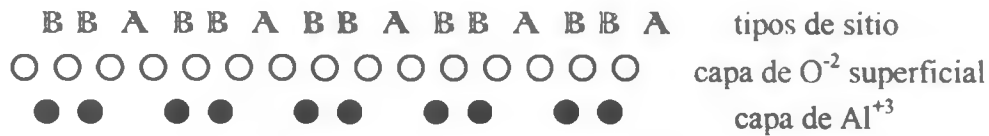


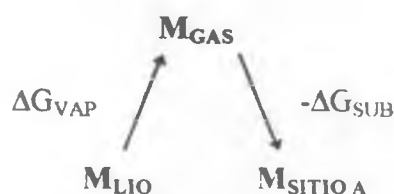
Figura 3: Modelo de superficie de la alúmina con localización de los distintos tipos de sitio.

El modelo propone que si un átomo del metal líquido se ubica en un sitio A, podrá establecer una ligadura química, mientras que de ubicarse en un sitio B, la fuerza de atracción será menor ya que sólo se produce una interacción tipo Van der Waals. La adherencia se pone en términos de la adsorción de un átomo metálico en alguno de los sitios por lo que la energía superficial total para producir la unión sería entonces una suma de las energías necesarias para ocupar cada sitio. Si ΔG_A es la energía necesaria para adsorber un átomo en un sitio A y ΔG_B para hacerlo en uno B, puede considerarse al trabajo de adhesión como formado por dos contribuciones independientes:

$$W_{AD} = -n_A \Delta G_A - n_B \Delta G_B \quad \text{Ec.- 3}$$

donde n_A y n_B son el número de sitios por unidad de superficie. En este caso, ya que hay 3 átomos de oxígeno por cada dos átomos de aluminio, existe un número de sitios B igual al doble de sitios A; es decir $n_B = 2n_A$.

Para estimar las energías libres asociadas con el paso de un átomo metálico desde el líquido hasta cada uno de los sitios se supone que, en el caso de ocupar un lugar A, el átomo realiza el siguiente camino alternativo desde el líquido hasta el sitio del sólido:



por lo que si son conocidas las energías libres de vaporización y sublimación resulta:

$$\Delta G_A = \Delta G_{VAP} - \Delta G_{SUB} \quad \text{Ec.- 4}$$

Los autores propusieron también una forma alternativa para estimar ΔG_A , que consiste en reemplazarla por $\Delta G_f^0/2$ (la mitad de la energía libre de formación del óxido); esta relación es empírica, pero se ha encontrado que se verifica con buena aproximación.

La energía libre asociada al término de Van der Waals que aparece en este modelo es:

$$\Delta G_B = \rho_B \mu_B \quad \text{Ec.- 5}$$

donde:

μ_B es la energía de interacción del par átomo metálico-ion del óxido

ρ_B es el número de interacciones de pares por sitio (se lo toma como 1).

Debe aclararse que esta expresión involucra la aproximación de no tener en cuenta contribuciones entrópicas).

La energía de interacción es de la forma:

$$\mu_B = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_M \alpha_{O^{\cdot-}}}{R^6} \frac{I_M I_{O^{\cdot-}}}{I_M + I_{O^{\cdot-}}} \quad \text{Ec.- 6}$$

donde:

α es la polarizabilidad

I es el potencial de ionización

R es la distancia internuclear entre un átomo de metal en un sitio B y un ion de oxígeno $O^{\cdot-}$.

El potencial de ionización del oxígeno se toma como 88×10^{-12} erg., su polarizabilidad como $3.88 \text{ \AA}^3$ y la del metal puede calcularse usando la siguiente expresión:

$$\alpha_M = \frac{e^2 h^2}{4\pi^2 m I^2} \quad \text{Ec.- 7}$$

Con este modelo los autores consiguieron predecir exitosamente los trabajos de adhesión de metales puros tales como el níquel, titanio, cromo y zirconio sobre

alúmina; donde habían fracasado intentos previos de dar cuenta de la adhesión considerando únicamente interacciones de Van der Waals.

No es posible aplicar este modelo a los sistemas cerámico-metal de este trabajo ya que en éste no están contemplados los efectos de trabajar con aleaciones y mezclas metálicas. Se consideró oportuno dar una breve descripción del mismo ya que permite tener una idea cualitativa aproximada de la naturaleza física de los procesos analizados.

Para dar cuenta de los órdenes de magnitud involucrados, se citan en la Tabla 1 los trabajos de adhesión entre el metal puro y la alúmina y las energías superficiales a una temperatura de 950°C, para los materiales con los que se trabajó. Corresponden a valores extrapolados a partir de datos disponibles a otras temperaturas. Puede verse la gran dispersión de los valores, lo que muestra la dificultad asociada a su determinación.

MATERIAL	W_{AD} [J/m ²]	$W_{AD\text{ teór.}}$ [J/m ²]	γ_{LV} [J/m ²]
Ag ⁸	0.480		0.919
Ag ⁹	0.470		1.610
Cu ⁸	1.170		1.384
Cu ⁹	0.470		1.910
Ti ⁸	2.640	2.010	1.805
Sn ⁸			0.488
Ni ⁸	1.275	1.000	2.005
Ni ⁹	0.267		2.478

Tabla 1: Trabajos de adhesión de algunos metales sobre Al₂O₃

I-c.: FORMACION DE LA INTERFASE

La fuerza impulsora para formar una interfase entre dos materiales es la disminución de la energía del sistema formado por ellos al hacerlo. La energía interfacial debería ser mínima una vez que se estableció la unión a fin de evitar cambios que pueden resultar en una posterior degradación bajo condiciones de operación.

Las interacciones entre cerámicos y metales requieren que las superficies estén libres de contaminantes (para optimizar el contacto), de donde se ve que uno de los factores a tener en cuenta es la atmósfera en la que se lleva a cabo el proceso.

Cuando se forma la interfase entre un metal líquido y un cerámico en estado sólido, puede utilizarse la siguiente ecuación introducida por Dupré (ver Apéndice A) para describir el balance energético:

$$W_{AD} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad \text{Ec.- 8}$$

que, para este sistema en particular, resulta:

$$W_{AD} = \gamma_C + \gamma_M - \gamma_{CM} \quad \text{Ec.- 9}$$

donde:

W_{AD} es el trabajo de adhesión entre la gota y el sustrato; es decir el que habría que entregar para separar el sistema cerámico-metal en sus dos componentes iniciales

γ_C es la energía libre superficial del cerámico (interfase sólido/vapor)

γ_M es la energía libre -o tensión superficial- del metal (interfase líquido/vapor)

γ_{CM} es la energía libre interfacial entre cerámico y metal (interfase sólido/líquido)

No es posible medir en forma directa W_{AD} o γ_{CM} por lo que es de práctica medir el ángulo de contacto en equilibrio que se establece entre el metal y el sustrato cerámico y utilizar la ecuación de Young que aparece a continuación:

$$\gamma_C - \gamma_{CM} = \gamma_M \cos\theta \quad \text{Ec.- 10}$$

$$(\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos\theta)$$

para obtener a partir de ésta y de la ecuación 9, una expresión que permite calcular el trabajo de adhesión en base a los valores experimentales del ángulo de contacto -si son conocidas las tensiones superficiales-.

La ecuación 11 presenta dicha relación.

$$W_{AD} = \gamma_M (1 + \cos\theta) \quad \text{Ec.- 11}$$

$$(W_{AD} = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta))$$

La forma que la gota de material de aporte fundido adquiere sobre una superficie sólida depende del balance de las energías interfaciales. Si γ_{SL} (γ_{CM}) es alta, el líquido tiende a formar una esfera de forma tal que se reduzca el área de interfase

sólido-líquido. Si γ_{SV} (γ_C) es alta, la gota tiende a expandirse. El efecto de la tensión superficial (γ_{LV} o γ_M) es diferente según se haya producido o no mojado.

Es necesario puntualizar aquí que se define como mojado a los casos para los cuales el ángulo de contacto θ es menor que 90° . Si γ_{LV} es baja, se incrementa el mojado en los casos en que éste se haya producido, pero también refuerza el no-mojado en caso contrario, como puede verse en la Figura 4. Esto resulta de considerar que $\cos\theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV}$. Si no se produjo mojado, $\cos\theta < 0$; al disminuir γ_{LV} , $\cos\theta$ se hace aún más negativo con el consiguiente aumento de θ , es decir del no-mojado. Si sí se produjo mojado, $\cos\theta > 0$ y creciente para valores decrecientes de γ_{LV} , con lo que se obtiene una disminución del ángulo de contacto.

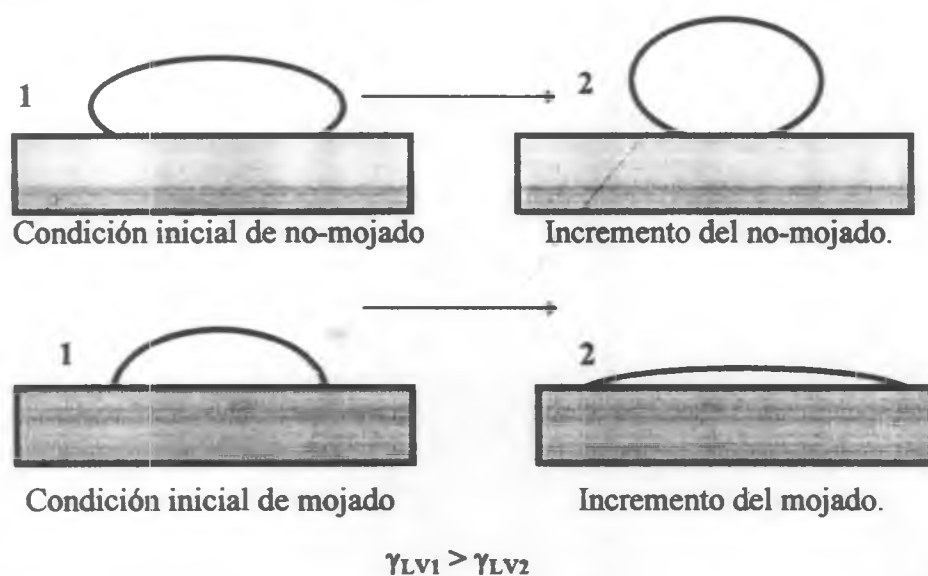


Figura 4: Efecto de una disminución en la tensión superficial sobre el ángulo de contacto.

Este balance presupone que las energías interfaciales no se modifican durante la experiencia, lo que implica que no deberían producirse reacciones químicas entre el cerámico y el metal o entre estos y la atmósfera.

Sin embargo, las reacciones químicas en la interfase son un factor clave en la adherencia dado que pueden disminuir la energía libre del sistema luego de establecido el contacto. Cuando éstas se producen, la energía libre de reacción cambia la fuerza impulsora del mojado ya que modifica la energía interfacial entre el sólido y el líquido (cerámico y metal respectivamente) a medida que progresan las reacciones químicas. Una vez que el líquido reaccionó completamente, finaliza la etapa dinámica

de esparcimiento del metal sobre el sólido y, nuevamente, el sistema queda caracterizado por un ángulo de contacto que satisface una ecuación de Young modificada:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{SrS} - A\Delta G_R - \gamma_{LV} \cos\theta_R = 0 \quad \text{Ec.- 12}$$

donde, definiendo una energía interfacial modificada:

$$\gamma'_{SL} = \gamma_{SL} + \gamma_{SrS} + A\Delta G_R \quad \text{Ec.- 13}$$

se recupera la expresión formal de la ecuación de Young:

$$\gamma_{SV} - \gamma'_{SL} - \gamma_{LV} \cos\theta_R = 0 \quad \text{Ec.- 14}$$

γ'_{SL} representa la variación de la energía interfacial entre el metal líquido y el cerámico sólido por efecto de haberse generado una capa de productos de reacción -el subíndice R y las primas identifican a los valores modificados- entre ambos; que cambia el tipo de interfase a considerar y, a la vez, tiene en cuenta la energía de las reacciones (ver Figura 5). A es una constante que da cuenta de la cantidad de material que resulta de la reacción por unidad de área; el signo más es consistente con el hecho de que una reacción favorecida termodinámicamente ($\Delta G_R < 0$) contribuye a mejorar la adhesión ya que también se modifica la ecuación de Dupré de la siguiente manera:

$$W'_{AD} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{SrS} + A\Delta G_R) \quad \text{Ec.- 15}$$

lo que conduce a:

$$W'_{AD} = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta_R) \quad \text{Ec.- 16}$$

$$W'_{AD} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} + \gamma_{SL} - (\gamma_{SL} + \gamma_{SrS} + A\Delta G_R) \quad \text{Ec.- 17}$$

es decir:

$$W'_{AD} = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta) + (\gamma_{SL} - \gamma_{SL} - \gamma_{SrS} - A\Delta G_R) \quad \text{Ec.- 18}$$

es decir:

$$W'_{AD} = W_{AD} + (\gamma_{SL} - \gamma_{SL} - \gamma_{SrS} - A\Delta G_R) \quad \text{Ec.- 19}$$

$$\cos\theta_R = \cos\theta + (\gamma_{SL} - \gamma_{SL} - \gamma_{SrS} - A\Delta G_R) / \gamma_{LV} \quad \text{Ec.- 20}$$

Habría que tener además en cuenta que son varios los tipos de interacciones que pueden producirse al poner dos materiales disímiles en contacto. Un material puede disolverse en otro, se pueden generar nuevas fases como productos de reacción entre ellos o de cada uno con la atmósfera. El grado de complejidad aumenta si no se trata de sustancias puras.

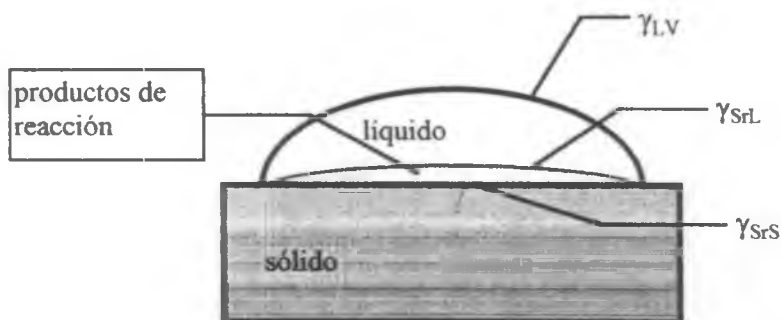
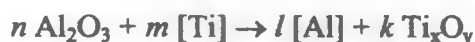


Figura 5: Esquema de mojado para el caso en que se producen reacciones químicas

Volviendo al caso particular de este trabajo (Ag-Cu-Ti sobre Al_2O_3), como se supone que el mecanismo que permite justificar la adhesión es que el titanio, presente en el aporte, logra reducir a la alúmina mientras que él se oxida simultáneamente, se estudió la factibilidad -desde el punto de vista de la termodinámica de las reacciones- de producción de algunos de los numerosos óxidos que el titanio puede formar.

Se consideraron las reacciones del tipo:



donde los corchetes significan que se está considerando al elemento como soluto.

El balance de energía libre para el sistema, asociado a la reacción es:

$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + RT \ln \frac{a_{[\text{Al}]}^l a_{[\text{Ti}_x\text{O}_y]}^k}{a_{[\text{Ti}]}^m a_{[\text{Al}_2\text{O}_3]}^n} \quad \text{Ec.- 21}$$

o, análogamente:

$$\Delta G_R \equiv \Delta G_R^\circ + RT \ln Q_{\text{Ti}_x\text{O}_y} \quad \text{Ec.- 22}$$

donde ΔG_R° es la energía libre de reacción cuando los componentes están en sus estados tipo y a es la actividad del componente. Los óxidos que intervienen en estas

reacciones tienen actividad igual a uno (son fases separadas, en estado sólido) por lo que se puede simplificar la expresión anterior obteniendo:

$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + RT \ln \frac{a'_{[Al]}}{a^m_{[Ti]}} \quad \text{Ec.- 23}$$

Recordando que la actividad es el producto del coeficiente de actividad, γ , por la fracción atómica, x , del elemento considerado, se tiene la expresión equivalente:

$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + RT \ln \frac{\{\gamma x\}'_{[Al]}}{\{\gamma x\}^m_{[Ti]}} \quad \text{Ec.- 24}$$

En condiciones de equilibrio resulta:

$$\Delta G_R^\circ = k \Delta G_f^\circ(\text{Ti}_x\text{O}_y) - n \Delta G_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = -RT \ln K_{\text{Ti}_x\text{O}_y} \quad \text{Ec.- 25}$$

por lo que la constante de equilibrio de la reacción queda de la forma:

$$K_{\text{Ti}_x\text{O}_y} = e^{-(\Delta G_R^\circ / RT)} = \frac{a'_{[Al]}_{\text{eq}}}{a^m_{[Ti]}_{\text{eq}}} \quad \text{Ec.- 26}$$

Las tres últimas ecuaciones ponen de manifiesto dos puntos importantes para los procesos que se analizan en el presente trabajo. En primer lugar muestran que cuanto mayor sea la actividad del elemento que se agrega al aporte (en este caso el titanio) más favorecida resulta la reacción de formación del óxido de Ti y, por consiguiente, también la adhesión (esto sale de considerar que si $Q_{\text{Ti}_x\text{O}_y} < K_{\text{Ti}_x\text{O}_y}$ se produce un desplazamiento de la reacción hacia la formación del óxido de titanio). En segundo término, expresan que si se utiliza un solvente tal que el coeficiente de actividad del soluto reactivo sea alto es posible minimizar su concentración.

Se presenta a continuación el análisis de estabilidad de diferentes óxidos de titanio primero en función de la temperatura y luego en función del nivel de actividad a la temperatura de trabajo ($T = 950^\circ\text{C}$ [1223K]). Los cálculos se hicieron en base a datos termodinámicos de *equilibrio*, por lo que deben tomarse como una aproximación

al problema real. Teniendo esto en cuenta, se citan las distintas reacciones, para las cuales se estimaron (ver Apéndice B) las energías libres tipo involucradas, de acuerdo a dichos datos¹⁰.

La variación de energía libre tipo de la reacción se calculó utilizando el siguiente modelo:

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H^\circ + a T \ln T + b T^2 + c T^{-1} + I T$$

donde a , b , c e I son constantes que dependen del rango de temperaturas considerado.

La Figura 6 muestra en forma comparativa la variación de energía libre tipo necesaria para formar los óxidos de titanio y la alúmina.

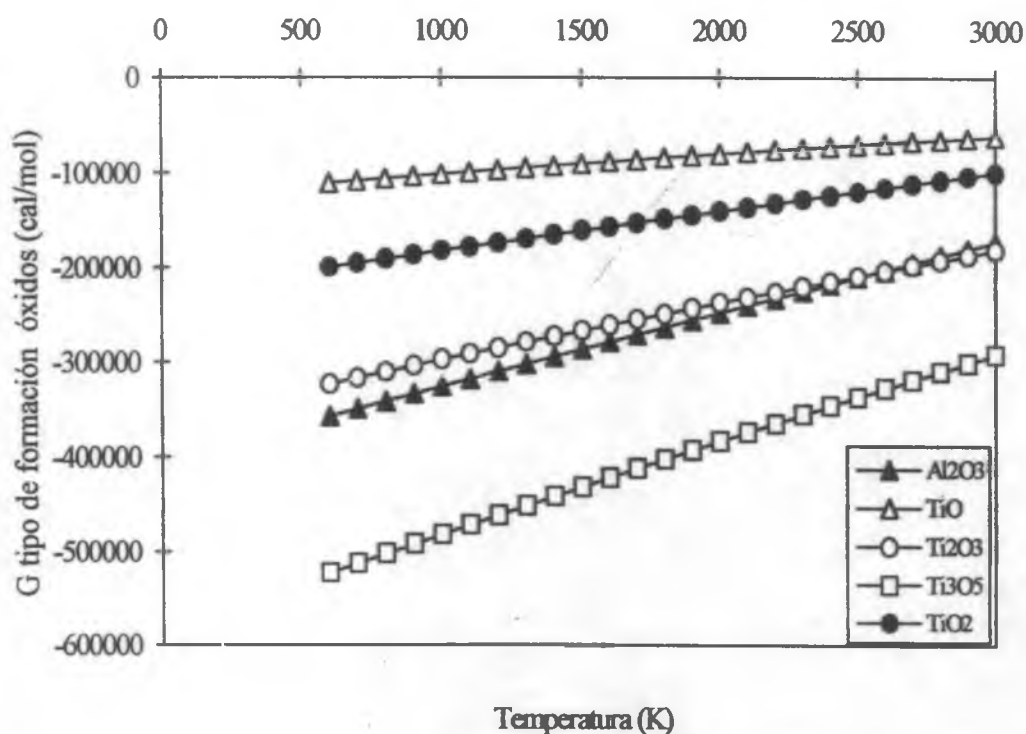


Figura 6: Comparación entre las energías libres tipo de formación de óxidos de Ti y Al.

A partir de estos valores se determinó, tal como se indicó en la ecuación 25, la variación de energía libre tipo asociada a las reacciones de óxido-reducción entre la alúmina y el titanio en solución, lo que se presenta en la Figura 7. Los parámetros usados en la determinación de ΔG_R° corresponden al rango de temperatura comprendido entre los 1000 y 1800K.

Se consideraron las siguientes reacciones:



$$Q_{\text{TiO}} = a_{[\text{Al}]}^2 / a_{[\text{Ti}]}^3$$



$$Q_{\text{Ti}_2\text{O}_3} = a_{[\text{Al}]}^2 / a_{[\text{Ti}]}^2$$



$$Q_{\text{Ti}_3\text{O}_5} = a_{[\text{Al}]}^2 / a_{[\text{Ti}]}^{9/5}$$



$$Q_{\text{TiO}_2} = a_{[\text{Al}]}^2 / a_{[\text{Ti}]}^{3/2}$$

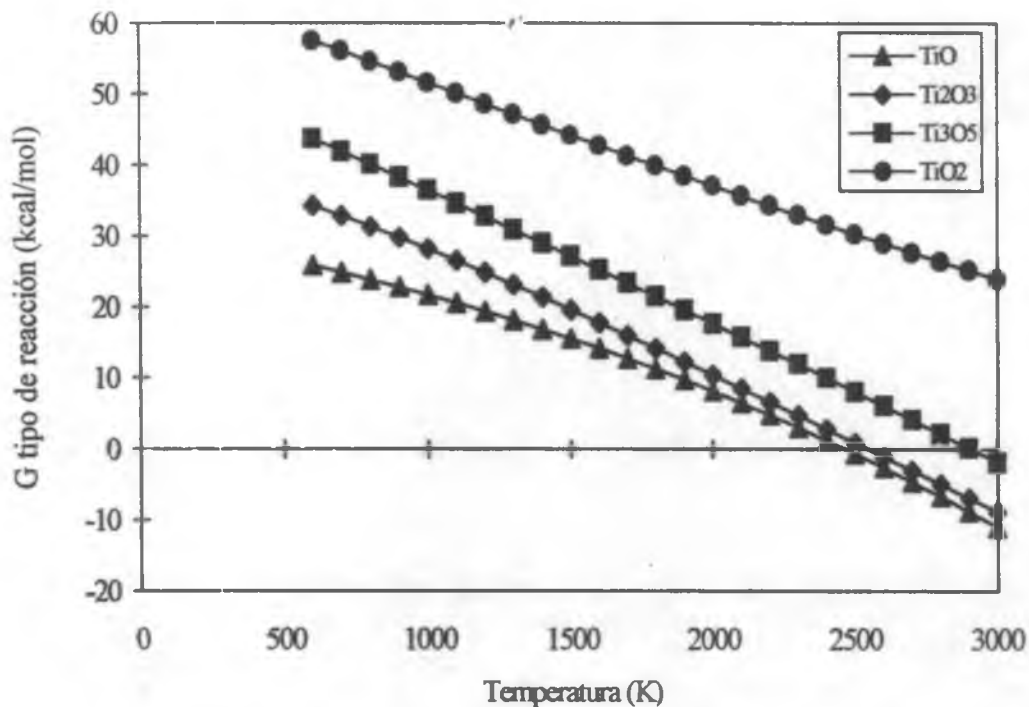


Figura 7: Energía libre de reacción para la oxidación del titanio y reducción del Al, en función de la temperatura, correspondientes a los estados tipo.

Tal como se ve en la Figura 7, para la temperatura a la que se llevó a cabo la experiencia (950°C/1223K), la reducción del aluminio no está favorecida termodinámicamente, si se consideran los estados tipo. El término $RT \ln K_{\text{TiO}_y}$ debe ser lo suficientemente negativo (alta actividad del titanio) como para compensarlo. En dicha figura se ve que recién sería espontáneo este mecanismo (siempre hablando de estados tipo), cerca de los 2500K en los casos del TiO y del Ti₂O₃ y cerca de los 2900K para el Ti₃O₅.

Los valores de energía libre tipo para la reacción de óxido-reducción correspondientes a la temperatura de trabajo son:

$$\begin{array}{ll} \Delta G_R^\circ \text{TiO}(1223\text{K}) = 19067 \text{ cal/mol} & \mathcal{K}_{\text{TiO}}(1223\text{K}) = 4.12 \cdot 10^{-4} \\ \Delta G_R^\circ \text{Ti}_2\text{O}_3(1223\text{K}) = 24465 \text{ cal/mol} & \mathcal{K}_{\text{Ti}_2\text{O}_3}(1223\text{K}) = 4.53 \cdot 10^{-5} \\ \Delta G_R^\circ \text{Ti}_3\text{O}_5(1223\text{K}) = 32322 \text{ cal/mol} & \mathcal{K}_{\text{Ti}_3\text{O}_5}(1223\text{K}) = 1.82 \cdot 10^{-6} \\ \Delta G_R^\circ \text{TiO}_2(1223\text{K}) = 48315 \text{ cal/mol} & \mathcal{K}_{\text{TiO}_2}(1223\text{K}) = 2.64 \cdot 10^{-9} \end{array}$$

Una segunda posibilidad a tener en cuenta es la formación de algún óxido de titanio no estequiométrico. Existe en la literatura el reporte¹¹ de una reacción que involucra la formación de un óxido de titanio de esta clase, con un balance negativo de energía libre tipo. Dicha reacción es:



con $x \approx 0.5$, para la que los autores asignan un valor de $\Delta G_R^\circ(950^\circ\text{C}) = -2110 \text{ kJ/mol}$.

En realidad, un tratamiento completo, debería incluir todas las reacciones posibles⁹ entre los metales(M_i) que componen el aporte y el óxido cerámico(Al_2O_3) como ser la solución de M_i en la Al_2O_3 , la disociación de la Al_2O_3 y la solución del Al y el O en M_i , la reducción de Al_2O_3 por M_i con formación de MO -el óxido del metal- y la solución del Al en MO, la formación de intermetálicos, reacciones con la atmósfera, etc. y considerar la energía libre total en lugar de únicamente la que caracteriza la reacción redox.

Teniendo en cuenta los datos anteriores, el trabajo se orientó a un intento de identificar si se producían óxidos de titanio y junto con éstos algún tipo de compuesto o solución que permitiera justificar la evolución del sistema en esa dirección.

Volviendo a las condiciones de temperatura que se usaron en este trabajo, (950°C), se puede hacer un análisis de la estabilidad de los óxidos en función de las actividades del titanio y del aluminio, con el fin de determinar bajo qué condiciones podrían llegar a formarse. La Figura 8 muestra dicho comportamiento. En el apéndice B se indica la forma en que se obtuvieron las rectas

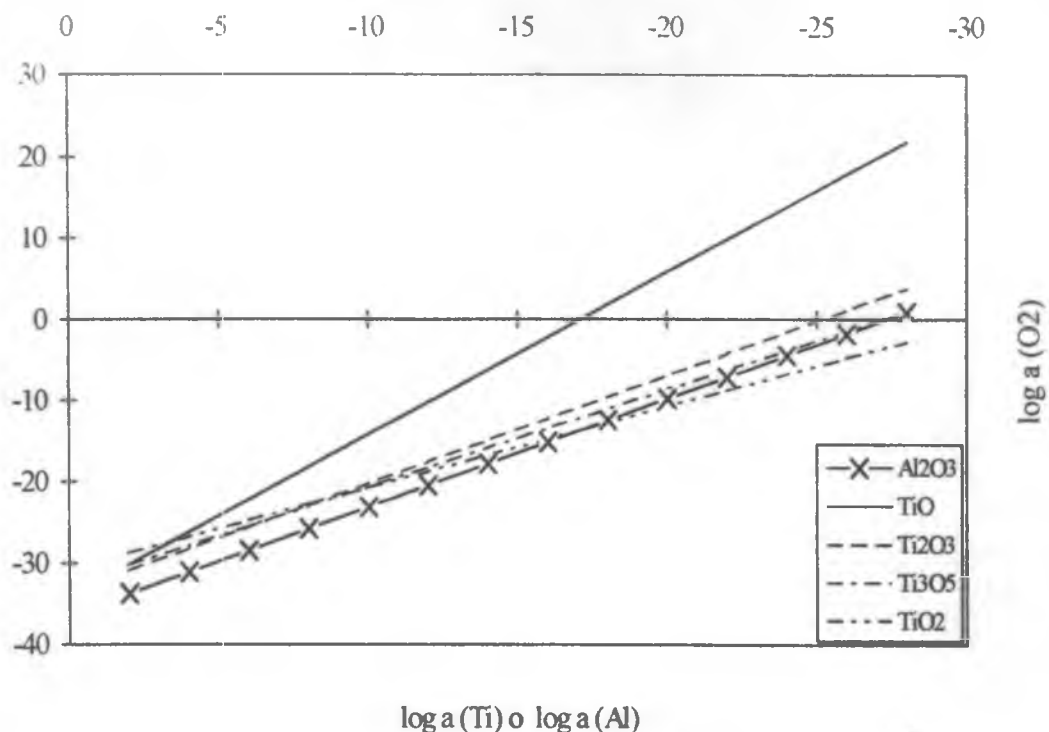


Figura 8: Curvas de estabilidad de distintos óxidos de titanio y de la alúmina a 950°C

Es posible determinar los valores umbrales de la actividad del titanio para la formación de cada uno de los óxidos considerados (ver Apéndice B), lo que se marca en la Figura 9. Estos resultaron:

$a_{[Ti]} > 0.11$	TiO
$1.06 \cdot 10^{-7} < a_{[Ti]} < 0.11$	Ti ₂ O ₃
$3.42 \cdot 10^{-10} < a_{[Ti]} < 1.06 \cdot 10^{-7}$	Ti ₃ O ₅
$a_{[Ti]} < 3.42 \cdot 10^{-10}$	TiO ₂

Usando estos datos junto con las constantes de equilibrio de las reacciones redox, que imponen condiciones sobre las actividades del titanio y el aluminio en forma conjunta, puede decirse que:

- Si $a_{[Al]}^2 / a_{[Ti]}^3 \leq 4.12 \cdot 10^{-4}$ y $a_{[Ti]} > 0.11$, es posible la formación de TiO.
- Si $1.06 \cdot 10^{-7} < a_{[Ti]} < 0.11$, el TiO se desestabiliza para dar Ti₂O₃, cuya formación será posible si $a_{[Al]}^2 / a_{[Ti]}^2 \leq 4.53 \cdot 10^{-5}$.
- Si $3.42 \cdot 10^{-10} < a_{[Ti]} < 1.06 \cdot 10^{-7}$, el Ti₂O₃ se desestabiliza para dar Ti₃O₅, el cual se formará mientras $a_{[Al]}^2 / a_{[Ti]}^{9/5} \leq 1.82 \cdot 10^{-6}$.

- Si $a_{\text{Ti}} = 3.42 \cdot 10^{-11}$, el Ti_3O_5 se desestabilizara para dar TiO_2 en tanto se verifique $a_{\text{Al}}^2 / a_{\text{Ti}}^{5/2} \leq 2.64 \cdot 10^{-9}$.

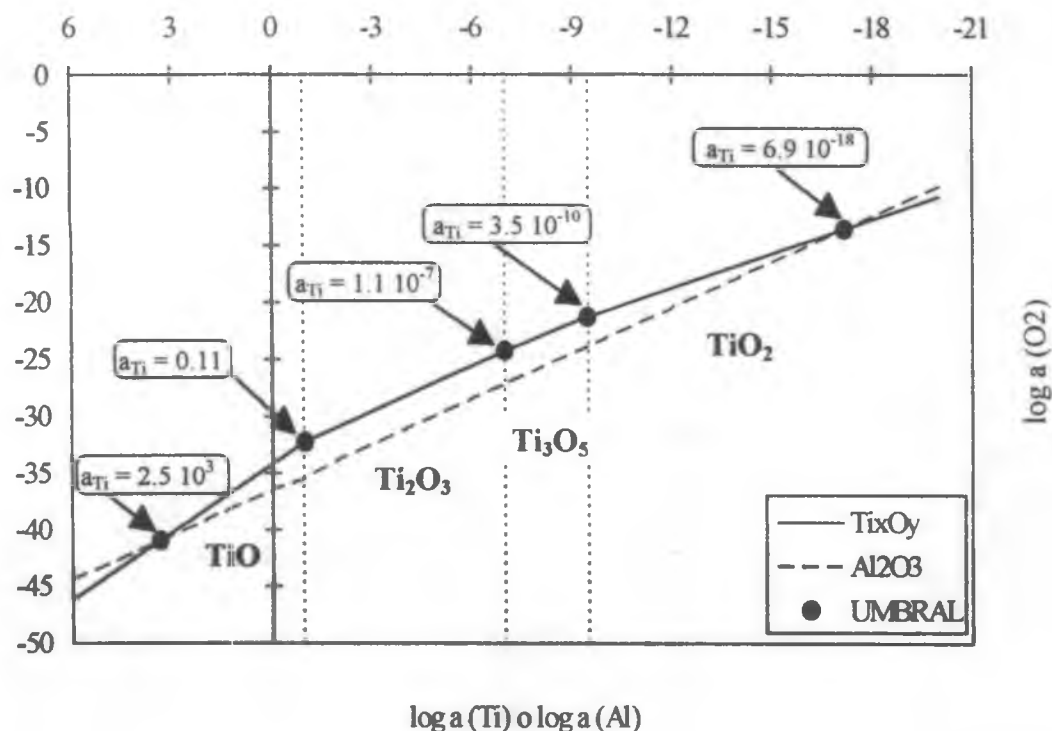


Figura 9: Indicación de valores límites de los óxidos de titanio y de la alúmina

Con esta información, sería posible predecir qué tipo de óxido de titanio resultaría como producto de la reducción de la alúmina, si se dispusiera de los valores de los coeficientes de actividad del titanio y del aluminio para cada una de las aleaciones utilizadas.

Dado que esa información no está disponible, se consideró ilustrativo presentar a continuación un cálculo, sumamente aproximado, de cuál sería el óxido de titanio esperable en la interfase, al sólo efecto de mostrar cómo se usaría el tratamiento desarrollado en las páginas precedentes. Para ello, se utilizarán de manera excepcional algunos de los datos experimentales que serán reportados en el capítulo III, con el fin de trabajar con valores de composición más o menos realistas.

Tomando como referencia los valores consignados en la Tabla 6, correspondientes al análisis con microsonda de la interfase entre la alúmina y una aleación (D_2) cuya composición nominal es 12 at%Ti-35 at%Cu-53 at%Ag es decir

93% (Ag-Cu) eutéctico - 7% Ti (en peso), se encuentra que, en la zona mas proxima a la alúmina, la composición local es:

30 at% Cu 0.9 at% Al 55 at% Ti 13 at% O 0.9% Ag.

Haciendo la aproximación de considerar que únicamente se tiene titanio disuelto en cobre, en una relación atómica como la medida ($\text{Cu/Ti} = 30/55$) resultaría:

$$x_{[\text{Ti}]} = 0.65 \qquad x_{[\text{Cu}]} = 0.35$$

Repitiendo para el caso aluminio-cobre ($\text{Cu/Al} = 30/0.9$):

$$x_{[\text{Al}]} = 0.03 \qquad x_{[\text{Cu}]} = 0.97$$

Para el binario cobre-titanio sólo existen datos¹² de coeficientes de actividad en el líquido para una temperatura de 1100°C y $x_{[\text{Ti}]} \rightarrow 1$; para el binario cobre-aluminio hay datos para la misma temperatura (1100°C) que el caso anterior, pero para todo el rango de composición. Esos fueron los valores seleccionados para aproximar al sistema eutéctico-titanio, a 950°C:

$$\gamma_{\{\text{Ti en Cu}\}} \approx 1 \qquad \gamma_{\{\text{Al en Cu}\}} \approx 0.02$$

lo que junto con los valores de x estimados implica:

$$a_{[\text{Ti}]} \approx 0.65 \qquad a_{[\text{Al}]} \approx 0.0006$$

Al resultar $a_{[\text{Ti}]} \geq 0.11$, el único óxido estable para este nivel de actividad sería el TiO ; es decir se descarta la posibilidad de obtener Ti_2O_3 , Ti_3O_5 y TiO_2 . Pero, para que pueda formarse TiO , debe verificarse además la condición $a_{[\text{Al}]}^2 / a_{[\text{Ti}]}^3 \leq 4.12 \cdot 10^{-4}$. Como en este caso el valor obtenido es de $1.31 \cdot 10^{-6}$, podría decirse que el TiO tiene una buena probabilidad de encontrarse presente en la interfase cerámico-metal analizada. La identificación experimental de los productos de reacción formados por el aporte sería ideal para convalidar esta especulación.

CAPITULO II

TECNICAS EXPERIMENTALES

Para medir los ángulos de contacto se llevó a cabo la denominada *experiencia de la gota sésil*. A tal efecto se construyó un horno con resistencias de Alferon (17%Cr, 4%Al, 15%Si, 1%Mn, Fe bal) colocadas en tubos de cuarzo, tal como se esquematiza en la Figura 10. El mismo es capaz de operar hasta 1000°C con una regulación de temperatura de $\pm 4^\circ\text{C}$, con un vacío del orden de 10^{-6} Torr o en atmósfera de argón. Un corte transversal se presenta en la Figura 11.

El horno fue colocado sobre una mesada con rieles con el fin de permitir su deslizamiento a lo largo del tubo central. Éste es de acero inoxidable, de 1.80m. de largo y 40mm. de diámetro interno. En uno de sus extremos se colocó un visor de cuarzo para permitir el monitoreo de la experiencia a través de una cámara de video y, en el otro, se realizó la conexión a un equipo de vacío. El equipo, un VEECO V-300, dispone de una bomba mecánica y una difusora con la que es posible llegar a un vacío del orden de 1×10^{-7} Torr.

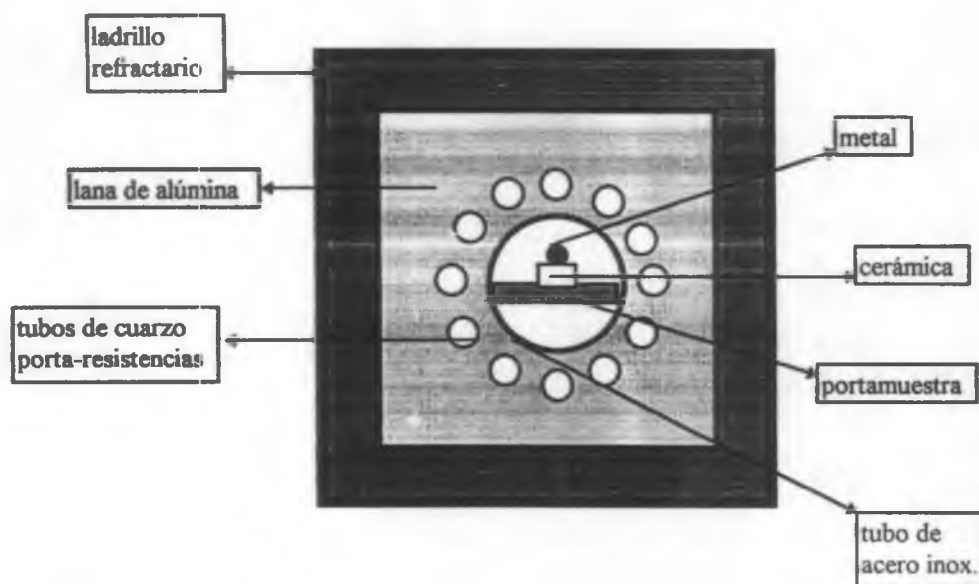


Figura 10: Vista frontal del horno utilizado para la experiencia de mojado.

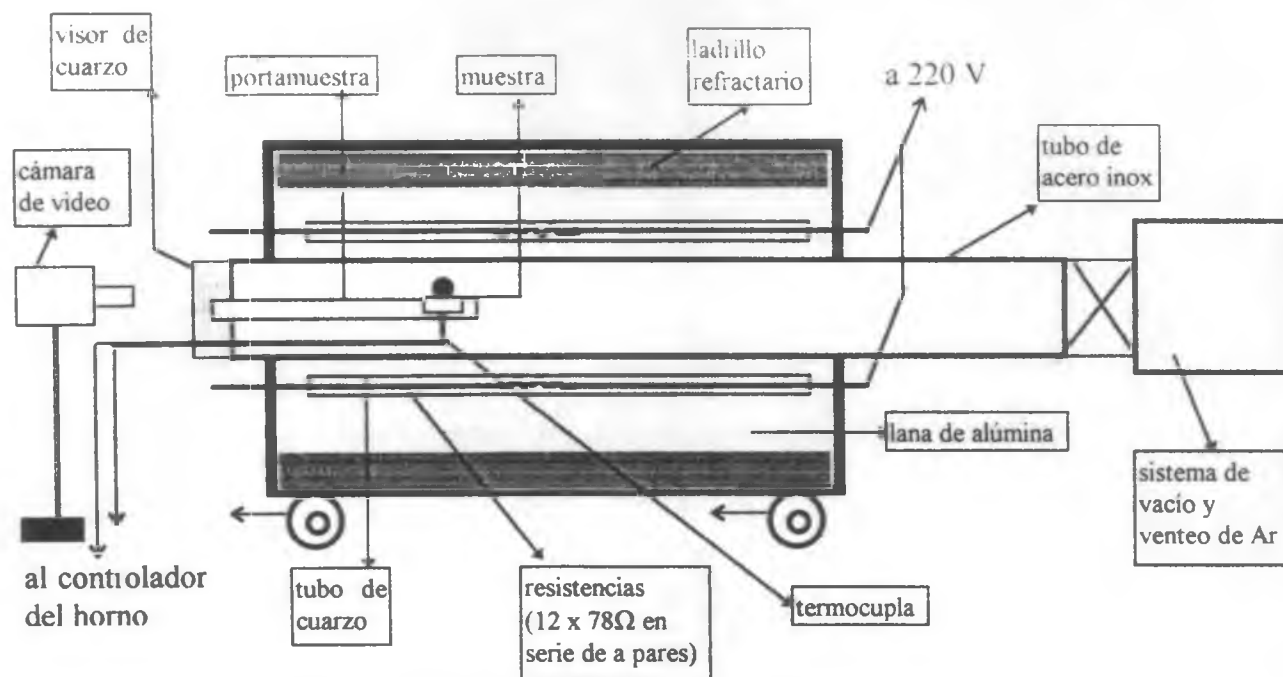


Figura 11: Corte transversal del horno.

La experiencia de la gota sésil consiste en medir el ángulo final de equilibrio que forma un material líquido (en este caso el material de aporte fundido) sobre un sustrato sólido (la alúmina). Una pequeña pieza de metal se coloca sobre el sustrato a ser mojado formando un ángulo inicial de 90° . A medida que la temperatura sube, el material primero se redondea formando una gota cuyo ángulo de contacto disminuye progresivamente a medida que se produce el mojado.

Para medir los ángulos de contacto se registró con una videocámara el proceso completo y luego se fotografió a intervalos regulares. El ángulo final se midió sobre las fotografías obtenidas de las muestras. Se confirmaron los valores midiendo directamente sobre los cortes transversales, utilizando un goniómetro adosado al ocular de un microscopio.

II-a.: OBTENCION DEL MATERIAL DE APORTE

Para la primera serie de mediciones, que correspondían a ensayar aportes donde el material activo [Ti] sólo estuviera mezclado y prensado junto con el resto (lo que en adelante será denominado *mezcla*), se prepararon lingotes fundiendo el material no activo [Ag-Cu, Ag-Cu-Ni, Ag-Cu-Sn, Ag-Cu-Sn-Ni] en crisoles de grafito, de 6cm

de largo y 2cm de diametro interno, en un horno de calentamiento por induccion (450 kHz, 10 kW), en vacio del orden de 10^{-4} Torr. Dentro del tubo de cuarzo que constituye la cámara del horno se coloco una chapita de Ti como getter (absorbe los gases que pudieran estar presentes).

Para la serie de aportes en las que el material activo ya estaba aleado (en adelante referidos como *aleación*), se obtuvieron botones de Ag-Cu-Ti, en un horno de fusión por arco, en atmósfera de He. La tensión aplicada fue de ~20V y la corriente osciló entre 100 y 150A. El crisol en este caso fue de cobre, refrigerado con agua. Sucesivas fusiones se realizaron a fin de garantizar la homogeneidad del material. También en este método se utilizó Ti como getter.

El material usado como materia prima tenía la composición que figura en la Tabla 2, de acuerdo a un análisis por espectroscopia de emisión:

MATERIAL → ELEMENTO ↓	Cu	Ag	Ti
Al	~0.0002	~0.005	~0.05
Si	~0.0002	~0.005	~0.02
Fe	0.005-0.02	0.005-0.02	0.05-0.2
Mg	<0.0005 D	<0.0005 D	~0.02
Mn	<0.0005 ND	<0.0005 ND	~0.002
Cu	CP	~0.005	~0.0005
Ni	~0.005	<0.005 ND	-
Ag	~0.0005	CP	-
Ti	-	-	CP
Sn	-	-	~0.005

Tabla 2: Composición del material.

Los valores tabulados son porcentuales

D: detectado.

ND: no detectado.

CP: componente principal.

Como aleantes se usaron Ni y Sn de alta pureza (99.9%).

Una vez obtenidos los lingotes, se procedió a la preparación de limaduras con limas de acero nuevas, de grano mediano, verificando al máximo las condiciones de limpieza, a fin de evitar contaminaciones. Con esas limaduras se prepararon los

diferentes aportes cuyas composiciones, determinadas por pesada previa a la fusión, se presentan en la Tabla 3.

MUESTRA↓	PLATA	COBRE	TITANIO	OTROS
A ₁	72.0%	28.0%	-	-
A ₂	71.3%	27.7%	1.0%	-
A ₃	69.8%	27.2%	3.0%	-
A ₄	68.4%	26.6%	5.0%	-
A ₅	67.0%	26.0%	7.0%	-
A ₆	64.8%	25.2%	10.0%	-
B ₃	72.0%	21.0%	7.0%	-
B ₄	62.0%	31.0%	7.0%	-
B ₅	77.0%	16.0%	7.0%	-
B ₆	57.0%	36.0%	7.0%	-
B ₇	40.0%	40.0%	20.0%	-
B ₈	56.0%	42.0%	2.0%	-
E ₂	60.3%	23.4%	6.3%	10.0%Sn
E ₃	68.4%	27.1%	4.0%	0.5%Ni
E ₄	62.5%	29.0%	-	2.5%Ni + 6%Sn
D ₁	71.3%	27.7%	1.0%	-
D ₂	67.0%	26.0%	7.0%	-
D ₃	70.6%	27.4%	2.0%	-
D ₄	69.1%	26.9%	4.0%	-

Tabla 3: Composición de los aportes.

La denominación A_i corresponde a los aportes obtenidos a partir de las limaduras de un lingote de eutéctico Ag-Cu más porcentajes variables (entre 1 y 10% en peso) de limaduras de Ti. Son los denominados *mezcla*.

Se utilizó B_i, 3 ≤ i ≤ 6 para identificar a los aportes obtenidos a partir de limaduras de lingotes de Ag-Cu, de composición ligeramente apartada de la eutéctica (±5% y ±10%), a las que se agregó un porcentaje fijo de limaduras de Ti (7% en peso); que se prepararon a fin de observar el efecto que variaciones en el contenido de plata y cobre producen sobre el comportamiento del aporte. B₇ y B₈ son composiciones no convencionales, también fuera del eutéctico, con contenidos de titanio extremos.

Las muestras E_i corresponden a investigar el efecto de aleantes tales como el Sn y el Ni. La idea era buscar una modificación de los coeficientes de actividad del

titanio para disminuir su contenido en los aportes. La razón por la que se eligió a estos elementos como aleantes es un trabajo previo³ donde se estudió el efecto de agregar aleantes al binario cobre-titanio en relación al comportamiento de mojado de la alúmina. En dicho trabajo se indica que el hecho de considerar elementos en los cuales la solubilidad del titanio es menor que la que posee en el cobre, reduce la concentración de titanio necesaria para saturarlo y, por lo tanto, aumenta su actividad.

El aporte E_4 se preparó a partir de una aleación según una composición comercial (Nicusiltin).

Por último, la denominación D_i fue asignada a los aporte obtenidos por prensado de las limaduras de aleaciones ternarias de plata, cobre y titanio. Son los denominados *aleación*.

Los compactos metálicos (arandelas de 6mm de diámetro exterior, 4mm de diámetro interior y 2.5mm de altura) fueron obtenidas comprimiendo las limaduras en una matriz de acero indeformable. La presión aplicada fue de 5 toneladas.

Como sustrato cerámico se utilizaron pastillas de alúmina que satisfacen lo establecido en la norma DIN 40 685 parte I, para el tipo KER710, cedidas por CONUAR. Son pastillas aislantes con un contenido de $Al_2O_3 \geq 99.5\%$, siendo el resto impurezas estables y no evaporables hasta 1923K. Son obtenidas por prensado y sinterizado de polvos de óxido de aluminio para servicio nuclear, con un método de fabricación que garantiza pastillas compactas, de alta densidad, evitando formación de poros, fisuras o desprendimiento de material.

II-b.: EXPERIENCIA DE LA GOTA SESIL

Para la medición del ángulo de contacto se procedió de la siguiente manera: se colocaba la arandela con la composición a testear sobre la pastilla de alúmina y ésta dentro de un pequeño crisol de grafito que encajaba en el portamuestra, justo en la zona de contacto de la termocupla, de modo que la lectura de la temperatura del horno fuera una indicación de la temperatura del sistema cerámico-metal. Una vez ubicada la muestra, se cerraba la cámara del horno para comenzar la evacuación.

Para obtener ciclos de calentamiento y enfriamiento rápidos, se hacía llegar al horno a una temperatura superior a la de trabajo ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$), fuera de la zona de interés. Una vez alcanzada, se corría el horno sobre ésta última. Para enfriar, luego de logrado el equilibrio, se volvía a desplazar el horno. Con este procedimiento, el ciclo típico sobre el sistema resultaba el de la Figura 12.

Con una cámara de video se registraba todo el proceso para poder obtener luego las imágenes sobre las cuales realizar las mediciones angulares.

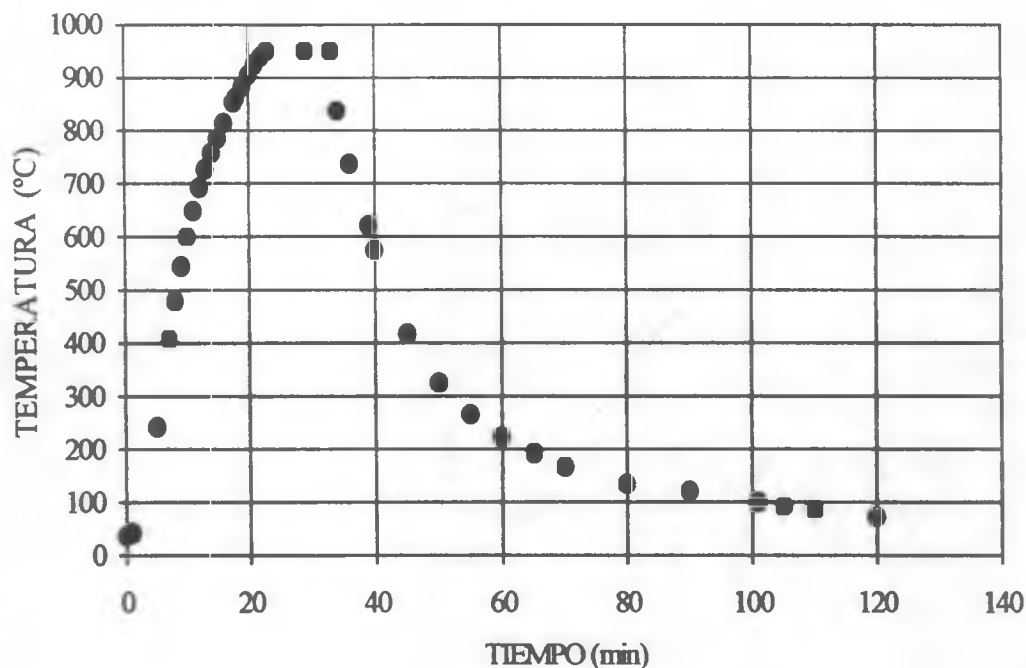


Figura 12: Ciclo de temperatura.

II-c.: ANÁLISIS DE LAS INTERFASES

Para la caracterización de la unión cerámico-metal se utilizaron las siguientes técnicas:

- i- Microscopía electrónica de barrido (MEB) para observación y determinación de distribución de elementos por análisis dispersivo en energía (EDAX).
- ii- Análisis por rayos X (RX).

iii- Determinaciones cuantitativas de composición en la interfase con microsonda electrónica.

iv- Determinación de microdureza.

II-d.: PREPARACION DE MUESTRAS PARA MICROSCOPIA

Una vez retiradas del horno, las muestras fueron cortadas por la mitad en forma transversal a la interfase. Se utilizó para el corte un disco con borde de diamante.

Luego de incluirlas, se realizó un frentado del acrílico a fin de garantizar la planitud de la superficie a pulir. El pulido se efectuó en forma automática en una pulidora AUTOMET® [N°60-1908AB]-Buehler.

Para todos los pasos se usó pasta de diamante emulsionada en etilenglicol. La secuencia empleada fue:

- i. 15 μ sobre papel CON-TACT rugoso.
- ii. 6 μ sobre papel CON-TACT rugoso.
- iii. 2-4 μ sobre paño fino.
- iv. 1 μ sobre paño fino.

Antes de pasar a un grano menor se limpiaba cuidadosamente cada muestra utilizando agua destilada en ultrasonido.

Para revelar la microestructura se obtuvieron resultados aceptables con las siguientes soluciones:

- i.

{	NH ₄ OH	25%
	H ₂ O ₂ al 3%	50%
	H ₂ O	25%
- ii.

{	HF	20%
	HNO ₃	20%
	glicerina	60%

RESULTADOS EXPERIMENTALES

III-a.: INTRODUCCION

La presentación de resultados sigue el criterio de dividir las experiencias en cuatro grupos principales:

- i) El estudio de incorporar cantidades crecientes de titanio al eutéctico plata-cobre, comparando el efecto de agregar el titanio a este último (*mezclas*) con el de partir directamente de una aleación ternaria Ag-Cu-Ti de la correspondiente composición (*aleación*).
- ii) Evaluación del comportamiento del aporte manteniendo fijo el porcentaje de titanio y variando la composición de la aleación plata-cobre. También se consideraron dos composiciones no convencionales de plata-cobre-titanio.
- iii) El estudio de variaciones en la composición por el agregado de níquel y estaño como aleantes.
- iv) Consideraciones sobre la influencia de la temperatura y el tiempo a los que se lleva a cabo el proceso.

Dentro de cada grupo se presentan los resultados correspondientes a:

- a) Caracterización de las uniones por microscopia y análisis de composición.
- b) El ensayo de mojado, incluyendo en este el seguimiento de la cinética de esparcimiento y los estados finales de equilibrio alcanzados.
- c) Determinación de microdureza.

Es necesario puntualizar que la parte central del trabajo es el estudio de mojabilidad mediante el ensayo de mojado. El orden escogido para la presentación de los resultados obedece al hecho de que para la discusión de algunos de ellos, se consideró útil recurrir a la caracterización de la unión con técnicas de microanálisis; siendo esta la razón por la que se juzgó conveniente presentarla en primer lugar, aunque quedara invertido el orden real en el que se realizaron las experiencias.

III-b.: CARACTERIZACION DE LAS UNIONES POR MEB, EDAX Y MICROSONDA ELECTRONICA

- Micrografías y mapas de composición por EDAX en aportes de *mezcla*

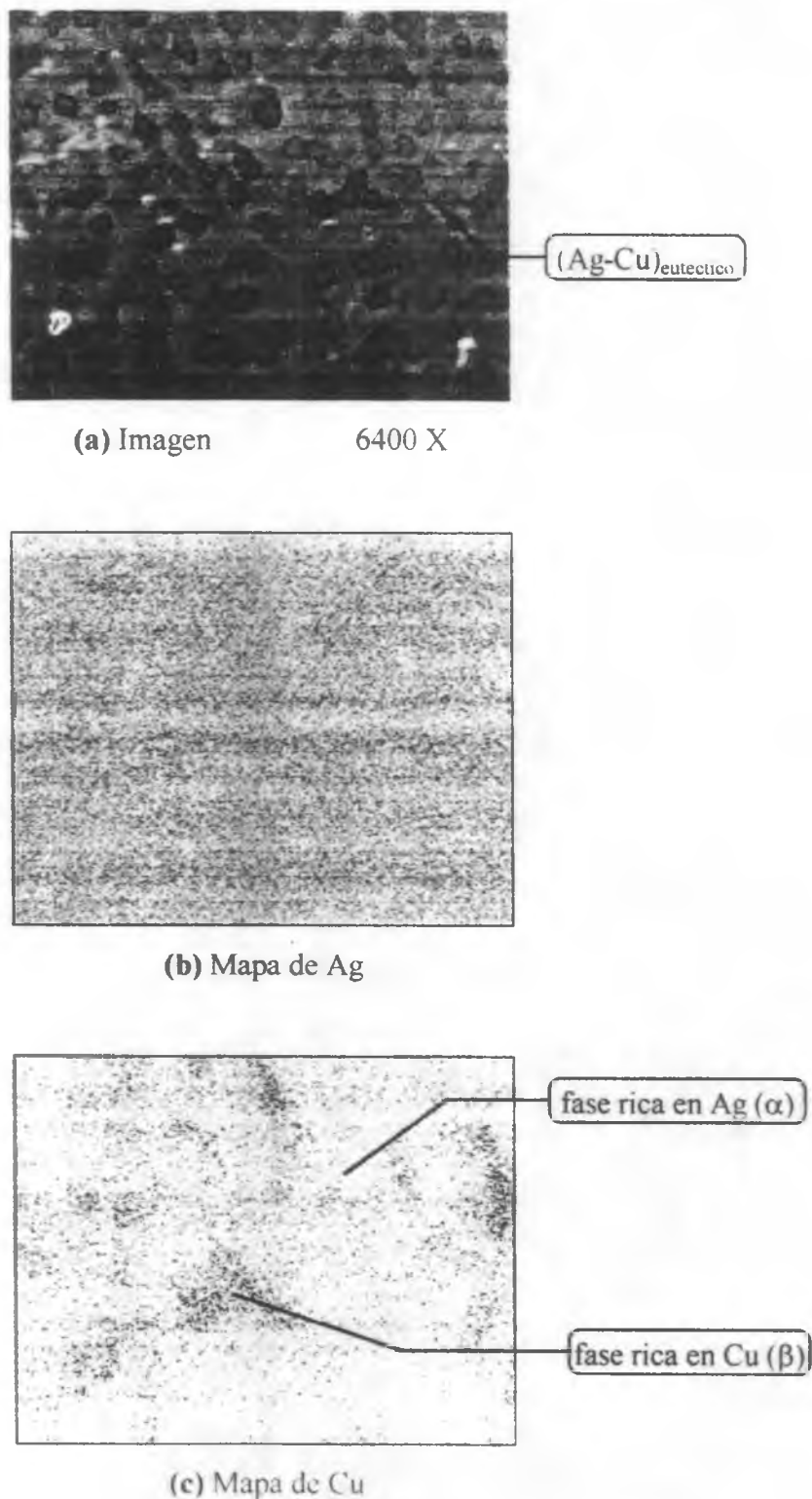
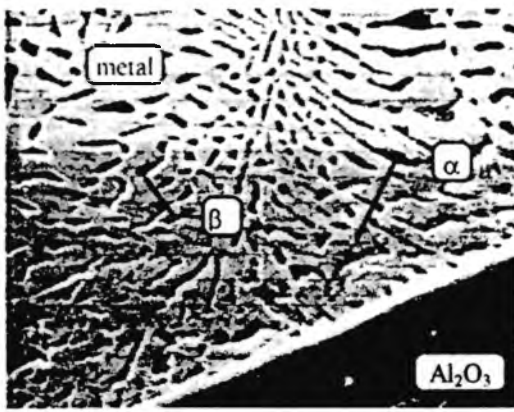


Figura 13: Muestra A_1 [72Ag-28Cu] 950°C 10 minutos



(a) Imagen

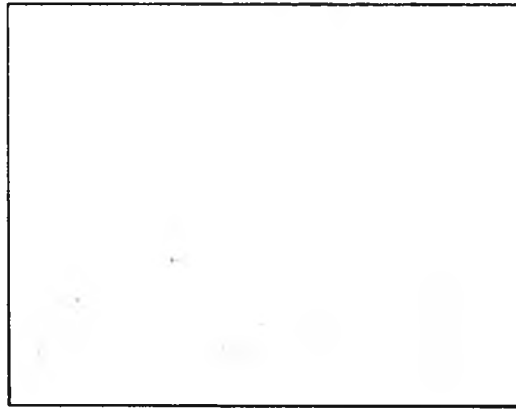
1600 X



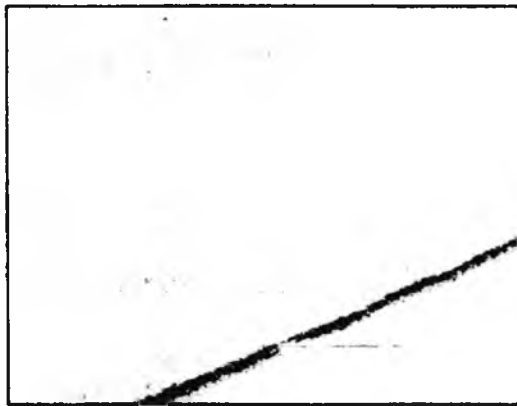
(b) Mapa de Ag



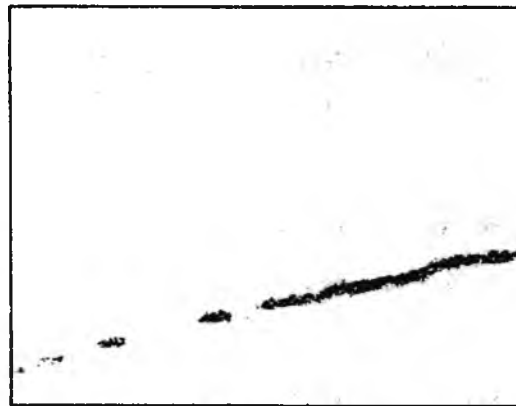
(c) Mapa de Al



(d) Mapa de Cu



(e) Mapa de Ti (I)



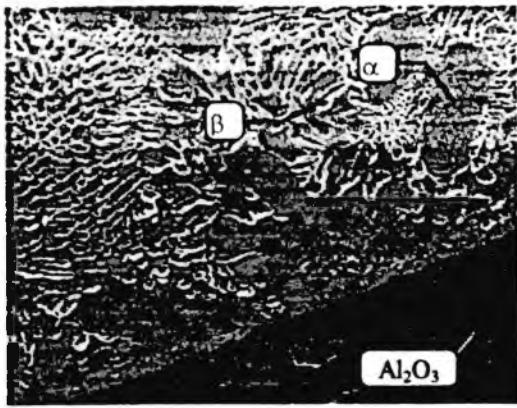
(f) Mapa de Ti (II)

Figura 14: Muestra A₂ [71.3Ag-27.7Cu-1Ti]

950°C / 10 minutos^(*)

^(*)(I) 10 minutos

(II) 30 minutos



(a) Imagen 800 X



(b) Mapa de Ag



(c) Mapa de Al



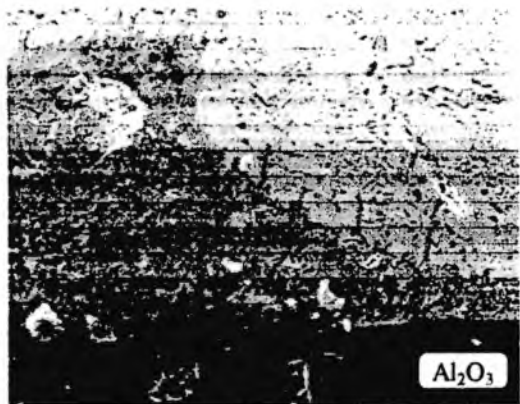
(d) Mapa de Cu



(e) Mapa de Ti

Figura 15: Muestra A₃ [69.8Ag-27.2Cu-3Ti]

950°C / 10 minutos

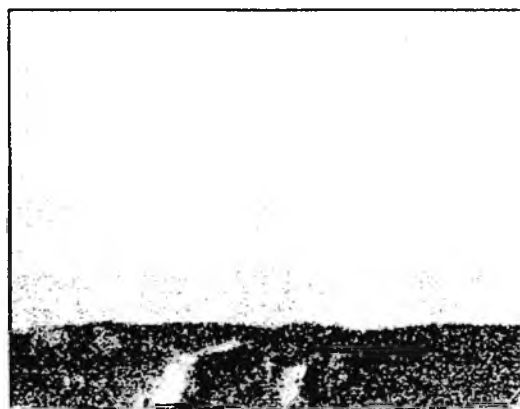


(a) Imagen

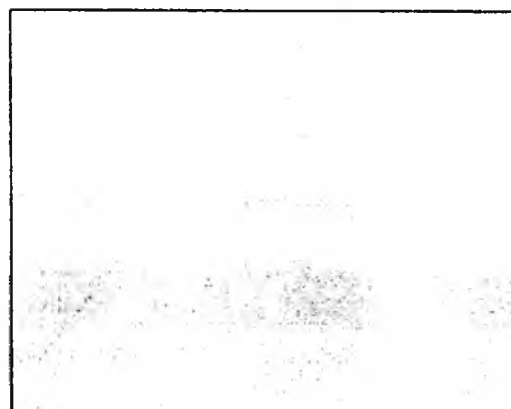
400 X



(b) Mapa de Ag



(c) Mapa de Al



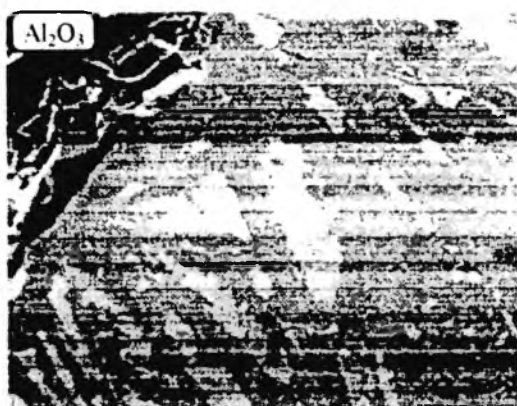
(d) Mapa de Cu



(e) Mapa de Ti

Figura 16: Muestra A₄ [68.4Ag-26.6Cu-5Ti]

950°C / 10 minutos



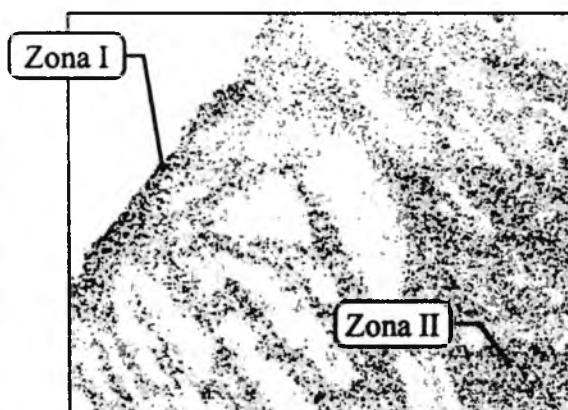
(a) Imagen 800 X



(b) Mapa de Ag



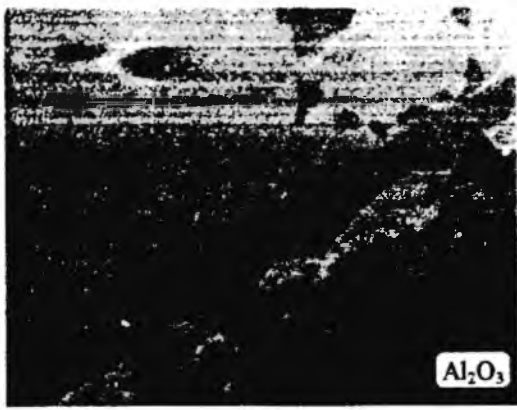
(c) Mapa de Cu



(d) Mapa de Ti

Figura 17: Muestra A₅ [67.0Ag-26.0Cu-7Ti]

950°C / 10 minutos

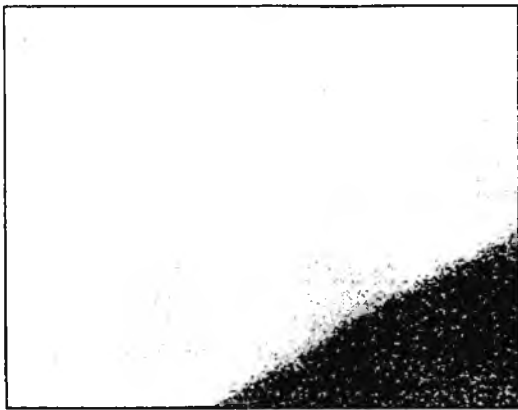


(a) Imagen

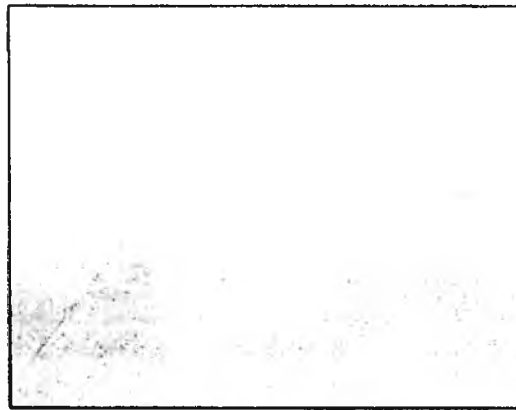
3200 X



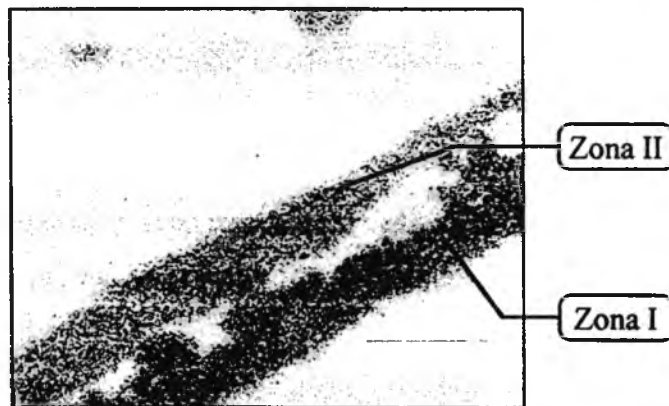
(b) Mapa de Ag



(c) Mapa de Al



(d) Mapa de Cu



(e) Mapa de Ti

Figura 18: Muestra A₆ [64.8Ag-25.2Cu-10Ti]

950°C / 10 minutos

Las imágenes anteriores (Figura 13 a 18) corresponden a los aportes obtenidos por prensado de limaduras de titanio junto con las de eutéctico plata-cobre (*mezcla*). Están ordenadas por contenido de titanio creciente.

El aporte sin titanio (A_1) no moja. Al licuarse se forma una esfera que luego se desprende sola de la alúmina por lo que no se considera establecida la unión.

Dado que el despegue de la gota lo permitía, la imagen se tomó sobre la superficie de contacto con el cerámico. La microestructura corresponde al eutéctico plata-cobre.

Al agregar un 1% de titanio (A_2) sigue sin producirse el mojado, aunque la gota se desprende recién durante el corte de la muestra. Se observa la completa segregación del titanio a la interfase. La estructura generada presenta discontinuidades, aún en el caso de aumentar el tiempo del proceso a 30 minutos (A_2'), lo que justifica la falta de adhesión. Es difícil determinar si se produjo difusión de Al hacia el metal y la consiguiente formación de algún tipo de compuesto sólo en base al mapa del elemento.

Para un contenido del 3% (A_3) se inicia el mojado. Nuevamente el titanio ha segregado hacia la interfase, en la que es posible distinguir dos zonas: una franja continua, de unos 7μ de ancho, donde la concentración de titanio es alta y otra zona, más ancha y de bordes más difusos, donde la concentración de titanio ha disminuido pero la señal proveniente del cobre es mayor. Sería razonable la presencia de los óxidos de titanio pegados a la alúmina y de algún tipo de compuesto o solución Cu-Ti a continuación, estableciendo una transición entre la interfase y el eutéctico Ag-Cu.

Para un porcentaje de titanio del 5% (A_4) progresa el mojado. La apariencia de la interfase es similar a la anterior. La zona donde se presume la presencia de cobre y titanio en solución o formando compuestos se ensancha. Algo similar se observa al aumentar el titanio hasta un 7% (A_5). En esta última muestra se observaron precipitados de morfología cuadrada en la segunda zona (ver Figura 19). Estos parecen estar llegando al borde irregular entre ambas zonas, como si la primera de ellas estuviera formada por la coalescencia de estos precipitados.

Hasta la composición A_4 se produjeron desprendimientos de la gota solidificada al proceder al corte de algunas de las muestras correspondientes a cada composición. A diferencia de lo observado con la muestra A_1 , siempre quedó adherida al metal una lámina de alúmina del orden del milímetro por lo que se atribuye la

separación a rotura por diferencia en los coeficientes de dilatación térmica más que a problemas de adhesión.

Por último, para un contenido del 10% (A_6), se observa que si bien volvieron a formarse las dos zonas características, una donde la señal proveniente del cobre parece más intensa (en base a los mapas del EDAX) que la del titanio y otra a la inversa, se perdió continuidad. Hay plata entre las dos capas. Una posible explicación es que para esta composición se acelere la cinética de reacción de formación de compuestos o solución cobre-titanio, completándose la misma antes de que haya finalizado la migración a la interfase. De confirmarse este mecanismo se tendría una cota superior para el agregado de titanio al aporte.

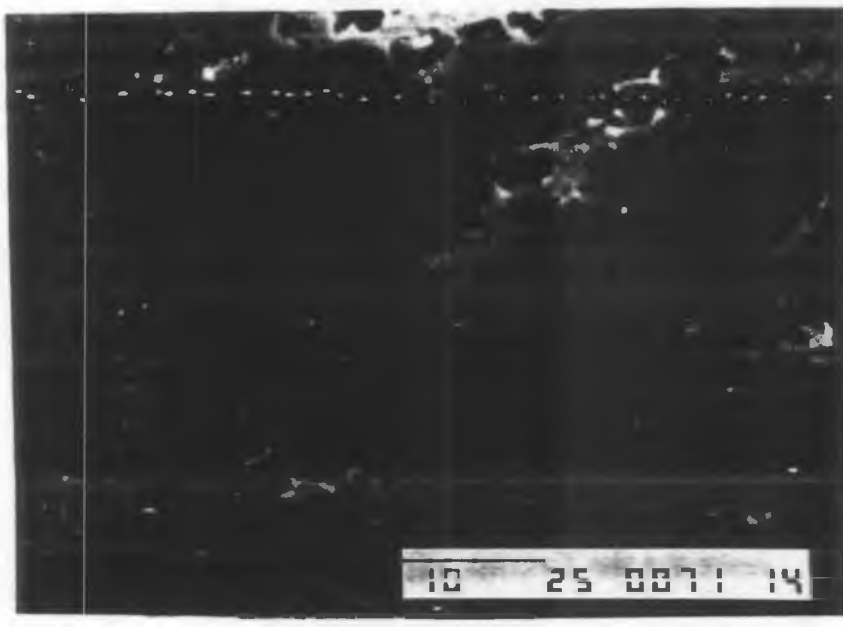
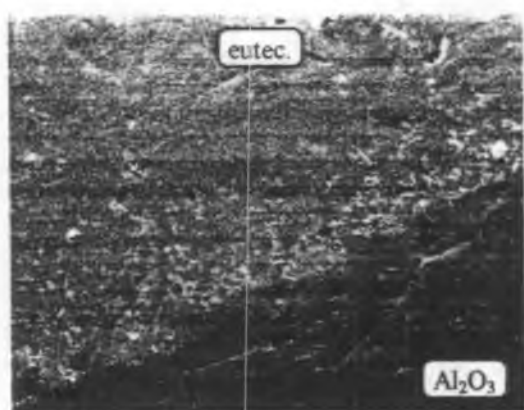


Figura 19: Detalle de partículas en la segunda capa interfacial

- Micrografías y mapas de EDAX en aportes de aleación



(a) Imagen

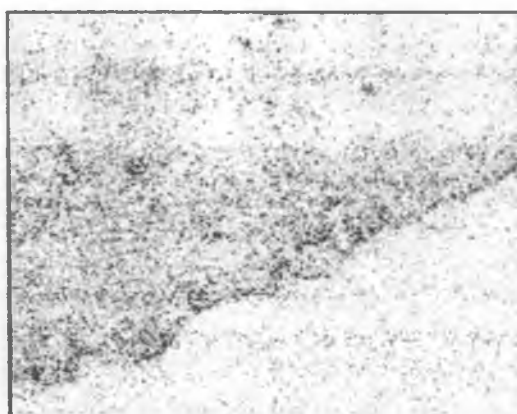
800 X



(b) Mapa de Ag



(c) Mapa de Al



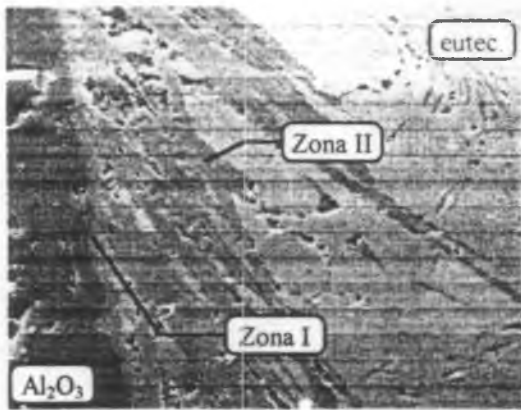
(d) Mapa de Cu



(e) Mapa de Ti

Figura 20: Muestra D_1 [71.3Ag-27.7Cu-1Ti]

950°C / 10 minutos



(a) Imagen 800 X



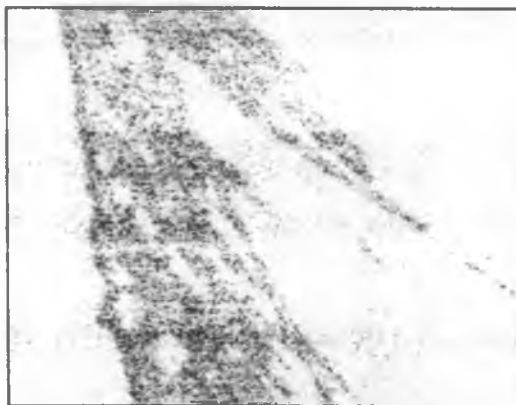
(b) Mapa de Ag



(c) Mapa de Al



(d) Mapa de Cu

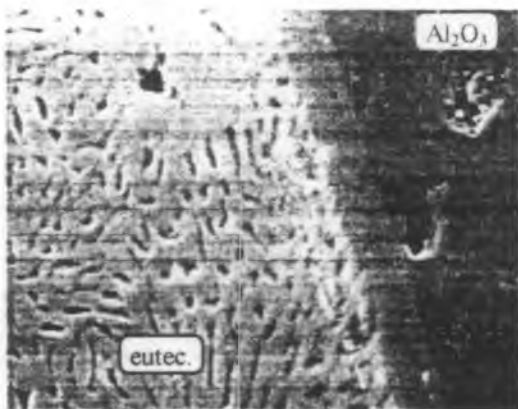


(e) Mapa de Ti

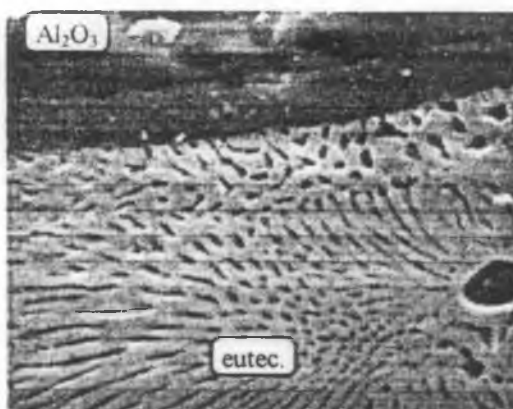
Figura 21: Muestra D₂ [67Ag-26Cu-7Ti]

950°C / 10 minutos

D_1' {T = 950°C}



D_1'' {T = 1000°C}



(a) Imagen

1600 X



(b) Mapa de Ag



(c) Mapa de Al

D₁' {T = 950°C}

D₁'' {T = 1000°C}



(d) Mapa de Cu



(e) Mapa de Ti

Figura 22: Muestras **D₁'** y **D₁''** [71.3Ag-27.7Cu-1Ti]

30 minutos

Las imágenes anteriores (Figura 20 a 22) corresponden a las composiciones extremas ensayadas para el caso de aportes obtenidos a partir de la aleación ternaria plata-cobre-titanio (*aleación*). Las características generales son muy similares a las de los aportes de *mezcla*. Hay discontinuidad en la interfase para bajos contenidos de material activo y dos zonas, una donde las señales generadas por el cobre son más intensas que las del titanio y otra donde la relación se invierte.

Al aumentar los tiempos y temperatura de trabajo no se encontraron discontinuidades, lo que es un buen resultado.

El siguiente paso fue tratar de identificar qué era lo que se formaba en la interfase.

Del análisis por difracción de rayos X no pudo obtenerse información. La interfase resultó de un espesor insuficiente para generar una señal medible. Sólo se detectaba el espectro característico de la alúmina.

Para el análisis con microsonda se eligió una muestra del grupo de aportes de *mezcla* y otra del de *aleación*.

Desafortunadamente, se produjo el inconveniente de no contar con el detector para medir oxígeno, por lo que el valor asignado al mismo es en realidad la diferencia entre los valores de los elementos realmente identificados y el 100% de las cuentas detectadas. El hecho de haber utilizado materiales puros y haber mantenido cuidadosamente las condiciones de limpieza durante todos los pasos permitía suponer que las posibilidades de contaminación de las muestras eran muy reducidas.

Las Tabla 4 y 5 muestran los resultados obtenidos.

Las zonas I, II y III identifican a la primera capa de interfase (la más próxima a la alúmina), la segunda capa de la misma y la zona central metálica respectivamente. Los porcentajes son en átomos.

Para la discusión de los resultados, se asume que básicamente todo el titanio que se encuentra en la zona más próxima a la alúmina es el que participó de la reducción de la alúmina y que, por lo tanto, se encuentra formando algún tipo de óxido. Para la zona un poco más apartada del cerámico se analiza la posibilidad de formación de solución o algún tipo de compuesto entre el cobre y el titanio.

Muestra A₄

[68.4Ag-26.6Cu-5Ti %peso]

[55 Ag-36 Cu-9Ti %atom]

	Al ₂ O ₃ at%	Zona I at%	Zona II at%	Zona III at%
Cu	0.30±0.02	26±1	53±4	11±2
Al	39±2	0	0	1±3
Ag	0.11±0.09	2±2	1.68±02	69±1
Ti	3±2	48±2	37±1	0
O	56±4	23±5	7±5	19±5

Tabla 4: Composiciones medidas con microsonda en muestra A₄

● Zona I Ti / O = 2.1±0.7

● Zona II Cu / Ti = 1.4±0.1

Muestra D₂

[67Ag-26Cu-7 Ti %peso]

[53Ag-35Cu-12Ti %atom]

	Zona I at%	Zona II at%	Zona III at%
Cu	30±2	53±2	10±2
Al	0.9±1.5	0	1±3
Ag	0.9±0.5	2.3±02	72±1
Ti	55±3	42±1	0
O	13±2	3±4	17±5

Tabla 5: Composiciones medidas con microsonda en muestra D₂

● Zona I Ti / O = 3.9 ± 0.9

● Zona II Cu / Ti = 1.26±0.08

Si bien pueden existir diferencias con los valores numéricos, los resultados anteriores sirven para confirmar el mecanismo general propuesto para el

establecimiento de la unión: es decir la formación de óxidos de titanio (en Zona I) y de una solución sólida o eventualmente algún tipo de compuesto (Cu-Ti) en Zona II.

En particular, la relación Ti/O obtenida en la zona I de la muestra **A₄** apoya la hipótesis de formación de un óxido tipo **TiO_x**, con $x \approx 0.5$ mencionada en el capítulo II.

Para la composición de este aporte, si se tratara de una solidificación bajo condiciones de equilibrio, serían esperables¹³ la presencia de (Ag), (Cu) y **TiCu₄**. Sin embargo, el proceso está completamente fuera del equilibrio; se han producido reacciones químicas y una fuerte segregación de Ti hacia la interfase ha alterado la composición local. Si para hacer una estimación se considera un desplazamiento hacia zonas de mayor porcentaje de titanio, aparecería la fase **Ti₂Cu₃**, cuya relación sí se aproxima a la medida en zona II.

Para la muestra **D₂**, la relación Ti/O sugeriría la presencia de un óxido tipo **TiO_x**, con $x \approx 0.25$. Las señales de Cu y Ti vuelven a apuntar a la presencia de **Ti₂Cu₃** en zona II.

Otra posibilidad es considerar que volvió a formarse en la zona I un óxido de tipo **TiO_x**, con $x \approx 0.5$ y que el titanio remanente, que queda en relación 1 a 1 con el cobre, estaría en condiciones de formar fase ζ (**TiCu**).

Además de los mapas de composición se utilizó el EDAX para hacer determinaciones de composición en distintos puntos de las muestras. Los espectros obtenidos fueron muy similares para los distintos aportes, con la única excepción de **A₁** (el aporte sin titanio). Los espectros que se presentan en las Figura 23 a 26 pueden ser considerados como representativos de los aportes {eutéctico+titanio}, tanto en *mezcla* como *aleación*.

Si bien estos espectros no permiten hacer un análisis cuantitativo y ni siquiera es posible medir oxígeno con esta técnica, sí puede distinguirse en base a ellos que pareciera haber dos subzonas dentro de la que se denominó Zona I (pegada a la alúmina), una donde predomina el titanio y otra donde empieza a distinguirse también el cobre. Es probable entonces que, en realidad, los óxidos estén formando una capa muy delgada, no resuelta en las micrografías y a continuación de ésta se ubiquen zonas con distinto tipo de compuestos o solución cobre-titanio.

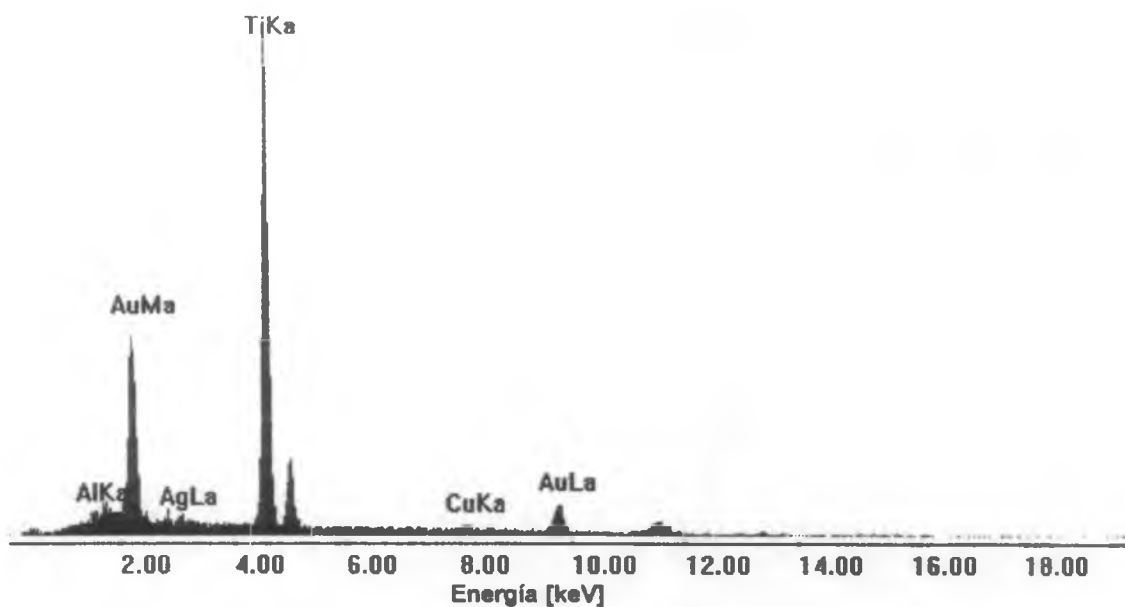


Figura 23: Espectro en la zona I, pegado a la alúmina

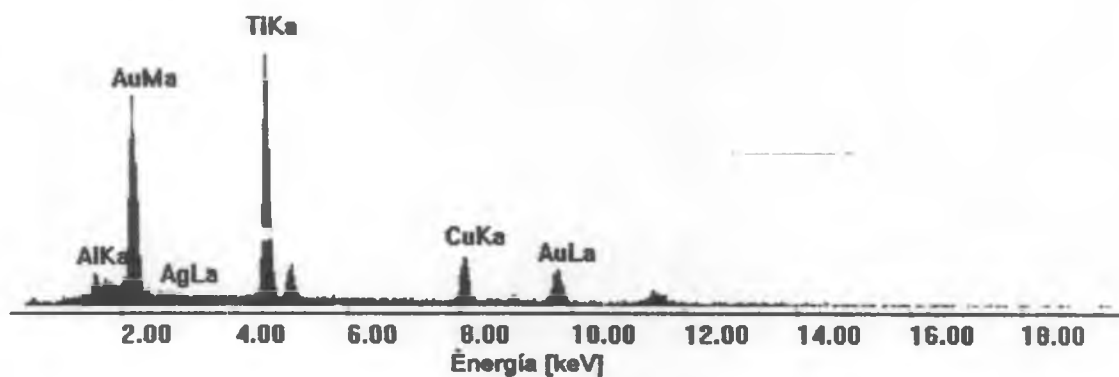


Figura 24: Espectro en la zona I, un poco más separado de la alúmina

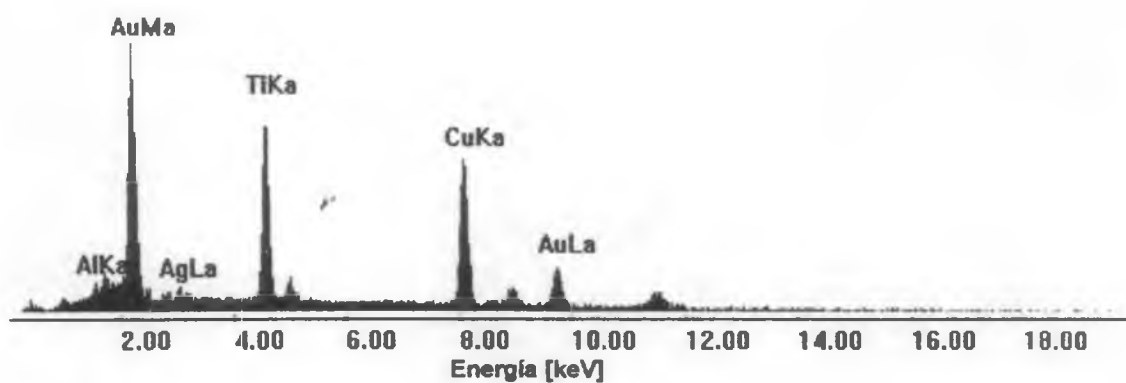


Figura 25: Espectro en la zona II

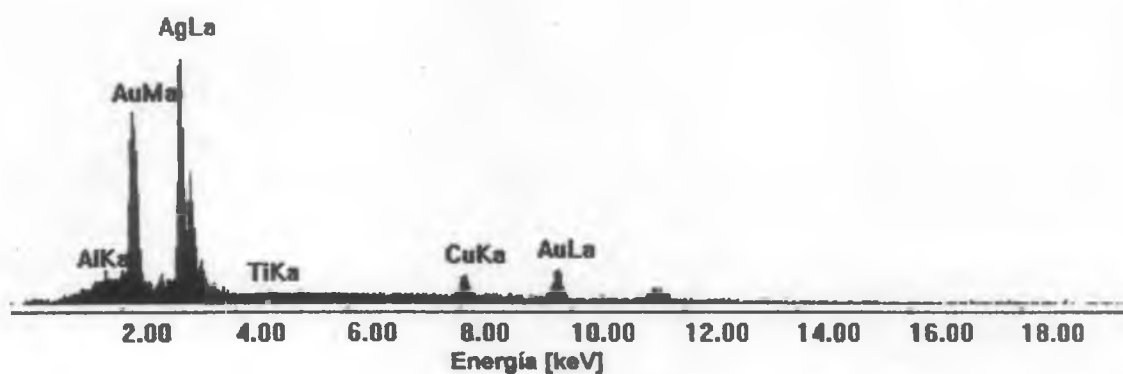
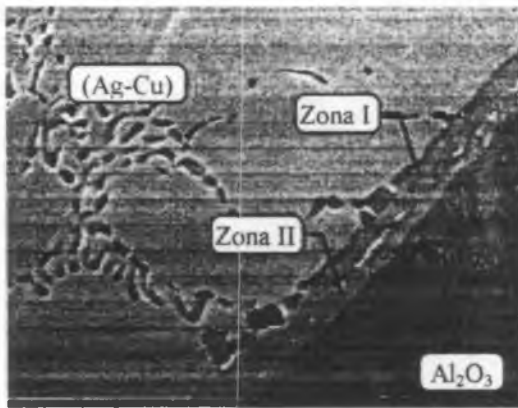
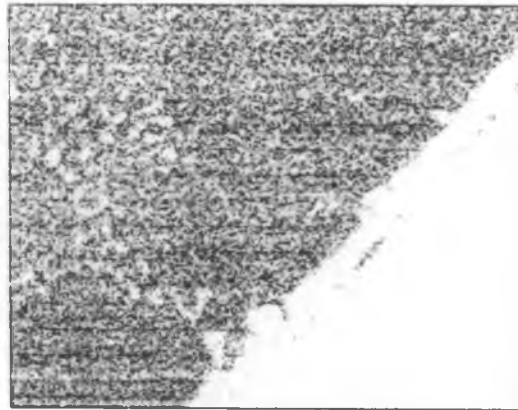


Figura 26: Espectro en la zona central

- Micrografías y mapas de EDAX en aportes con variación de composición en (Ag-Cu) alrededor del eutéctico



(a) Imagen 1600 X



(b) Mapa de Ag



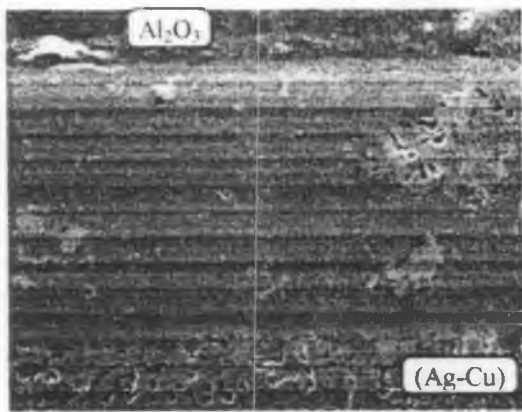
(c) Mapa de Cu



(d) Mapa de Ti

Figura 27: Muestra B₃ [72Ag-21Cu-7Ti]

950°C / 10 minutos

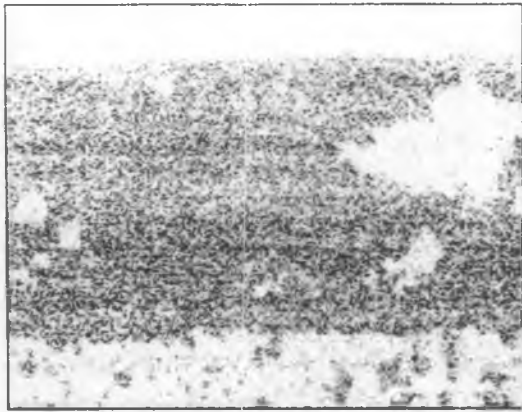


(a) Imagen

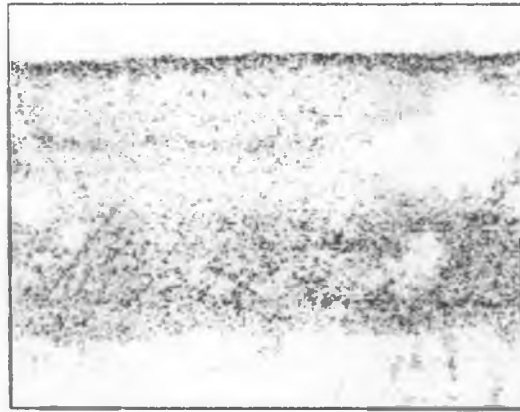
800 X



(b) Mapa de Ag



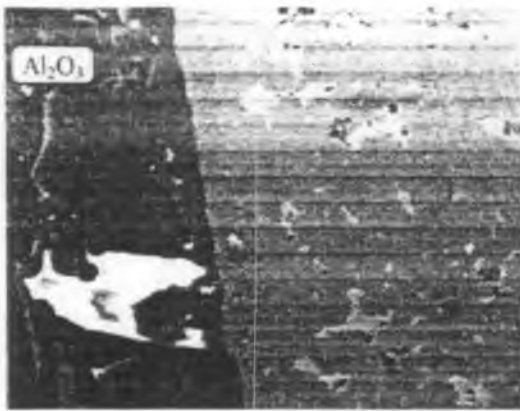
(c) Mapa de Cu



(d) Mapa de Ti

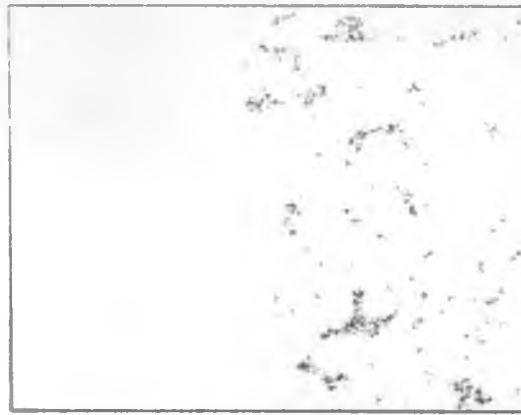
Figura 28: Muestra B₄ [62Ag-31Cu-7Ti]

950°C / 10 minutos



(a) Imagen

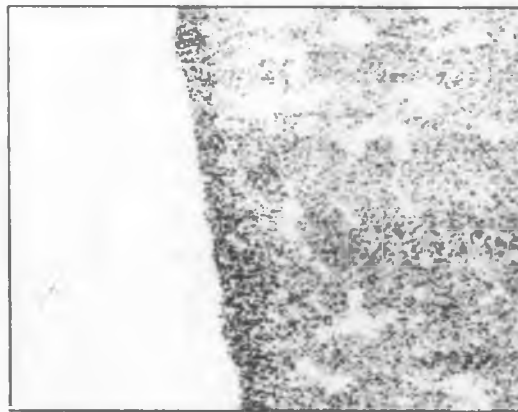
800 X



(b) Mapa de Ag



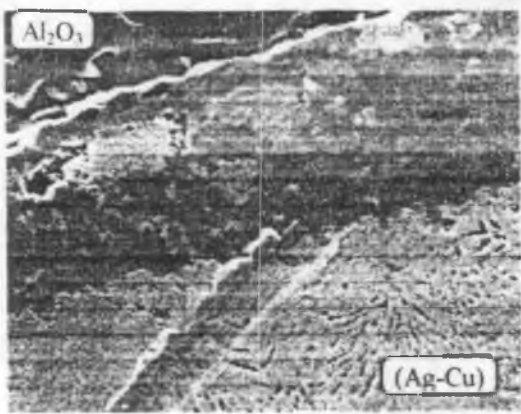
(c) Mapa de Cu



(d) Mapa de Ti

Figura 29: Muestra B₅ [77Ag-16Cu-7Ti]

950°C / 10 minutos



(a) Imagen

800 X



(b) Mapa de Ag



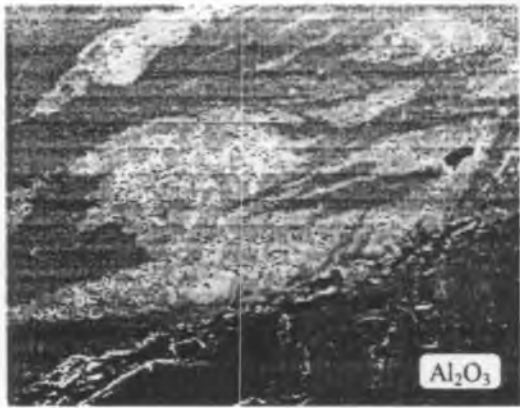
(c) Mapa de Cu



(d) Mapa de Ti

Figura 30: Muestra B₆ [57Ag-36Cu-7Ti]

950°C / 10 minutos



(a) Imagen

800 X



(b) Mapa de Ag



(c) Mapa de Cu



(d) Mapa de Ti

Figura 31: Muestra B₇ [40Ag-40Cu-20Ti]

950°C / 10 minutos

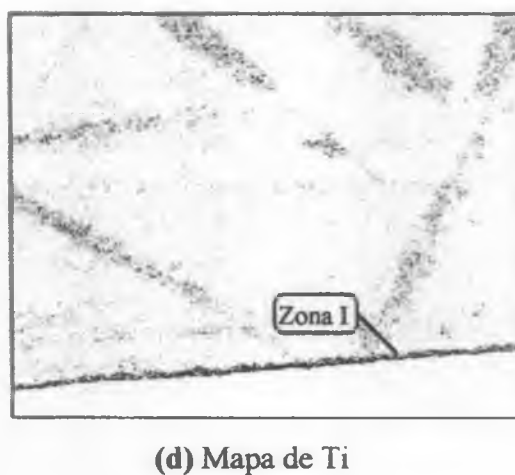
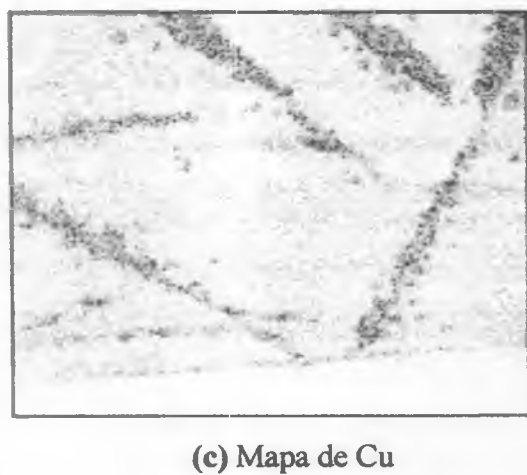
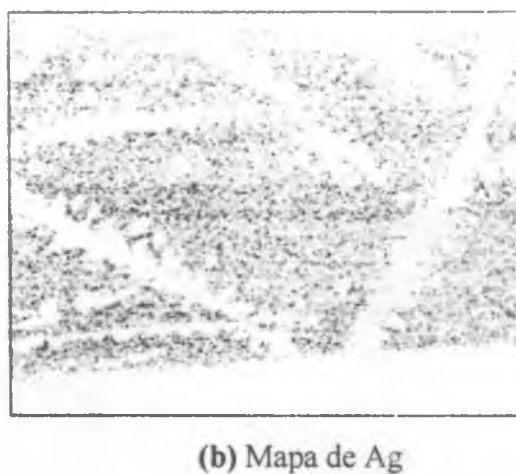
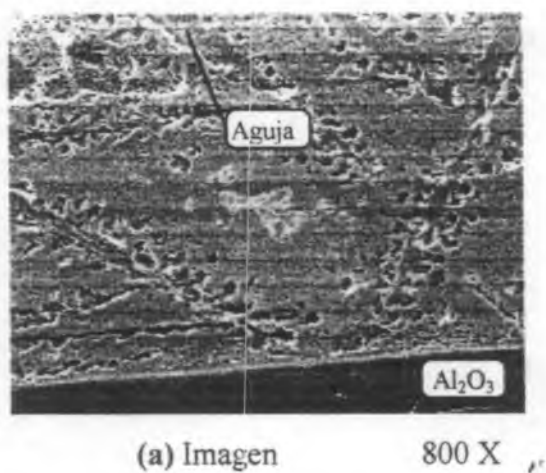


Figura 32: Muestra B₈ [56Ag-42Cu-2Ti]

950°C / 10 minutos

Las imágenes anteriores (Figura 27 a Figura 30) corresponden a los aportes obtenidos mezclando limaduras provenientes de aleaciones plata-cobre, de composición ligeramente apartada de la eutéctica, con un contenido de titanio igual al 7% en peso. Las Figura 31 y 32, pertenecen a composiciones también fuera del eutéctico plata-cobre, con porcentajes extremos de titanio (2 y 20%).

Para las muestras con 7% de titanio el comportamiento general fue análogo al de los aportes anteriores. Volvieron a formarse las dos zonas de transición entre la fase rica en plata y la alúmina, donde predominan el cobre y el titanio, siendo este último el componente mayoritario a medida que decrece la distancia al cerámico. Entre ambas capas se encontraron islas de fase α y también dentro de la segunda zona.

No queda claro el motivo de la notable diferencia en el ancho que desarrolló la interfase en la muestra **B₃** (5% de exceso en plata con respecto al eutéctico) comparada con el del resto de las muestras; ya que los ciclos térmicos eran iguales y el comportamiento no se repitió al reforzar aún más el contenido de plata.

Fuera del eutéctico (muestra **B₈**) un 2% de titanio generó la primera capa rica en titanio pero no la segunda. El cobre y titanio remanente precipitó en forma de agujas sin llegar a formar una lámina de espesor homogéneo (ver Figura 33).

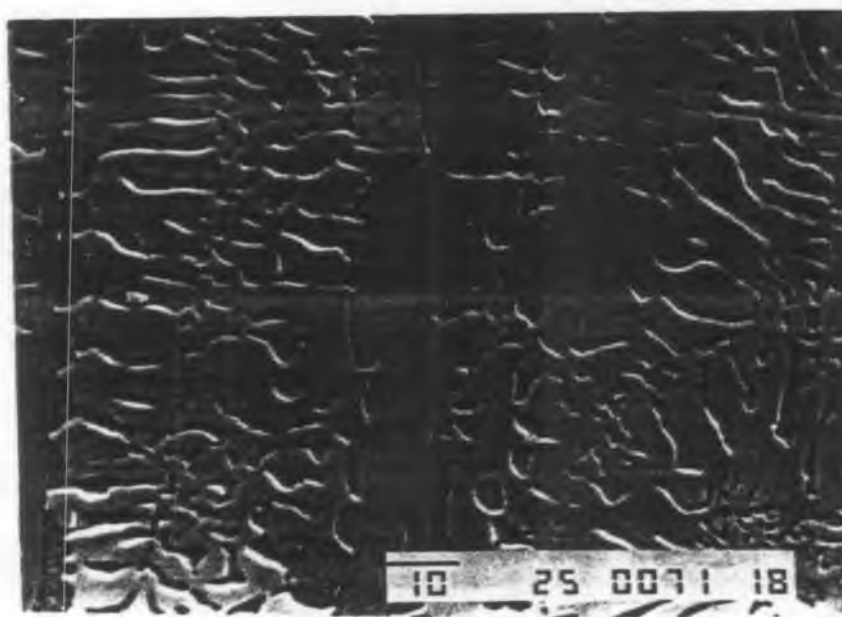


Figura 33: Precipitado acicular en muestra **B₈**

Con un agregado del 20% de titanio, tampoco se formó la segunda capa de manera homogénea sino que volvieron a formarse los islotes de plata.

De la misma manera que para la serie de aportes en base eutéctica se realizó microanálisis en una de las muestras. Los resultados se presentan en la Tabla 6.

Muestra B₈ [56 Ag-42 Cu-2 Ti %peso]
[42.7Ag-53.9Cu-3.4Ti %atom]

	Zona I at%	Agujas at%	Zona III at%
Cu	1.7±0.7	33.6±0.6	10±2
Al	2.1±0.2	1.59±0.05	1.1±0.2
Ag	0.5±0.1	0.19±0.04	75±4
Ti	58.1±0.5	38.5±0.2	0.2±0.3
O	37.5±0.6	26.1±0.7	14±5

Tabla 6: Composiciones medidas con microsonda en muestra B₈

- Zona I $\text{Ti} / \text{O} = 1.55 \pm 0.04$
- Agujas $\text{Ti} / \text{O} = 1.47 \pm 0.05$ $\text{Cu} / \text{Ti} = 0.87 \pm 0.02$

Los resultados en este caso indicarían la presencia de TiO_x ($x \approx 0.6$) en zona I.

Si en las agujas se formara algún óxido de titanio, este sería del tipo TiO_x con $x \approx 0.7$. Sin embargo se considera bastante improbable la presencia de oxígeno en las agujas, por encontrarse éstas muy alejadas de la interfase. Debe recordarse que no se contaba con el detector de oxígeno en el momento de medir y que éste era determinado por diferencia. Si se considera entonces que, en las agujas, el titanio se combina con el cobre, el cociente de composiciones indicaría una fase del tipo 87% de Cu y 13% de Ti.

Una diferencia notable con la serie de aportes anteriores es una presencia significativa de aluminio en la zona I, lo que habla de la difusión de los iones Al^{+3} liberados por la formación de óxidos de titanio.

Se obtuvieron espectros característicos en una de las muestras (**B₃**). Los mismos se muestran en las figuras 34 a 36.

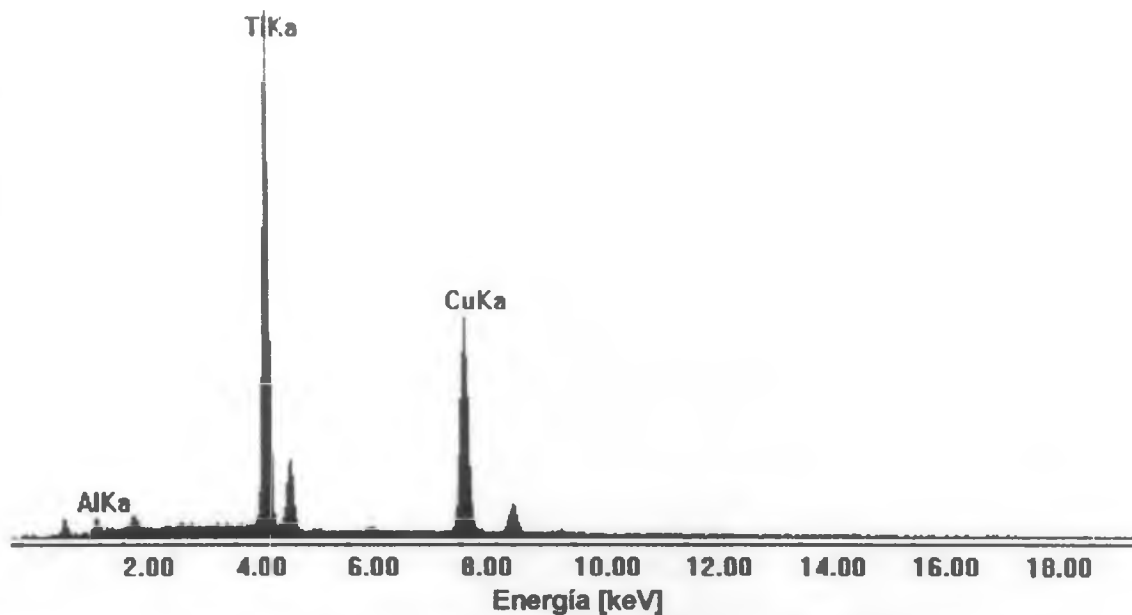


Figura 34: Espectro en la zona más próxima a la alúmina

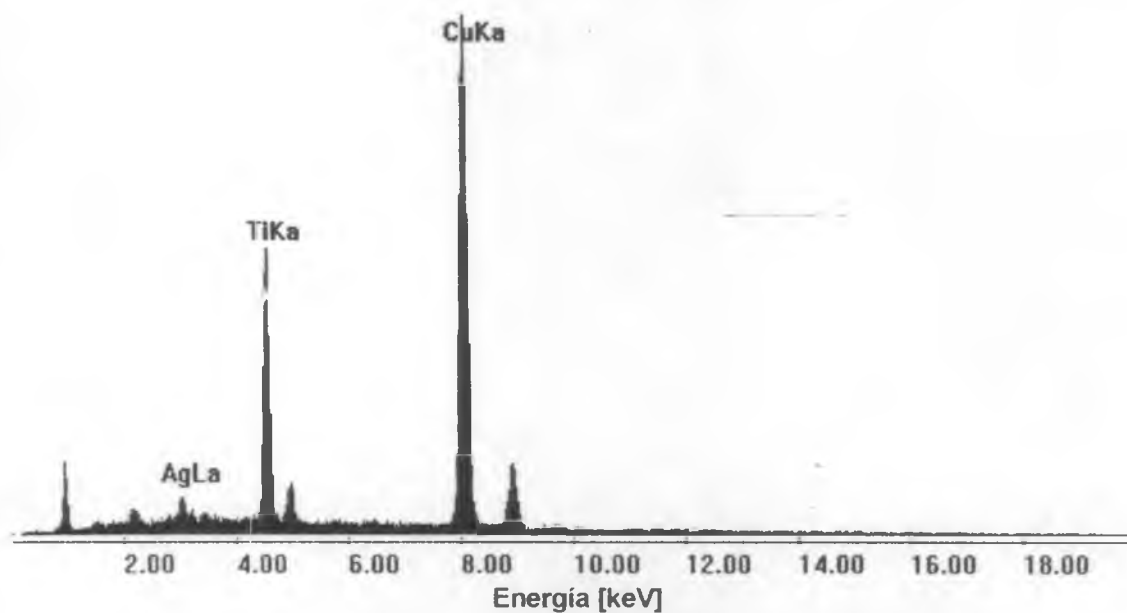


Figura 35: Espectro característico de la segunda zona interfacial

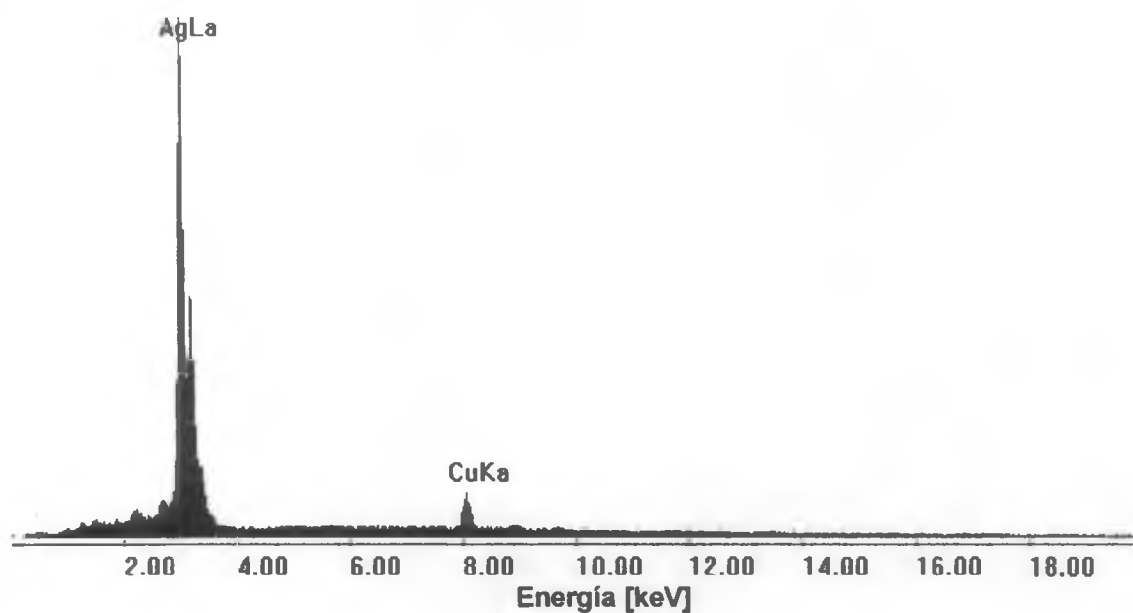
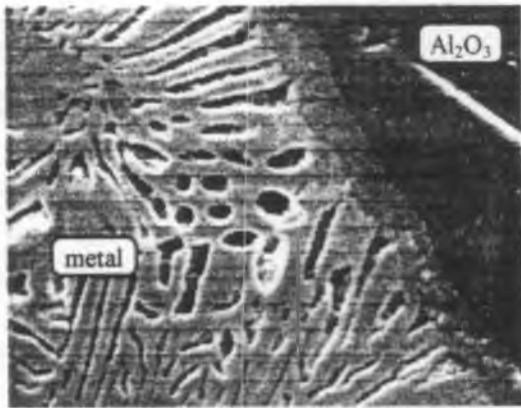


Figura 36: Espectro característico de la zona metálica central

- Micrografías y mapas de EDAX en aportes con aleantes



(a) Imagen 1600 X



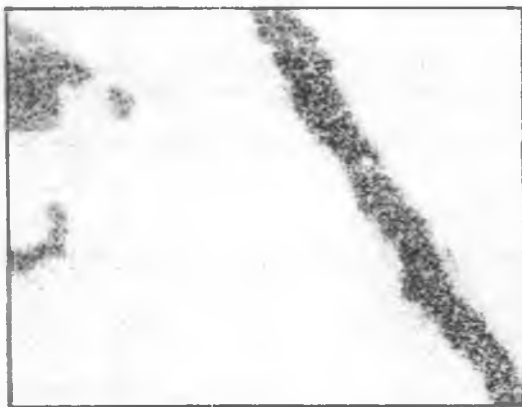
(b) Mapa de Ag



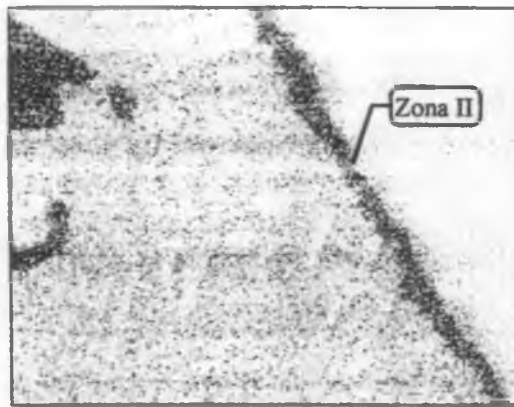
(c) Mapa de Al



(d) Mapa de Cu



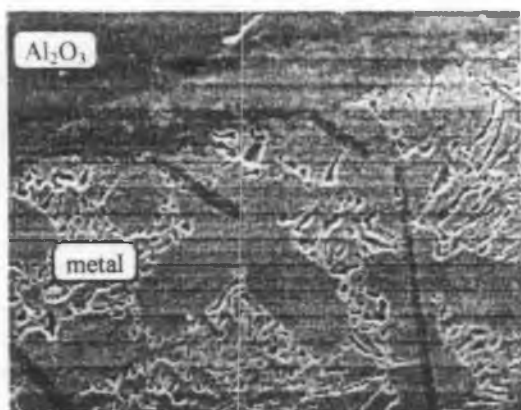
(e) Mapa de Ti



(f) Mapa de Sn

Figura 37: Muestra E₂ [60.3Ag-23.4Cu-6.3Ti-10Sn]

950°C / 10 minutos



(a) Imagen 800 X



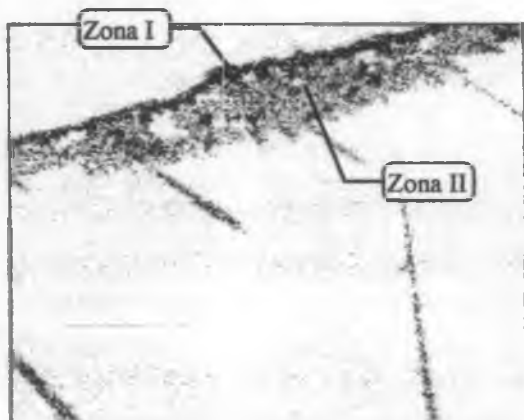
(b) Mapa de Ag



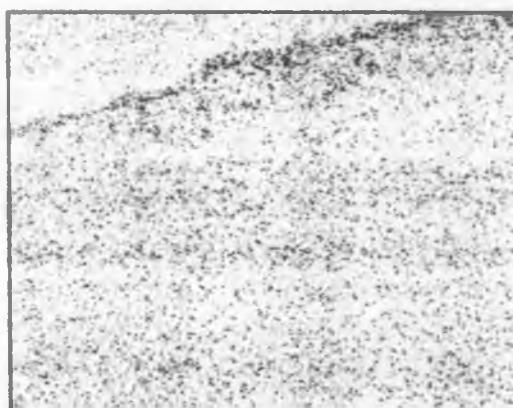
(c) Mapa de Al



(d) Mapa de Cu



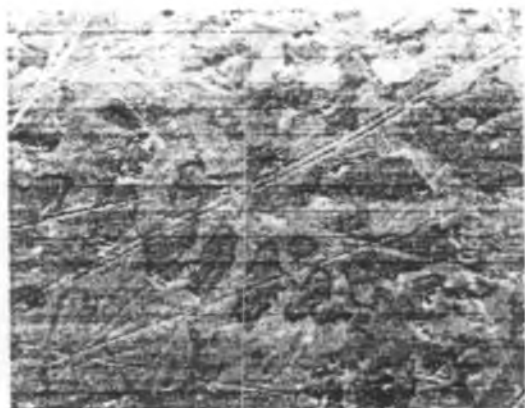
(e) Mapa de Ti



(f) Mapa de Ni

Figura 38: Muestra E₃ [68.4Ag-27.1Cu-4Ti-0.5Ni]

950°C / 10 minutos



(a) Imagen 800 X



(b) Mapa de Ag



(c) Mapa de Al



(d) Mapa de Cu



(e) Mapa de Ni



(f) Mapa de Sn

Figura 39: Muestra E₄ [62.5Ag-29Cu-2.5Ni-6Sn]

950°C / 10 minutos

Esta última serie de micrografías corresponde a la serie de aportes a los que se agregó níquel y estaño. Para la muestra E_2 (Figura 37) de composición 60.3Ag-23.4Cu-6.3Ti-10Sn [% en peso], se observó que además del cobre y el titanio, también el estaño segregó hacia la interfase pero sin alcanzar al cerámico. Los mapas muestran que las dos capas que forman la interfase están compuestas por cobre y titanio (la primera) y por estaño y titanio la que quedó más próxima a la zona rica en plata. En la zona central se ven islas de alto contenido de estaño y algo de titanio. La presencia de estas fases pudo haber determinado la más rápida solidificación de la gota, ya que para esta muestra se observó que si bien el ángulo de contacto era bajo, el metal solidificó con una forma trapezoidal como si no hubiera terminado de esparcirse por completo sobre la superficie cerámica.

Las micrografías pertenecientes a la muestra E_3 (Figura 38) también permiten apreciar la segregación de cobre, titanio y níquel hacia la interfase. A diferencia de la muestra anterior son el níquel junto con el titanio los principales componentes de la delgada lámina pegada a la alúmina.

Por último, la Figura 39, perteneciente al aporte sin titanio E_4 , muestra la cara de metal en contacto con la alúmina (al igual que con A_1 , el despegue así lo permitió). Se observan dos fases: una rica en plata y otra rica en níquel y titanio. La señal proveniente del estaño resultó muy débil por lo que su segregación a la interfase no resultó favorecida en este caso.

Para esta última serie de aportes se eligió la muestra E_2 para realizar la determinación de composición.

Los resultados del microanálisis con microsonda se presentan en la Tabla 7. Consistentemente con el criterio utilizado para las otras series de aportes, la numeración de las zonas es creciente a medida que se refieren a puntos más alejados del cerámico.

Muestra E₂

[60.3Ag-23.4Cu- 6.3Ti-10 Sn %peso]

[49.1Ag-32.1Cu-11.5Ti-7.3Sn %atom]

	Zona I	Zona II	Zona III
	at%	at%	at%
Cu	22±1	3.2±0.1	12.5±0.3
Al	2.5±1.6	0±0	1.1±0.1
Ag	0.6±3	0.5±0.2	81.9±0.5
Ti	46±1	64±5	0.03±0.05
O	21±7	11±7	0.04±0.05
Sn	7.5±0.9	21±1	4.4±0.9

Tabla 7: Composiciones en distintas zonas de E₂, determinadas con microsonda

- Zona I **Ti / O = 2.1±0.4** **Cu / Sn = 2.9±0.5**
- Zona II **Cu / Ti = 0.05±0.01** **Cu / Sn = 0.15±0.02**
- Ti / Sn = 3.0±0.5**

Nuevamente hay evidencia de la formación de un óxido tipo **TiO_{0.5}** próximo a la alúmina.

III-c.: EXPERIENCIA DE MOJADO

III-c.i: Efecto del contenido de titanio sobre el ángulo de contacto

La primera serie de mediciones tuvo por objetivo analizar el efecto de variaciones en la cantidad de titanio agregado a la aleación binaria plata-cobre, en composición eutéctica, sobre el comportamiento de mojado. Se estudió en forma comparativa aportes obtenidos por prensado de limaduras provenientes de un lingote de eutéctico y de una barra de titanio (*mezcla*) con los obtenidos a partir de limaduras de un botón de aleación ternaria Ag-Cu-Ti (*aleación*).

Se presentan en la Figura 40 los valores del ángulo de contacto entre el metal y la alúmina obtenidos bajo las siguientes condiciones:

Temperatura	950°C
Tiempo	10 minutos
Presión	$\sim 10^{-6}$ Torr
Composición	$(\text{Ag-Cu})_{100-X}^{\text{eutéctico}} \text{Ti}_X$

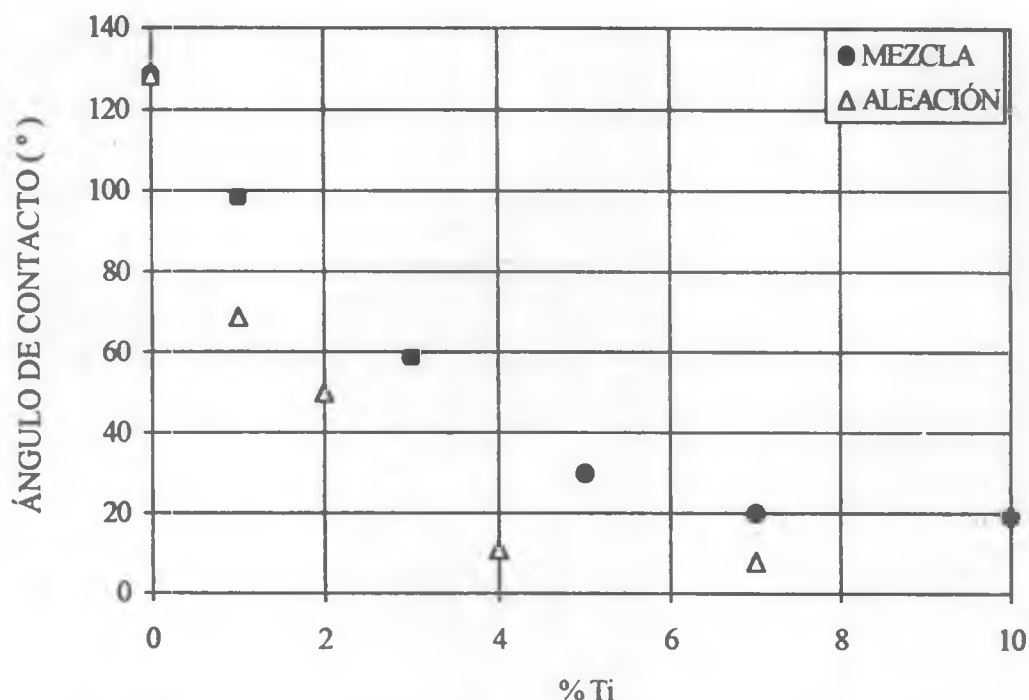


Figura 40: Ángulo de contacto en función del contenido de titanio.

En el gráfico precedente se aprecia con claridad el efecto del titanio como promotor del mojado. A medida que crece el contenido de titanio el ángulo disminuye. La transición entre el comportamiento de mojado y no mojado (es decir $\theta = 90^\circ$) se registra para un contenido de titanio del orden del 2% en el caso de los aportes obtenidos por mezcla, mientras que dicho porcentaje cae debajo del 1% en el caso de partir de la aleación.

Si bien $\theta = 90^\circ$ establece el límite para el inicio del mojado, se considera aquí que, para obtener una buena unión por brazing, serían preferibles ángulos por debajo de los 30° ya que es a partir de ese valor que se observó un aceptable corrimiento del aporte sobre el cerámico, aumentando la zona de contacto.

El efecto de alear el titanio redundó en un notable incremento de la mojabilidad. Esto es importante ya que reforzar el mojado a expensas de un aumento de la concentración de titanio es desventajoso por que se produce un ascenso de la temperatura a la que debe llevarse a cabo el brazing así como un crecimiento de la probabilidad de formación de compuestos que fragilizan la unión.

La Figura 41 presenta la variación del ángulo de contacto, θ , con el tiempo para los distintos contenidos de titanio. No se observan diferencias notables en los tiempos necesarios para llegar a la estabilidad para los agregados extremos de titanio. Esto es consistente con el mecanismo propuesto para el establecimiento de la unión. Si, tal como se supone, el progreso de la reacción redox depende de las actividades del titanio y del aluminio, al mantener tanto el solvente (el eutéctico plata-cobre) como las condiciones en las que se lleva a cabo el ensayo (temperatura y atmósfera), no se modifican demasiado los coeficientes de actividad (en ese rango de composición), por lo que a mayor contenido de titanio, aumenta su actividad, la reacción progresa en el sentido de favorecer la formación de óxido, esto aumenta la adhesión y, tal como lo indica la ecuación de Dupré-Young, disminuye el ángulo de contacto.

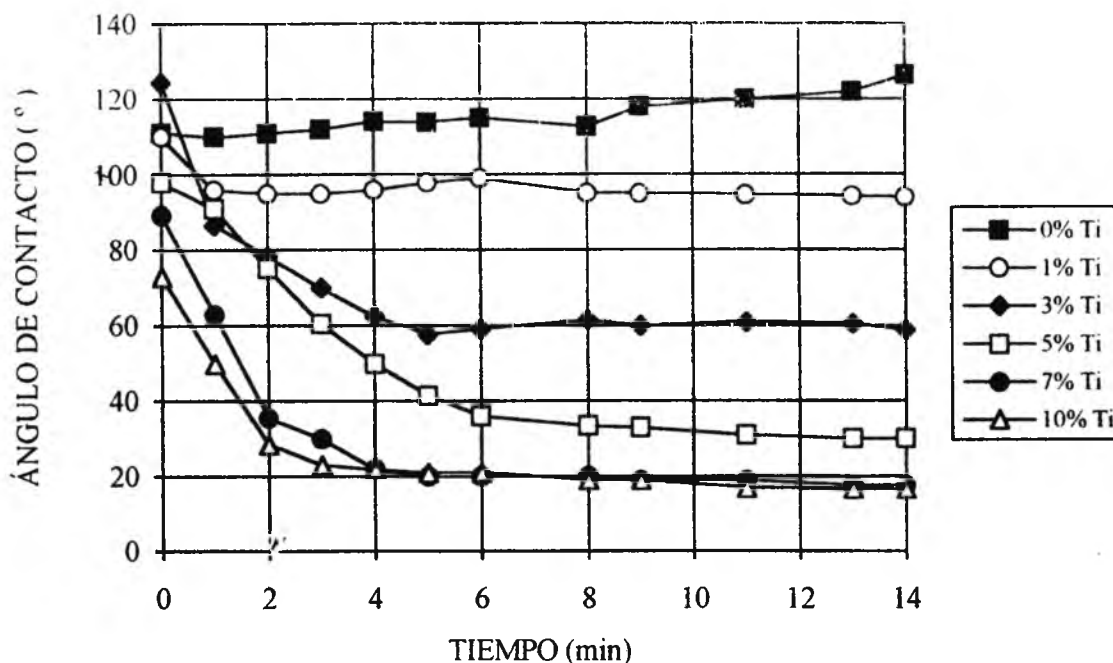


Figura 41: Evolución temporal de los ángulos de contacto

III-c.ii: Efecto del contenido de titanio sobre la microdureza

Se procedió a determinar la microdureza Vickers en la zona central del metal solidificado y en la interfase. Para la medida correspondiente a la interfase se adoptó como criterio medir, en todos los casos, a 20μ de la alúmina. Con el fin de obtener valores comparativos todas las mediciones se realizaron aplicando una carga de $100g$ durante 15 segundos.

El objeto de medir la microdureza era doble. Por un lado se buscaba obtener información sobre la calidad del aporte ensayado y, por el otro, se tenía un mecanismo adicional para identificar si se habían formado distintas fases.

La Figura 42 presenta los resultados. En ella se ve que en la parte central del material de aporte, la microdureza permaneció relativamente constante. Consistentemente, los mapeos realizados con el Edax permiten afirmar que lejos de la interfase existe una zona muy rica en plata (fase α) por lo que es razonable suponer que, básicamente, no se modificó el eutéctico en volumen y que como resultado del proceso de establecimiento de la unión entre el metal y la alúmina se genera una

migración del titanio a la interfase lo que determina que la dureza aumente al aumentar el contenido de titanio en la aleación.

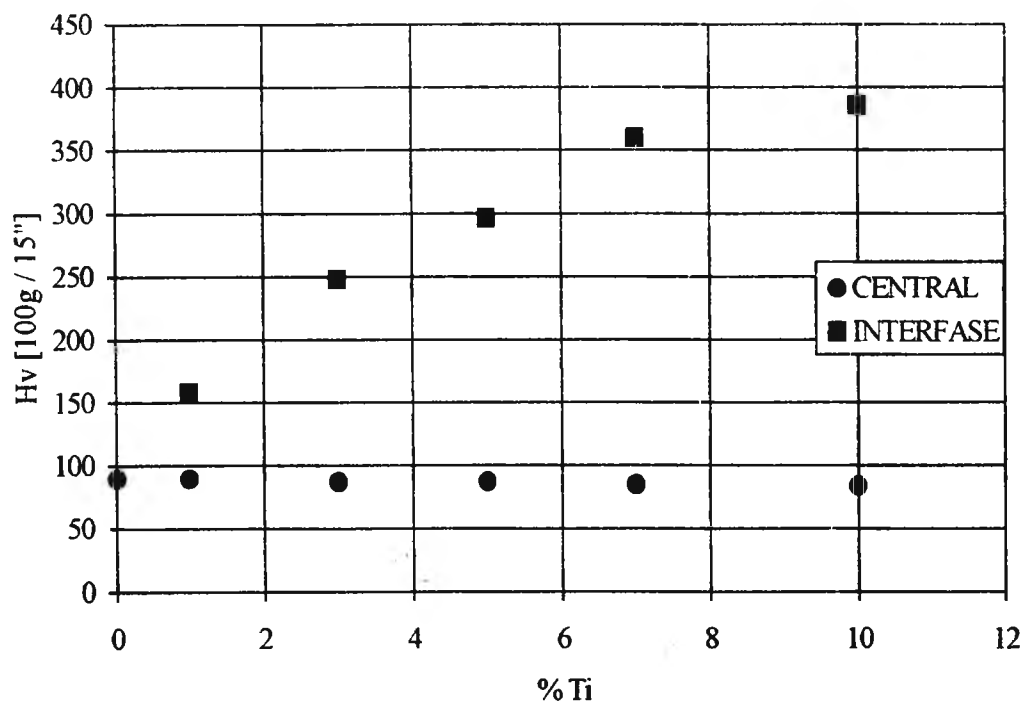


Figura 42: Microdureza Vickers en función del contenido de titanio.

III-c.iii: Efecto de apartamientos en composición del eutéctico sobre el ángulo de contacto

La segunda etapa de mediciones tuvo por objeto analizar cuál era el efecto de utilizar una aleación plata-cobre, pero de composición fuera del eutéctico para mezclar con titanio. Se prepararon aportes con variaciones en $\pm 5\%$ y en $\pm 10\%$, con respecto al eutéctico (72Ag-28Cu). El porcentaje de titanio se fijó en 7%. Se esperaban ver efectos de variaciones en la actividad del titanio en la aleación así como diferencias en la velocidad a la que se producía el cubrimiento de la superficie.

Las condiciones de trabajo fueron:

Temperatura	950°C
Tiempo	10 minutos
Presión	$\approx 10^{-6}$ Torr
% Titanio	7 % en peso

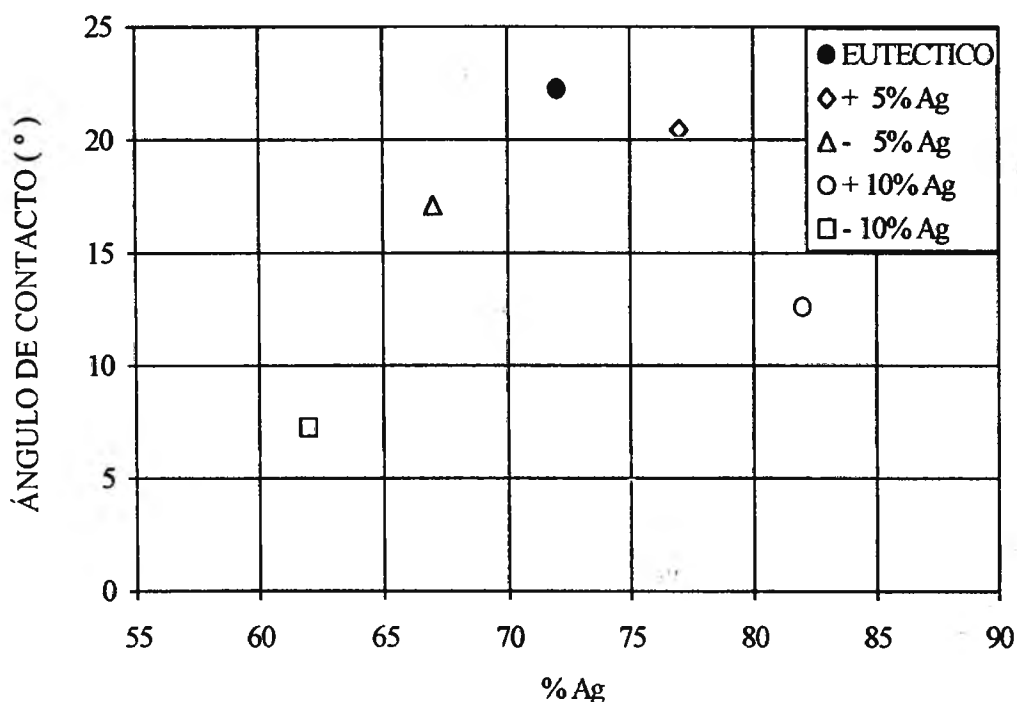


Figura 43: Ángulo de contacto para composiciones no eutécticas Ag-Cu.

La Figura 43 muestra un resultado no esperado. El ángulo de contacto disminuyó en todos los casos, siendo el efecto más marcado en el caso de disminuir el porcentaje de plata.

Dado que el mecanismo de unión se atribuye principalmente a la reacción del titanio con la alúmina, el hecho de que, fuera de composición eutéctica, se produzca una zona pastosa antes de completar la fusión hacía presuponer que se dificultaría la migración del titanio hacia la interfase. Con menos titanio disponible, el mojado hubiera debido disminuir. Otro efecto notable es la aceleración del proceso. En el caso eutéctico la forma final de equilibrio fue alcanzada en varios minutos mientras que, fuera del mismo, el mecanismo era casi instantáneo. Nuevamente al disminuir la cantidad de plata se produjo la aceleración mayor. Los resultados se muestran en la Figura 44.

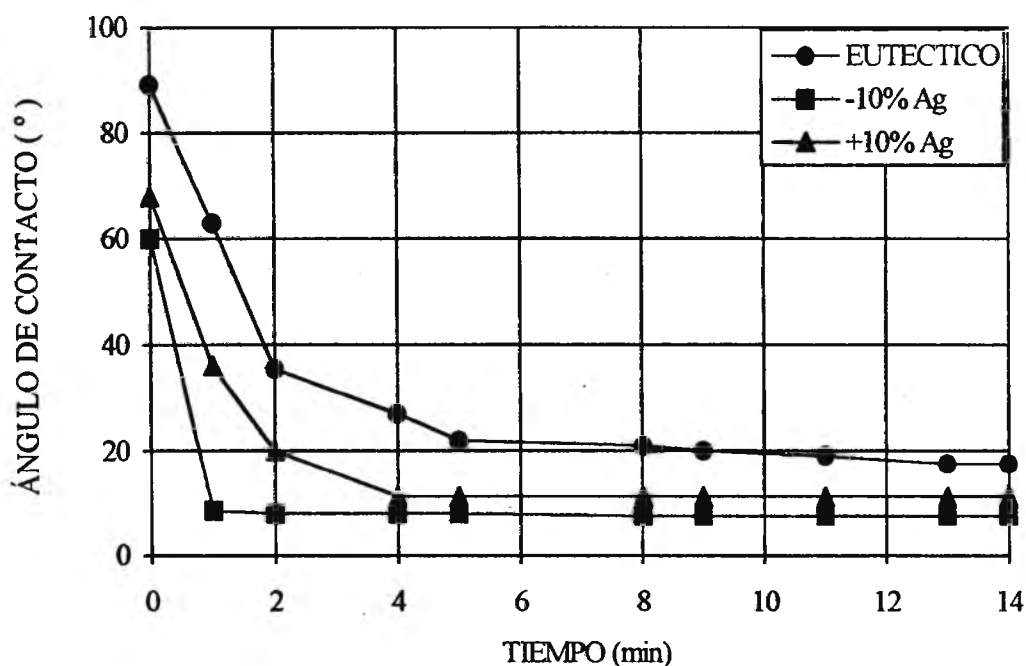


Figura 44: Evolución temporal del ángulo de contacto.

Este es también un efecto no previsto ya que la presencia de las fases sólidas debería haber aumentado la viscosidad del material y, por consiguiente, haber dificultado su esparcimiento sobre la alúmina.

Una posible explicación a este comportamiento puede obtenerse si se considera que el ángulo de contacto sólo depende del balance de energías superficiales

para casos de equilibrio pero que, en la situación real, son las reacciones químicas las que adquieren importancia.

Los casos comparados en este punto corresponden a mezclas prensadas, es decir el titanio no está aleado; el material base plata-cobre puede considerarse como un solvente para el material activo.

Tal como se mencionó en la ecuación 23, la variación de energía libre para el progreso de la reacción podía ponerse en función del $\ln\{a_{[Al]}^l/a_{[Ti]}^m\}$, por lo que puede pensarse que una solución de composición no eutéctica modifica los coeficientes de actividad del titanio y el aluminio en el sentido de favorecer el mojado. Esto querría decir que la concentración de titanio necesaria para lograr adhesión es menor.

Otro punto a tener en cuenta (en base a las micrografías) es que sistemáticamente se encuentran en la interfase cobre y titanio como elementos mayoritarios; por lo que podría formularse la hipótesis de que el mecanismo que genera la unión tiene dos pasos: una migración del titanio a la interfase con el fin de reducir la alúmina y la formación de una solución o compuestos entre el titanio no oxidado y el cobre. Si el sistema disminuye su energía libre como resultado de este proceso conjunto es posible explicar tanto la promoción del mojado con el aumento de cobre disponible como la aparente contradicción de que casi todas las reacciones redox propuestas no estuvieran favorecidas termodinámicamente (en los estados tipo) lo que llevaba a esperar la necesidad de agregar altas concentraciones de titanio para llegar a actividades suficientemente altas y que sin embargo el mojado comenzara para un contenido relativamente bajo.

Siguiendo en el caso de aleaciones plata-cobre fuera del eutéctico, se probaron también dos aportes con contenidos de titanio extremos (2 y 20% en peso). Los ángulos medidos para estos casos, aparecen en la Figura 45.

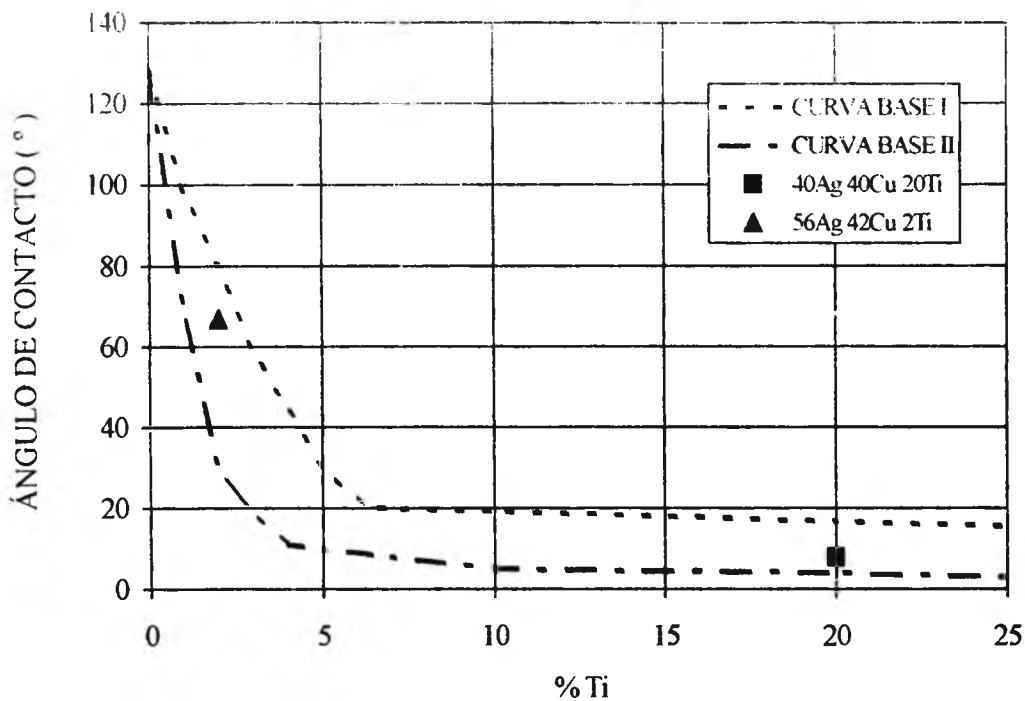


Figura 45: Ángulo de contacto para contenidos de titanio extremos y composición plata-cobre no eutéctica.

Las curvas base que aparecen en la Figura 45, se obtuvieron ajustando los valores de ángulo de contacto medidos para las mezclas (muestras A_1) de eutéctico plata-cobre y distintas proporciones de titanio (CURVA BASE I) y los correspondientes a las aleaciones (muestras D_1) de estos tres componentes (CURVA BASE II). Se eligió esta forma de presentación para poder analizar los distintos comportamientos, manteniendo fija la cantidad de material activo.

La muestra B_7 (40%Ag, 40%Cu, 20%Ti), presentó un ángulo de mojado de 8° , que si bien es un muy buen valor, muestra que no sólo desde el punto de vista de la fragilización de la junta no es recomendable agregar titanio en forma indiscriminada, sino que tal como lo muestran las extrapolaciones de las curvas base, existiría un valor límite para disminuir el ángulo más allá del cual los efectos de agregar más titanio no son significativos.

La muestra B_8 reportó mejoras con respecto al aporte de mezclas de eutéctico-titanio, pero, si bien hay mojado, ya se puntualizó que son mejores ángulos próximos a los 30° por lo que en este caso un valor del 2% podría tomarse como cota

inferior para la promoción del mojado basándose en modificar el contenido de plata y cobre.

III-c.iv: Efecto de apartamientos en composición del eutéctico sobre la microdureza

En el gráfico siguiente se muestran los valores de microdureza correspondientes a la interfase cerámico-metal y a la zona central metálica.

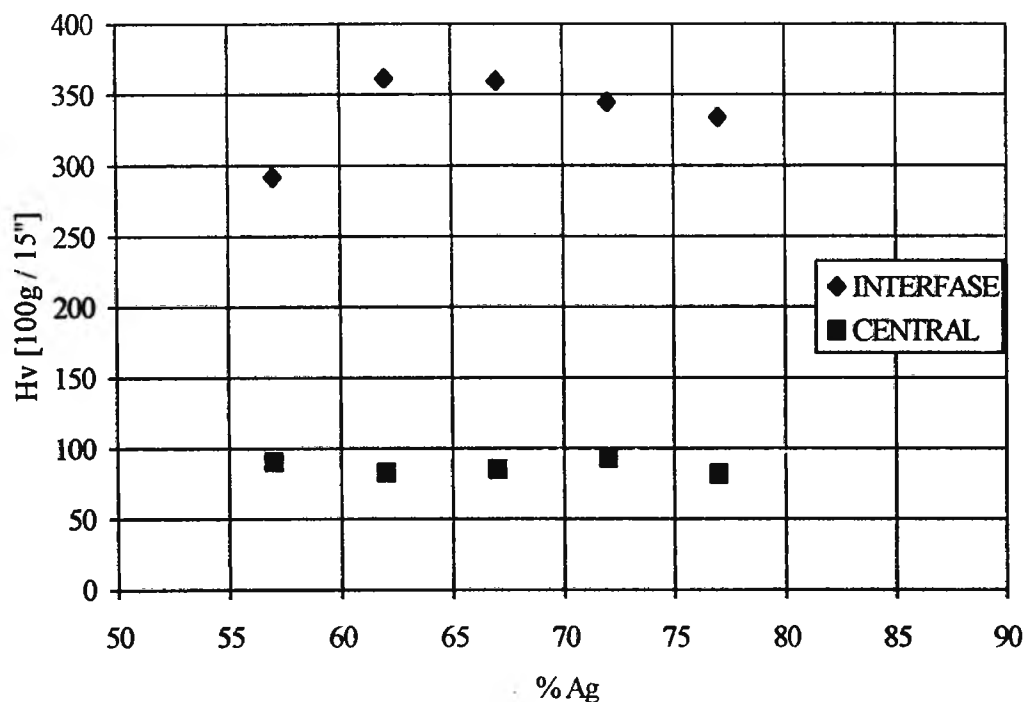


Figura 46: Microdureza en las zonas interfacial y central.

Se registró una disminución notable de la microdureza en interfase para el aporte $B_6[57Ag-36Cu-7Ti]$ y no demasiado significativa para el resto de los aportes ni en zona central.

III-c.v: Efecto de variaciones en la composición sobre el ángulo de contacto

La tercera serie de mediciones se llevó a cabo con el fin de analizar qué influencia tenía el agregado al material base de elementos tales como níquel y estaño. Los valores medidos se muestran en la Figura 47. Con esta serie de aportes se buscaba por un lado analizar efectos similares a los obtenidos en la etapa anterior; es decir la influencia de variaciones en el solvente sobre los coeficientes de actividad y, a la vez, determinar si se modificaban las propiedades del aporte. La elección de estos materiales se basó en considerar la baja solubilidad del titanio en ambas. El estaño disuelve menos de 13 at% de titanio, el níquel menos del 12% mientras que el cobre disuelve cerca del 65%, se esperaba entonces que el agregado de estos elementos aumentara³ la actividad del titanio.

Las condiciones de trabajo fueron iguales a las de los casos anteriores: 10 minutos a 950°C con un vacío del orden de 10^{-6} Torr.

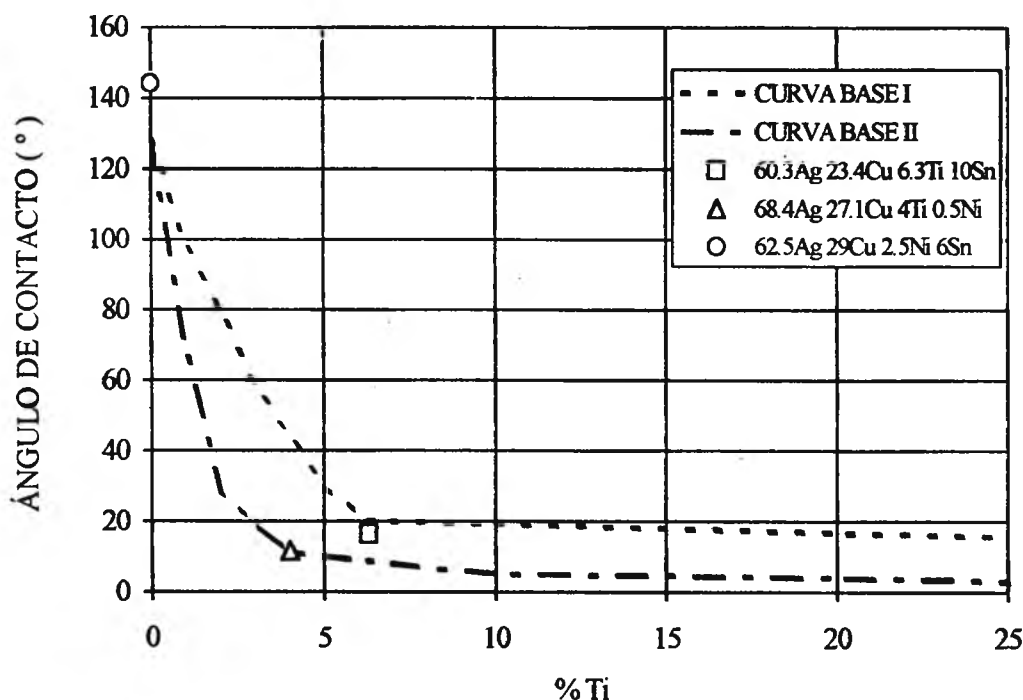


Figura 47: Angulo de contacto en aportes con aleantes

Las curvas base son las mismas que aparecen en la Figura 45.

Con excepción de la aleación sin titanio, en todos los casos se obtuvo un incremento del mojado con respecto a los aportes de mezcla. El descenso, sin embargo no fue tan marcado como en el caso de considerar apartamientos del eutéctico y en ningún caso mejoró al mojado con aleación. Sólo en el caso de la aleación E_3 (68.4%Ag, 27.1%Cu, 4%Ti, 0.5%Ni) se logró un efecto similar a alear. El no mojado de la alúmina con la aleación E_4 (62.5%Ag, 29.0%Cu, 2.5%Ni, 6%Sn), confirma el papel del titanio como responsable de dicho fenómeno. Estos elementos por si solos no logran establecer una ligadura. Podría considerarse que actúan como catalizadores de la oxidación del titanio.

También se observaron diferencias con relación a la velocidad y al grado de extensión del metal fundido sobre la superficie. No se produjo una aceleración del proceso con respecto a los casos de referencia. En particular, para el aporte E_2 , se observó una aparente resistencia del metal a fluir sobre la alúmina. Si bien el ángulo de contacto fue bajo ($\theta_{E2} = 16.5^\circ$), la cantidad de área cubierta fue menor. Típicamente para ángulos menores a 30° , la superficie de la alúmina (un área circular de 1cm de diámetro) quedaba completamente cubierta, mientras que para esta muestra, el área cubierta tenía un diámetro de sólo 7mm. La gota adquirió una forma trapezoidal, lo que sugiere que se produjo una rápida solidificación, que impidió que el material siguiera fluyendo.

III-c.vi: Efecto de variaciones en la composición sobre la microdureza

Para la presentación de estos resultados, en la Figura 48, también se usa el criterio de hacerlo en forma relativa a los aportes eutéctico-titanio, a fin de permitir una comparación manteniendo fija la cantidad de material activo. Dichos valores corresponden a las líneas continuas.

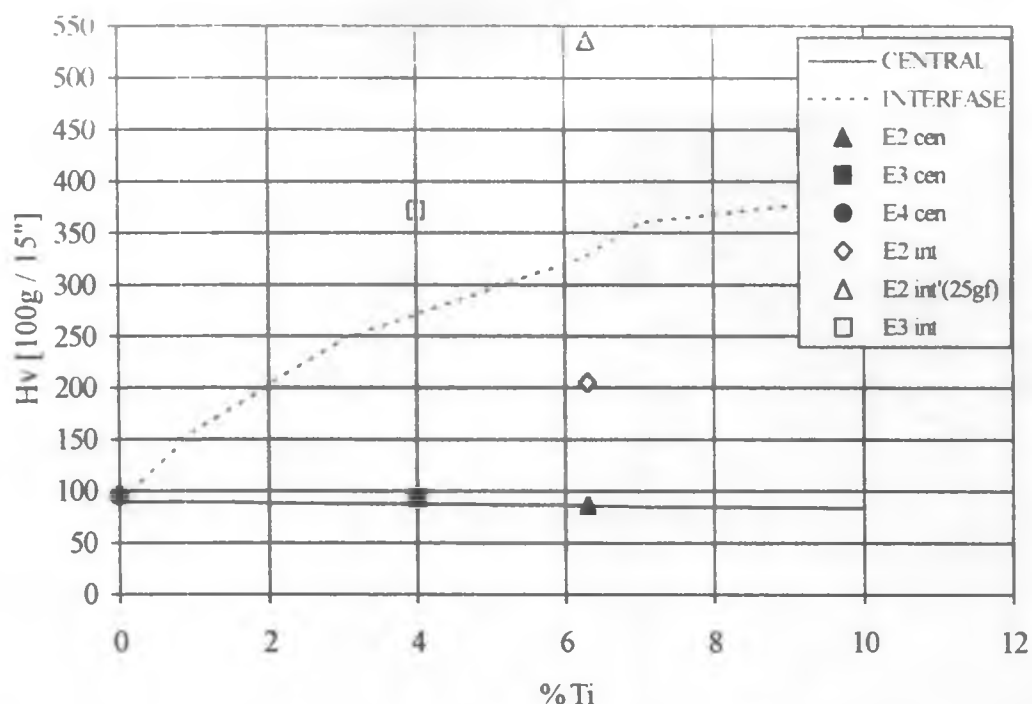


Figura 48: Microdureza en zona central e interfase para aportes con Ni y Sn

No se registraron variaciones para la zona central de la gota solidificada. Es razonable ya que las micrografías (ver Figura 37 a Figura 39) muestran que otra vez se trata de una zona rica en plata.

La interfase con presencia de níquel (E_3) se endureció con respecto al aporte convencional, mientras que para el aporte con estaño (E_2) se midieron dos valores muy distintos. En vista a las micrografías (ver Figura 37) puede considerarse que $Hv[25gf/15"] = 536$ corresponde a la zona con predominio de cobre y titanio mientras que $Hv[100gf/15"] = 205$ caracteriza la zona rica en estaño y titanio. Cierta variación en los valores podría atribuirse a la variación de la carga a la que se realizó el ensayo.

No hay valor de microdureza correspondiente a la interfase de la muestra E_4 ya que la gota se despegó sin haber mojado.

III-c.vii: Efecto de la temperatura y el tiempo sobre el ángulo de contacto

Una cuarta serie de mediciones fue llevada a cabo con el propósito de ver la influencia que sobre la adherencia tenían el tiempo y la temperatura a la que se llevaba a cabo el proceso. Se eligieron muestras para las cuales, bajo condiciones estándar de trabajo [950°C / 10 minutos], no se había producido mojado, o bien éste había resultado incipiente. Los ángulos de contacto obtenidos en esta etapa se muestran en la Figura 50.

Las nuevas condiciones se resumen en la Tabla 8.

MUESTRA	TEMPERATURA [°C]	TIEMPO [min.]
A ₂ ' [71.3Ag, 27.7Cu, 1Ti] ^(*)	950	30
D ₁ ' [71.3Ag, 27.7Cu, 1Ti] ^(■)	950	30
D ₁ " [71.3Ag, 27.7Cu, 1Ti] ^(■)	1000	30
A ₄ ' [68.4Ag, 26.6Cu, 5Ti] ^(*)	950	10 ^(◆)

Tabla 8: Condiciones de trabajo para el estudio de la influencia del tiempo y la temperatura

^(*) Mezcla de limaduras.

^(■) Limaduras de aleación ternaria.

^(◆) Enfriado en horno.

La Figura 49 muestra el ciclo de temperatura resultante cuando se dejó enfriar la muestra en el horno en forma conjunta con el ciclo usual.

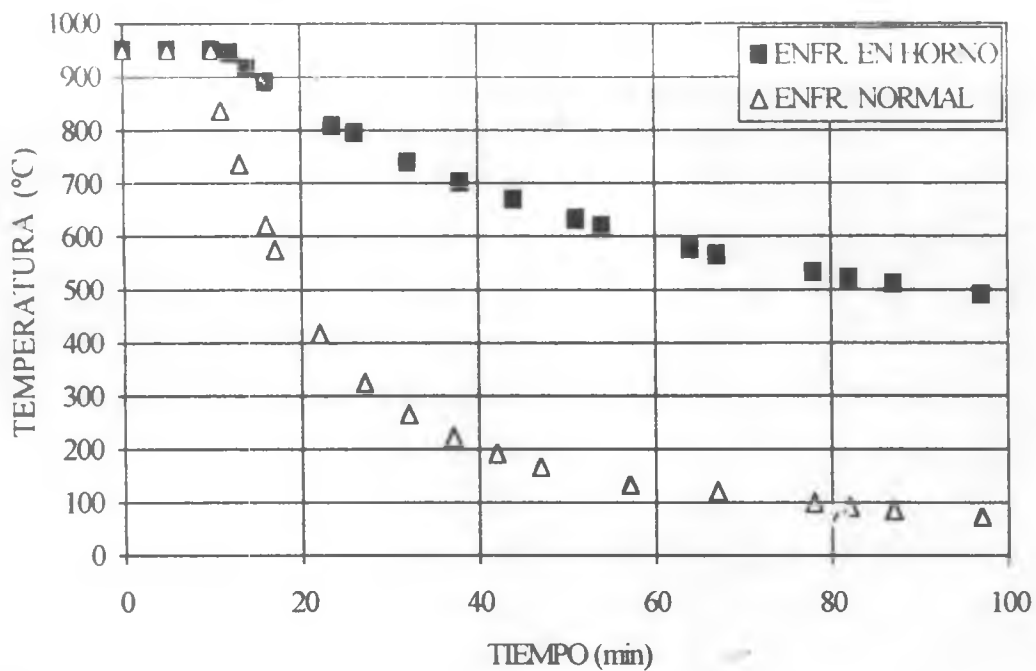


Figura 49: Comparación entre los tipos de enfriamiento.

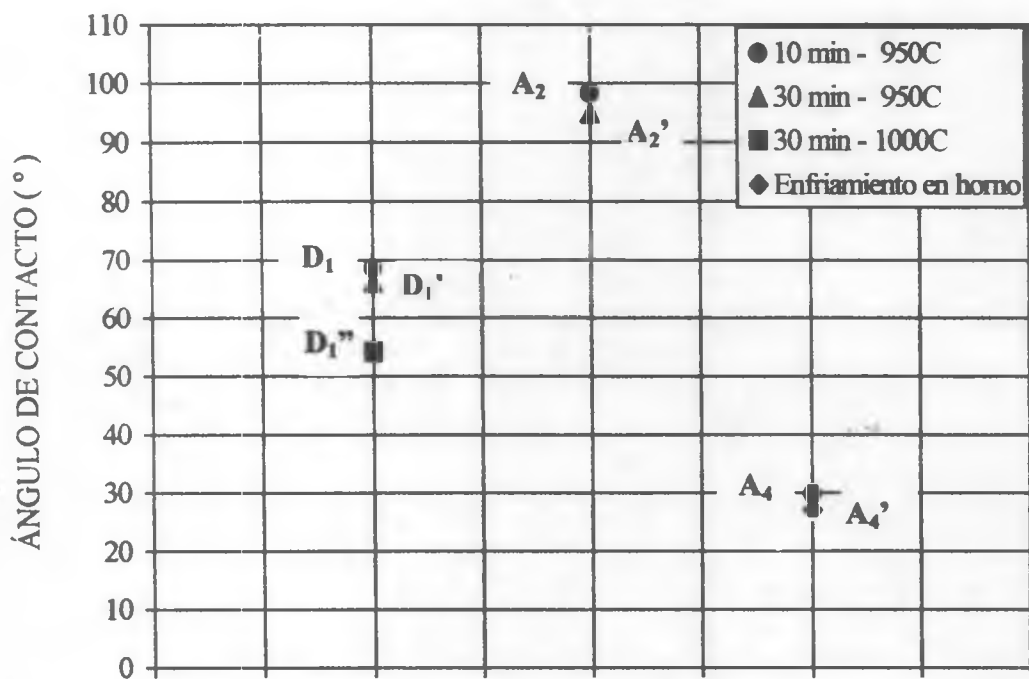


Figura 50: Variación en el ángulo de contacto por efecto de la temperatura y el tiempo.

Consistentemente con lo esperado en base a la Figura 41, los ángulos de contacto no se modificaron significativamente al aumentar el tiempo que se mantenía el sistema a temperatura. Tal como se aprecia en dicha figura, los ángulos de contacto logran alcanzar un valor estacionario al cabo de los 10 minutos por lo que extensiones en este sentido no reportan una mejora para el establecimiento de la unión.

El aumento de temperatura sí redundó en una mejora del mojado. Es razonable suponer que a mayor temperatura aumenta la movilidad del titanio y su actividad por lo que se ve facilitada la adhesión.

III-c.viii: Efecto de la temperatura y el tiempo sobre la microdureza

Los siguientes gráficos muestran los valores obtenidos en las mediciones de microdureza realizadas. La Figura 51 presenta valores obtenidos en la zona metálica central y la Figura 52 los correspondientes a la interfase.

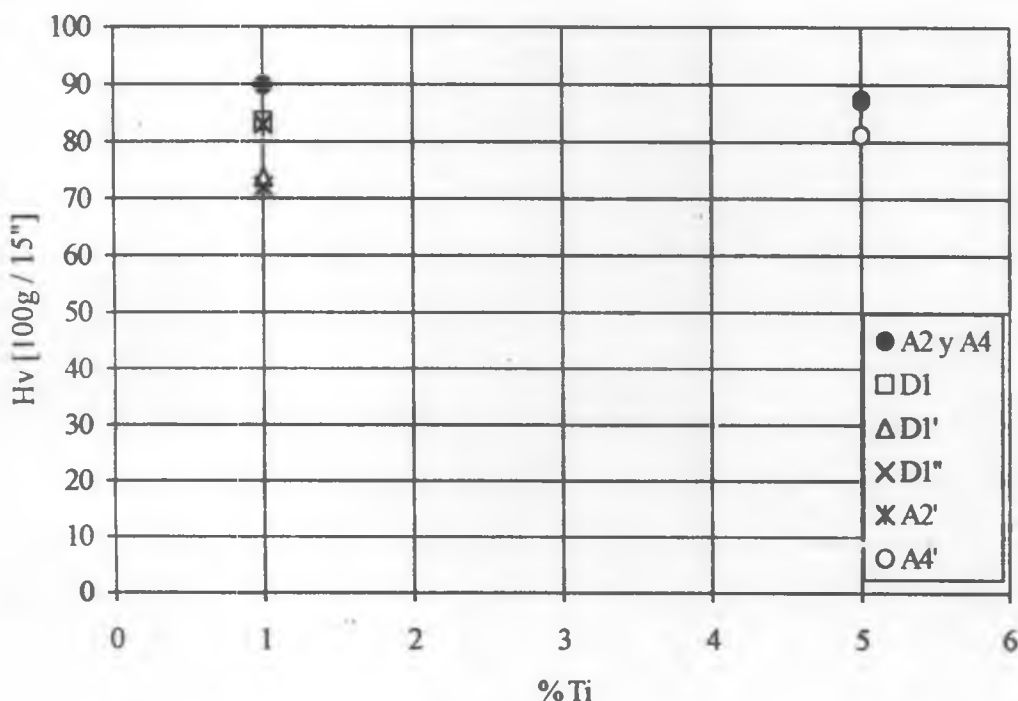


Figura 51: Microdureza Vickers en la zona metálica central

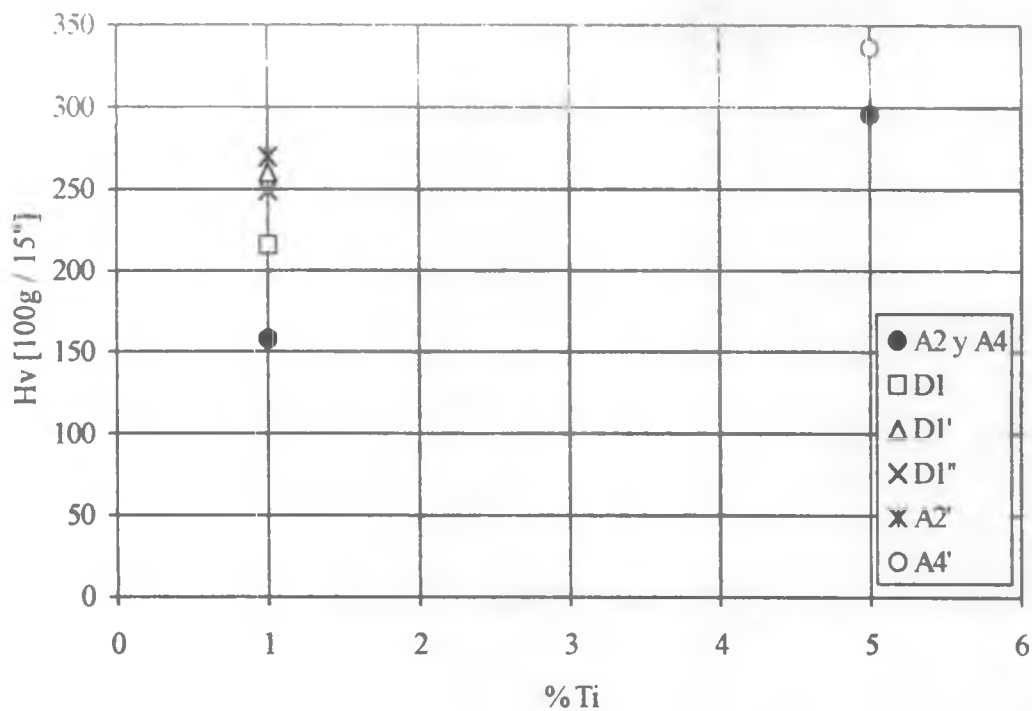


Figura 52: Microdureza Vickers en la interfase

El aumento de dureza en la interfase y la disminución en la zona metálica central, cuando se aumentaron los tiempos y temperaturas del proceso, pueden ser resultado de una mayor segregación de titanio a la interfase puesta en evidencia por una propiedad más sensible a ésta que el ángulo de contacto.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo indicaron que:

- Agregando titanio en forma progresiva a una aleación plata-cobre de composición eutéctica, es posible reducir el ángulo de contacto que se establece entre el metal y la alúmina usada como sustrato, desde valores cercanos a los 130°, correspondientes a casos de no-mojado, hasta valores del orden de 20°, donde la adhesión es muy buena. Este parece ser un valor terminal al que se llega con un agregado de titanio del orden del 6% en peso.

- Si se utiliza el aporte obtenido a partir de la aleación ternaria plata-cobre-titanio, el comportamiento anterior se refuerza. El valor final del ángulo de contacto alcanza aproximadamente la mitad del valor mencionado arriba, lo que se traduce en un aumento relativo de la adhesión del orden del 3%. Un punto más relevante es que este valor terminal es alcanzado para un menor contenido de titanio ($\approx 4\%$ en peso) ya que promover el mojado a costa de un excesivo agregado de material activo puede llegar a comprometer el comportamiento de la unión frente a sollicitaciones mecánicas.

Uno de los factores que podría estar relacionado con este comportamiento es el hecho de que al estar aleado, disminuye la superficie de titanio expuesta a la atmósfera con respecto a una mezcla de eutéctico-titanio de la misma composición general. Es decir, a igualdad de concentración habría sin embargo más cantidad efectiva de material activo.

- La microdureza en la interfase presentó valores crecientes con el contenido de titanio mientras que no se registraron modificaciones significativas en la zona metálica central.

- Variaciones en la composición de la aleación plata-cobre en $\pm 5\%$ y $\pm 10\%$ en peso alrededor del eutéctico, determinaron un sistemático descenso del ángulo de contacto, es decir aumento de la adhesión. Este fenómeno se produjo junto con un notable aumento de la velocidad a la que el metal alcanzaba su forma final de equilibrio. Las variaciones de microdureza no resultaron significativas.

- El efecto de agregar Ni y o Sn como aleantes, mejoró el mojado relativo a los aportes obtenidos a partir del eutéctico plata-cobre, con agregado de titanio pero no lo hizo si se toman como referencia los obtenidos a partir de la aleación plata-cobre-titanio.

- Aumentos en el tiempo del proceso no condujeron a una mejora de la adhesión.

- Un aumento en la temperatura sí resultó en una disminución del ángulo de contacto.

- Ninguno de los aportes sin titanio ($A_1[72\text{Ag}-28\text{Cu}]$ y $E_4[62.5\text{Ag}-29\text{Cu}-2.5\text{Ni}-6\text{Sn}]$) mojó la alúmina, por lo que se confirma el papel de este elemento como promotor de la unión.

- Durante el corte de algunas de las muestras se observaron desprendimientos de la gota metálica para las composiciones $A_2[71.3\text{Ag}-27.7\text{Cu}-1\text{Ti}]$, $A_3[69.8\text{Ag}-27.2\text{Cu}-3\text{Ti}]$, $A_4[68.4\text{Ag}-26.6\text{Cu}-5\text{Ti}]$, $D_1[71.3\text{Ag}-27.7\text{Cu}-1\text{Ti} \text{ aleado}]$, $B_4[62\text{Ag}-31\text{Cu}-7\text{Ti}]$ y $B_5[56\text{Ag}-42\text{Cu}-2\text{Ti}]$. Sin embargo, a diferencia de lo sucedido con los aportes A_1 y E_4 , había restos de alúmina, de un espesor cercano al milímetro, solidarios al metal. Esto debe interpretarse entonces, no como falta de adhesión, sino como un excesivo desajuste entre los coeficiente de expansión térmica que provocaron una acumulación de tensiones suficiente para fisurar al cerámico durante el ciclo térmico y su posterior rotura al no resistir las tensiones aplicadas al cortar.

- En forma sistemática se observó la segregación del titanio hacia la interfase entre el metal y la alúmina. En esta última se distinguen dos zonas: una primera capa de unos 7μ de espesor (a la que se hizo mención como Zona I), que copia la superficie del cerámico y una segunda capa más ancha e irregular (a la que se denominó Zona II). En la lámina pegada a la alúmina el microanálisis con microsonda indicó presencia de oxígeno y titanio, con relaciones atómicas $\text{Ti/O} = 2.1 \pm 0.4$, 1.55 ± 0.04 , 3.9 ± 0.9 y 2.1 ± 0.7 lo que, tal como se discutió en el capítulo III, podría tomarse como apoyo a la hipótesis de formación de óxidos subestequiométricos, sin ser en realidad una prueba concluyente. En la segunda capa se encontró cobre y titanio como elementos principales y, nuevamente en base a los resultados de la microsonda, se consideró factible la formación de Ti_2Cu_3 .

Si bien desde el punto de vista termodinámico, la reducción de la alúmina no era un proceso favorecido a la temperatura de trabajo para concentraciones bajas de

titanio, podría pensarse que por efecto de la segregación mencionada en el párrafo anterior, se modifican las características locales en la interfase de manera tal que se alcanzan los niveles de actividad necesarios para que el proceso de unión tenga lugar

- La elección del aporte apropiado puede considerarse orientada a aleaciones plata-cobre no-eutécticas, con porcentajes de titanio menores al 7%. Dado que una lámina muy ancha de productos de reacción puede ser perjudicial para la resistencia de una junta soldada (ya que estos productos involucran desajustes de volumen y por lo tanto generarán tensiones localizadas en la interfase), el mejor desempeño sería el del aporte $B_3[72Ag-21Cu-7Ti]$.

Se puede disminuir aún más el porcentaje de titanio partiendo de la aleación ternaria plata-cobre-titanio. Tal como se ve en la Figura 40, un nivel similar de adhesión al que se obtiene con aportes de eutéctico-7%Ti, se consigue para la aleación ternaria con sólo el 3% de material activo.

- Con las técnicas implementadas para llevar a cabo esta experiencia quedó disponible una facilidad para poder producir pasantes, en condiciones controladas de temperatura, atmósfera y tiempo. Modificando convenientemente el portamuestras se podría incluso obtener un número de ellos simultáneamente.

APENDICE A

ANGULO DE CONTACTO

Se observa en muchas circunstancias que cuando se coloca un líquido sobre un sólido, el primero no moja a este último, sino que permanece como una gota, formando un ángulo de contacto definido, lo que se esquematiza en la Figura 53.

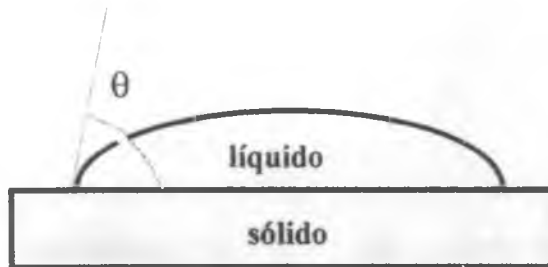


Figura 53: Esquema de mojado

Una deducción simple permite obtener la ecuación de Young, que se utilizó en este trabajo.

El cambio en la energía libre superficial ΔG^s , que acompaña a un pequeño desplazamiento de líquido (ver Figura 54) tal que el cambio de área de sólido cubierta es Δa , es:

$$\Delta G^s = \Delta a (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \Delta a \gamma_{LV} \cos(\theta + \Delta\theta) \quad \text{Ec.- 27}$$

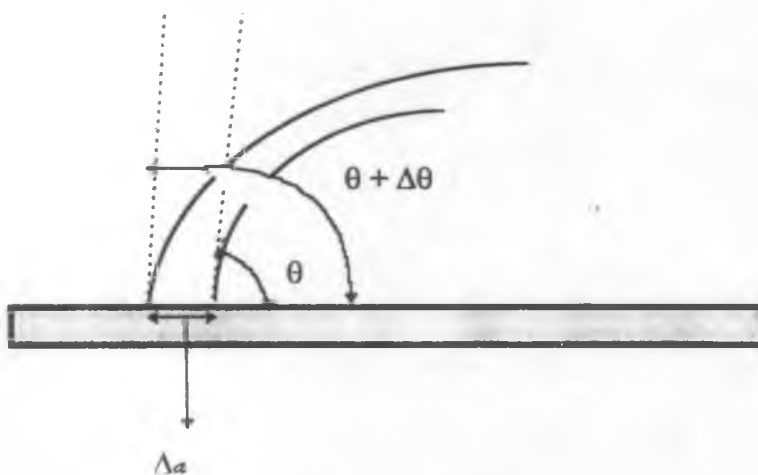


Figura 54: Variación del ángulo de contacto

Una vez alcanzado el equilibrio, debe verificarse:

$$\lim_{\Delta a \rightarrow 0} \Delta G^s / \Delta a = 0 \quad \text{Ec.- 28}$$

y, por lo tanto:

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos \theta = 0 \quad \text{Ec.- 29}$$

o, equivalentemente:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad \text{Ec.- 30}$$

Recordando que se define como trabajo de adhesión entre dos fases A y B a la cantidad de energía que es necesario entregar para separar una unidad de área en sus dos componentes en equilibrio con sus respectivos vapores; éste puede ponerse de la siguiente forma:

$$W_{AD} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad \text{Ec.- 31}$$

que, en el caso particular de considerar la interfase sólido-líquido, resulta:

$$W_{AD} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{LS} \quad \text{Ec.- 32}$$

Combinando las ecuaciones 27y 29 se obtiene la denominada ecuación de Young:

$$W_{AD} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} + \gamma_{LV} = \gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{LV} \quad \text{Ec.- 33}$$

$$W_{AD} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad \text{Ec.- 34}$$

En el caso en que por efecto de las reacciones químicas se haya generado una capa adicional de productos de reacción, tal como se muestra en la Figura 55, puede hacerse un tratamientos similar al anterior.

Suponiendo que el ángulo que subtiende esta capa es despreciable frente al ángulo de contacto que alcanza el sistema, el cambio en energía libre asociado a un desplazamiento puede escribirse de la siguiente manera:

$$\Delta G^s = \Delta a (\gamma_{SrL} + \gamma_{SrS} - \gamma_{SV}) + \Delta a \gamma_{LV} \cos(\theta_R + \Delta \theta_R) + A \Delta G_{\text{reac}} \quad \text{Ec.- 35}$$

La condición de equilibrio planteada en la ecuación 28, conduce en este caso a la siguiente relación:

$$(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \gamma_{SrS} + \gamma_{LV} \cos(\theta_R) + \mathcal{A} \Delta G_{\text{reac}} = 0 \quad \text{Ec.- 36}$$

o, equivalentemente:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{SrS} + \mathcal{A} \Delta G_{\text{reac}} + \gamma_{LV} \cos(\theta_R) \quad \text{Ec.- 37}$$

Esta última expresión puede ponerse formalmente como la ecuación de Young, definiendo una energía interfacial sólido-líquido modificada

$$\gamma_{SV} - \gamma'_{SL} = \gamma_{LV} \cos(\theta_R) \quad \text{Ec.- 38}$$

$$\gamma'_{SL} = \gamma_{SL} + \gamma_{SrS} + \mathcal{A} \Delta G_{\text{reac}} \quad \text{Ec.- 39}$$

Teniendo en cuenta que, en este caso, el trabajo de adhesión queda de la forma:

$$W'_{AD} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{SrS} - \mathcal{A} \Delta G_{\text{reac}} \quad \text{Ec.- 40}$$

(donde se aprecia que una reacción con $\Delta G_{\text{reac}} < 0$, aumenta la adhesión); se puede reemplazar $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ utilizando la ecuación 37 para obtener:

$$W'_{AD} = \gamma_{LV} + \gamma_{SrS} + \mathcal{A} \Delta G_{\text{reac}} + \gamma_{LV} \cos(\theta_R) - \gamma_{SL} - \gamma_{SrS} - \mathcal{A} \Delta G_{\text{reac}} \quad \text{Ec.- 41}$$

que queda:

$$W'_{AD} = \gamma_{LV} + \gamma_{LV} \cos(\theta_R) = \gamma_{LV} (1 + \cos(\theta_R)) \quad \text{Ec.- 42}$$

La expresión anterior es la forma modificada de la ecuación de Dupré-Young que aparece en la ecuación 34.

Por último, sumando y restando γ_{SL} en la expresión 40, resulta:

$$W'_{AD} = \{\gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL}\} + \gamma_{SL} - \gamma_{SL} - \gamma_{SrS} - \mathcal{A} \Delta G_{\text{reac}} \quad \text{Ec.- 43}$$

que permite obtener una relación entre los ángulos de contacto:

$$W'_{AD} = \{\gamma_{LV} (1 + \cos \theta)\} + \gamma_{SL} - \gamma_{SL} - \gamma_{SrS} - \mathcal{A} \Delta G_{\text{reac}} \quad \text{Ec.- 44}$$

$$W'_{AD} = \{\gamma_{LV} (1 + \cos \theta)\} + \gamma_{SL} - \gamma'_{SL} \quad \text{Ec.- 45}$$

⇒

$$W'_{AD} = \gamma_{LV} (1 + \cos(\theta_R)) = \{\gamma_{LV} (1 + \cos \theta)\} + \gamma_{SL} - \gamma'_{SL} \quad \text{Ec.- 46}$$

⇒

$$\cos(\theta_R) = \cos \theta + (\gamma_{SL} - \gamma'_{SL}) / \gamma_{LV} \quad \text{Ec.- 47}$$

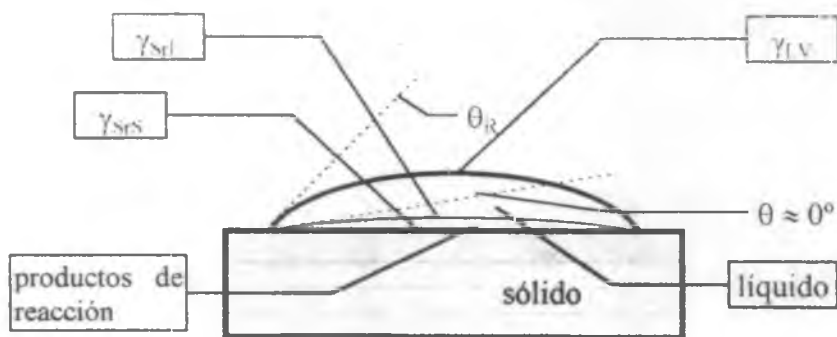


Figura 55: Esquema de mojado en el caso en que se producen reacciones

APENDICE B

CALCULO DE ENERGIAS LIBRES

B-1: PLANTEO GENERAL

Se consideró el siguiente tipo de reacciones, que describen la formación de óxidos de titanio como resultado de la reducción de la alúmina por el titanio en solución:



(los corchetes significan que se está tomando al elemento como soluto).

Estas reacciones se pueden pensar como suma de las siguientes:



El balance de energía libre de la reacción, (que ya se describió en la ecuación 35) es:

$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + \mathcal{R}T \ln \frac{a_{[\text{Al}]}}{a_{[\text{Ti}]}} \equiv \Delta G_R^\circ + \mathcal{R}T \ln Q_{\text{Ti}_x\text{O}_{3x/m}} \quad \text{Ec.- 51}$$

donde cabe recordar que no se incluyen las actividades de los óxidos -son iguales a 1-, por ser fases separadas, en estado sólido.

En condiciones de equilibrio, se tiene:

$$\Delta G_R^\circ = - \mathcal{R}T \ln K_{\text{Ti}_x\text{O}_{3x/m}} \quad \text{Ec.- 52}$$

donde:

$$K_{\text{Ti}_x\text{O}_{3x/m}} = Q_{\text{Ti}_x\text{O}_{3x/m}}^{\text{Lequil.}} = a_{[\text{Al}]}^2 / a_{[\text{Ti}]}^m \text{Lequil.} \quad \text{Ec.- 53}$$

$K_{\text{Ti}_x\text{O}_{3x/m}} > Q_{\text{Ti}_x\text{O}_{3x/m}}$ indica que se favorece el miembro derecho de la reacción que figura en la ecuación 48 (la formación de óxido de titanio en este caso) mientras que si $K_{\text{Ti}_x\text{O}_{3x/m}} < Q_{\text{Ti}_x\text{O}_{3x/m}}$ se plantea la situación inversa.

Teniendo en cuenta las ecuaciones 49 y 50, también puede escribirse, en condiciones de equilibrio, la variación de energía tipo de la reacción redox de la siguiente manera:

$$\Delta G^{\circ}_R = m \times \Delta G^{\circ}_f(\text{Ti}_x\text{O}_y) - \Delta G^{\circ}_f(\text{Al}_2\text{O}_3) \quad \text{Ec.- 54}$$

con:

$$\Delta G^{\circ}_f(\text{Al}_2\text{O}_3) = -RT \ln K_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad \text{Ec.- 55}$$

$$K_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1 / a_{[\text{Al}]}^2 a_{[\text{O}_2]}^{3/2} \text{ [equil.]} \quad \text{Ec.- 56}$$

Tomando el logaritmo de la expresión anterior se obtiene la curva de estabilidad de la alúmina que aparece en la Figura 8 del trabajo.

$$\log a_{[\text{O}_2]} = -2/3 \log K_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 2/3 \log a_{[\text{Al}]} \quad \text{Ec.- 57}$$

De la misma manera, para los óxidos de titanio vale:

$$\Delta G^{\circ}_f(\text{Ti}_x\text{O}_{3x/m}) = -RT \ln K_{\text{Ti}_x\text{O}_{3x/m}} \quad \text{Ec.- 58}$$

$$K_{\text{Ti}_x\text{O}_{3x/m}} = 1 / a_{[\text{Ti}]}^x a_{[\text{O}_2]}^{3x/2m} \text{ [equil.]} \quad \text{Ec.- 59}$$

de donde se obtienen las curvas de estabilidad:

$$\log a_{[\text{O}_2]} = -2m/3x \log K_{\text{Ti}_x\text{O}_{3x/m}} - 2m/3 \log a_{[\text{Ti}]} \quad \text{Ec.- 60}$$

Los umbrales de nivel de actividad correspondientes a la desestabilización de cada óxido se obtuvieron planteando reacciones como la siguiente:



(que también es una combinación de las reacciones de formación de cada óxido de titanio que en ella aparece, por lo que una manera alternativa pero totalmente equivalente para calcular estos umbrales sería igualar los potenciales de O_2 que aparecen en la ecuación 60).

Recordando que la reacción de descomposición del Ti_xO_y en $\text{Ti}_{(nx-1)/m}\text{O}_{ny/m}$ progresará si $Q < K$ y, como en este caso, Q es directamente $a_{[\text{Ti}]}$, los valores umbrales que separan los niveles de actividad del titanio dentro de los cuales son estables los diferentes óxidos de este elemento, son directamente las constantes de equilibrio de cada reacción.

B-2: RESULTADOS

B-2.a: Formación de óxidos



$$\Delta G_f^\circ (T) = -408660 - 2.69 T \ln T - 0.78 \cdot 10^{-3} T^2 + 3.93 \cdot 10^5 T^{-1} + 102.38 T \quad \text{cal/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ (1223\text{K}) = -307682 \text{ cal/mol}$$

$$Q_{[\text{Al}_2\text{O}_3]} = 1 / a_{[\text{Al}]}^2 a_{[\text{O}_2]}^{3/2}$$

$$K_{[\text{Al}_2\text{O}_3]} = 4.3 \cdot 10^{54} \Rightarrow \log a_{[\text{O}_2]} = -4/3 \log a_{[\text{Al}]} - 36.42$$



$$\Delta G_f^\circ (T) = -125050 + 0.51 T \ln T - 1.55 \cdot 10^{-3} T^2 + 0.83 \cdot 10^5 T^{-1} + 21.80 T \quad \text{cal/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ (1223\text{K}) = -96205 \text{ cal/mol}$$

$$Q_{[\text{TiO}]} = 1 / a_{[\text{Ti}]} a_{[\text{O}_2]}^{1/2}$$

$$K_{[\text{TiO}]} = 1.20 \cdot 10^{17} \Rightarrow \log a_{[\text{O}_2]} = -2 \log a_{[\text{Ti}]} - 34.16$$



$$\Delta G_f^\circ (T) = -369730 - 8.94 T \ln T + 0.10 \cdot 10^{-3} T^2 + 4.80 \cdot 10^5 T^{-1} + 133.85 T \quad \text{cal/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ (1223\text{K}) = -283217 \text{ cal/mol}$$

$$Q_{[\text{Ti}_2\text{O}_3]} = 1 / a_{[\text{Ti}]}^2 a_{[\text{O}_2]}^{3/2}$$

$$K_{[\text{Ti}_2\text{O}_3]} = 1.93 \cdot 10^{50} \Rightarrow \log a_{[\text{O}_2]} = -4/3 \log a_{[\text{Ti}]} - 33.52$$



$$\Delta G_f^\circ (T) = -586460 - 1.20 T \ln T - 2.75 \cdot 10^{-3} T^2 - 0.5 \cdot 10^5 T^{-1} + 116.2 T \quad \text{cal/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ (1223\text{K}) = -458935 \text{ cal/mol}$$

$$Q_{[\text{Ti}_3\text{O}_5]} = 1 / a_{[\text{Ti}]}^3 a_{[\text{O}_2]}^{5/2}$$

$$K_{[\text{Ti}_3\text{O}_5]} = 3.05 \cdot 10^{81} \Rightarrow \log a_{[\text{O}_2]} = -6/5 \log a_{[\text{Ti}]} - 32.59$$



$$\Delta G_f^\circ (T) = -228570 - 3.31 T \ln T + 0.36 \cdot 10^{-3} T^2 + 1.95 \cdot 10^5 T^{-1} + 68.47 T \quad \text{cal/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ (1223\text{K}) = -172912 \text{ cal/mol}$$

$$Q_{[\text{TiO}_2]} = 1 / a_{[\text{Ti}]} a_{[\text{O}_2]}$$

$$K_{[\text{TiO}_2]} = 5.02 \cdot 10^{30} \Rightarrow \log a_{[\text{O}_2]} = -\log a_{[\text{Ti}]} - 30.70$$

B-2.b: Reacciones redox

En todos los casos $T = 1223\text{K}$ (950°C)



$$Q_{\text{TiO}} = a_{[\text{Al}]}^2 / a_{[\text{Ti}]}^3$$

$$\Delta G^\circ_{\text{R}}(\text{TiO}) = 3 \Delta G^\circ_{\text{TiO}} - \Delta G^\circ_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{R}}(\text{TiO}) = 19067 \text{ cal/mol}$$

$$K_{\text{TiO}} = 4.12 \cdot 10^{-4}$$



$$Q_{\text{Ti}_2\text{O}_3} = a_{[\text{Al}]}^2 / a_{[\text{Ti}]}^2$$

$$\Delta G^\circ_{\text{R}}(\text{Ti}_2\text{O}_3) = \Delta G^\circ_{\text{Ti}_2\text{O}_3} - \Delta G^\circ_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{R}}(\text{Ti}_2\text{O}_3) = 24465 \text{ cal/mol}$$

$$K_{\text{Ti}_2\text{O}_3} = 4.53 \cdot 10^{-5}$$



$$Q_{\text{Ti}_3\text{O}_5} = a_{[\text{Al}]}^2 / a_{[\text{Ti}]}^{9/5}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{R}}(\text{Ti}_3\text{O}_5) = 3/5 \Delta G^\circ_{\text{Ti}_2\text{O}_3} - \Delta G^\circ_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{R}}(\text{Ti}_3\text{O}_5) = 32322 \text{ cal/mol}$$

$$K_{\text{Ti}_3\text{O}_5} = 1.82 \cdot 10^{-6}$$



$$Q_{\text{TiO}_2} = a_{[\text{Al}]}^2 / a_{[\text{Ti}]}^{3/2}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{R}}(\text{TiO}_2) = 3/2 \Delta G^\circ_{\text{Ti}_2\text{O}_3} - \Delta G^\circ_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{R}}(\text{TiO}_2) = 48315 \text{ cal/mol}$$

$$K_{\text{TiO}_2} = 2.64 \cdot 10^{-9}$$

B-2.c: Umbrales de actividad

En todos los casos $T = 1223\text{K}$ (950°C) y $Q_{\text{TiO}_2} = a_{[\text{Ti}]}$



$$\Delta G_{\text{DES ESTAB}}^{\circ}(\text{TiO}) = \Delta G_{\text{f Ti}_2\text{O}_3}^{\circ} - 3\Delta G_{\text{f TiO}}^{\circ} = 5398 \text{ cal/mol}$$

$$K_{\text{DES TiO}} = 0.11$$

$$a_{[\text{Ti}]}^{\text{UMBRAL}} = 0.11$$



$$\Delta G_{\text{DES}}^{\circ}(\text{Ti}_2\text{O}_3) = 3\Delta G_{\text{f Ti}_3\text{O}_5}^{\circ} - 5\Delta G_{\text{f Ti}_2\text{O}_3}^{\circ} = 39281 \text{ cal/mol}$$

$$K_{\text{DES Ti}_2\text{O}_3} = 1.06 \cdot 10^{-7}$$

$$a_{[\text{Ti}]}^{\text{UMBRAL}} = 1.06 \cdot 10^{-7}$$



$$\Delta G_{\text{DES}}^{\circ}(\text{Ti}_3\text{O}_5) = 5\Delta G_{\text{f TiO}_2}^{\circ} - 2\Delta G_{\text{f Ti}_3\text{O}_5}^{\circ} = 53311 \text{ cal/mol}$$

$$K_{\text{DES Ti}_3\text{O}_5} = 3.42 \cdot 10^{-10}$$

$$a_{[\text{Ti}]}^{\text{UMBRAL}} = 3.42 \cdot 10^{-10}$$

Para los umbrales que involucran estabilidad con respecto a la alúmina se plantearon las condiciones que figuran en las ecuaciones 62 a 65. Con excepción de la curva de estabilidad del Ti_2O_3 que tiene la misma pendiente ($-4/3$) que la de la Al_2O_3 , también hay intersecciones entre la recta de la alúmina y las de los otros óxidos. Dado que esos cruces se producen en zonas donde son otros los óxidos de titanio más estables, no fueron tenidos en cuenta.

El umbral superior de actividad de titanio asociado a la estabilidad del TiO frente a la de la Al_2O_3 debe verificar las siguientes condiciones:

$$\log a_{[\text{O}_2] \text{ en } \text{Al}_2\text{O}_3} = \log a_{[\text{O}_2] \text{ en } \text{TiO}} \quad \text{Ec.- 62}$$

$$-4/3 \log a_{[\text{Al}]} - 36.42 = -2 \log a_{[\text{Ti}]} - 34.16 \quad \text{Ec.- 63}$$

Como el umbral es el punto de cruce de las curvas, también resulta en este caso:

$$a_{[Al]} = a_{[Ti]} = a_{[Ti]}^{\text{UMBRAL}}$$

por lo que a partir de la ecuación 63 se tiene:

$$a_{[Ti]}^{\text{UMBRAL}} = 2.5 \cdot 10^{-3}$$

De manera totalmente análoga se puede calcular se puede calcular el umbral de mínima actividad para la estabilidad frente a la alúmina. Para ese caso se tiene:

$$\log a_{[O_2] \text{ en } TiO_2} = \log a_{[O_2] \text{ en } Al_2O_3} \quad \text{Ec.- 64}$$

$$-\log a_{[Ti]} - 30.70 = -4/3 \log a_{[Al]} - 36.42 \quad \text{Ec.- 65}$$

de donde resulta:

$$a_{[Ti]}^{\text{UMBRAL}} = 6.9 \cdot 10^{-18}$$

A fines ilustrativos, se indican en la Figura 56 las distintas zonas de estabilidad de cada, óxido y se marcan los umbrales.

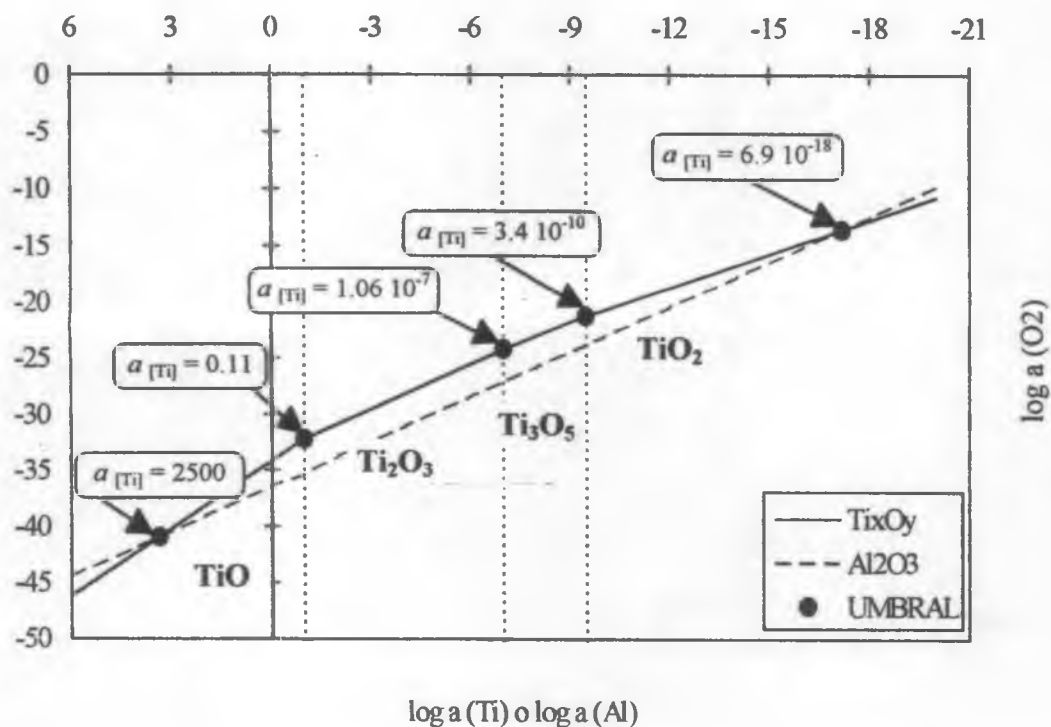


Figura 56: Indicación de umbrales de estabilidad de los óxidos de titanio y la alúmina

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al Doctor Emilio Matatagui por la dirección de este trabajo, por su gran paciencia y por su constante disposición a transmitir conocimientos.

A todos los integrantes de la División Detectores del Departamento de Instrumentación y Control, no sólo por el total apoyo para poder llevar a cabo esta tarea sino también por la calidez con la que me hicieron sentir una integrante más del grupo.

Al Lic. Ariel Danon por su valiosísima información acerca de la preparación de las muestras cerámicas para microscopia.

Al Dr. David Banchik por haberme facilitado el uso de equipos pertenecientes a PPFAE.

Al Lic. Enrique Pascualini quien colaboró para la obtención de las aleaciones ternarias.

Al Dr. Daniel Hermida por el análisis por difracción de rayos X de algunas de las muestras.

A la señoras Susana Losada y Fabiana Botini, por las imágenes y espectros obtenidos en el microscopio electrónico de barrido.

Al señor Rubén González por el análisis con microsonda de las muestras.

INDICE

RESUMEN	1
----------------------	----------

ABSTRACT	2
-----------------------	----------

INTRODUCCION	3
---------------------------	----------

CAPITULO I

ASPECTOS TERMODINAMICOS DE LA UNION

CERAMICO-METAL	6
-----------------------------	----------

I-a.: INTRODUCCION.....	6
-------------------------	---

I-b.: MODELO PARA ESTIMAR TRABAJOS DE ADHESION.....	8
---	---

I-c.: FORMACION DE LA INTERFASE	11
---------------------------------------	----

CAPITULO II

TECNICAS EXPERIMENTALES.....	23
-------------------------------------	-----------

II-a.: OBTENCION DEL MATERIAL DE APORTE	24
---	----

II-b.: EXPERIENCIA DE LA GOTA SESIL	27
---	----

II-c.: ANALISIS DE LAS INTERFASES.....	28
--	----

II-d.: PREPARACION DE MUESTRAS PARA MICROSCOPIA	29
---	----

CAPITULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	30
---------------------------------------	-----------

III-a.: INTRODUCCION.....	30
---------------------------	----

III-b.: CARACTERIZACION DE LAS UNIONES POR MEB, EDAX Y	
--	--

MICROSONDA ELECTRONICA	31
------------------------------	----

III-c: EXPERIENCIA DE MOJADO	63
III-c.i: Efecto del contenido de titanio sobre el ángulo de contacto.....	63
III-c.ii: Efecto del contenido de titanio sobre la microdureza	65
III-c.iii: Efecto de apartamientos en composición del eutéctico sobre el ángulo de contacto	67
III-c.iv: Efecto de apartamientos en composición del eutéctico sobre la microdureza.....	71
III-c.v: Efecto de variaciones en la composición sobre el ángulo de contacto	72
III-c.vi: Efecto de variaciones en la composición sobre la microdureza.....	73
III-c.vii: Efecto de la temperatura y el tiempo sobre el ángulo de contacto	75
III-c.viii: Efecto de la temperatura y el tiempo sobre la microdureza	77

CAPITULO IV

CONCLUSIONES	79
---------------------------	-----------

APENDICE A

ANGULO DE CONTACTO.....	82
--------------------------------	-----------

APENDICE B

CALCULO DE ENERGIAS LIBRES	86
B-1: PLANTEO GENERAL.....	86
B-2: RESULTADOS	88
B-2.a: Formación de óxidos	88
B-2.b: Reacciones redox.....	90
B-2.c: Umbrales de actividad	91

AGRADECIMIENTOS.....	93
-----------------------------	-----------

INDICE.....	94
--------------------	-----------

BIBLIOGRAFIA.....	97
--------------------------	-----------

BIBLIOGRAFIA

- ¹ Schwartz, M.; "Ceramic Joining", ASM International, Ohio, (1990)
- ² Loehman, R., Tomsia, A.; Ceram. Bull., Vol. 67, N°2, p.375, (1988)
- ³ Nicholas, M., Valentine, T., Waite, M.; J. Mater. Sci., **15**, p.2157, (1980)
- ⁴ Mizuhara, H, Huebel, E.; Weld. Jou., p.43, Oct. (1986)
- ⁵ Pask, J.; Ceram. Bull., Vol. 66, N°11, p.1587, (1987)
- ⁶ Hoge, C., Brennan, J., Pask, J.; J. Am. Ceram. Soc., Vol. 56, N°2, p.51, Feb. (1973)
- ⁷ Wriedt, H.; Bull. of Alloy Ph. Diag., Vol. 6, N°6, p.548, (1985)
- ⁸ McDonald, J., Eberhart, J.; Trans. Metall. Soc. AIME, Vol. 233, p.512, (1965)
- ⁹ Nicholas, M.; "Joining of ceramics", Chapman and Hall, London, (1990)
- ¹⁰ Wicks, C., Block, F.; Bulletin 605, U.S. Bureau of Mines, (1963)
- ¹¹ Loehman, R. Tomsia, A.; Acta metall., Vol. 40, Suppl., p.S75, (1992)
- ¹² Hultgrem, R. et al., Selected values of the thermod. properties of binary alloys, ASM (1973)
- ¹³ Kubaschewski, O., Ternary alloys Ag₂,55-59