

Revisión

Unión entre metales y cerámicos

Enrique Rocha-Rangel,^{1*} Paul F. Becher,² and Edgar Lara-Curzio²¹ Departamento de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa, México, D. F. 02200, México.² Metals & Ceramics Division, Oak Ridge National Laboratory 1 Bethel Valley Rd, Oak Ridge, TN, 37831-6069, USA

Recibido el 11 de noviembre de 2003; aceptado el 18 de mayo de 2004

Resumen. Se hace una revisión de los factores que influyen sobre la mojabilidad de sistemas metal líquido-cerámico, haciendo principal énfasis en el sistema Al-Al₂O₃. Se sugiere una modificación química de la interfase Al líquido-Al₂O₃ a través del uso de elementos conocidos como lantánidos, los que son fuertemente afines al oxígeno. Estos elementos forman una película delgada de óxido en la interfase disminuyendo así la energía superficial en la misma con lo cual se mejora la mojabilidad y por lo tanto la unión entre el metal y el cerámico.

Palabras clave: Unión, mojabilidad; metal-cerámico

Abstract. In this work a review is made about the different factors that affect the wettability of liquid metal-ceramic systems, making special emphasis in the Al-Al₂O₃ system. It is suggested a chemical modification of the interface liquid Al-Al₂O₃ through the use of elements known as lanthanides, which have strong affinity to oxygen. Lanthanides form a thin oxide film at the interface, diminishing in this way its surface energy, so wettability and therefore union between metal and ceramic is improved.

Keywords: Union, wettability, metal-ceramic.

Introducción

Es bien conocido que la mojabilidad en muchos sistemas metal líquido-cerámico es muy pobre, principalmente si se trata de sistemas en donde el cerámico es un óxido. Esto se debe al alto grado de enlace iónico que presentan los óxidos cerámicos lo que impide su buena mojabilidad por un metal líquido, a diferencia de sistemas cerámicos tales como los nitruros o carburos donde la mojabilidad del cerámico por el metal es mayor, como consecuencia de que estos últimos presentan un enlace con mayor carácter covalente [1].

El mecanismo para la formación de una interfase (mojabilidad) metal-cerámico es la disminución de la energía libre presente cuando se tiene un contacto íntimo entre las superficies metálica y cerámica. Esta energía cambia por unidad de área de interfase formada ΔG y está dada por la ecuación de Dupre [2]:

$$\Delta G = \gamma_m + \gamma_c - \gamma_{mc} \quad (1)$$

Donde:

γ_m y γ_c son las energías de superficie del metal y del cerámico respectivamente, y γ_{mc} es la energía superficial en la interfase metal-cerámico.

ΔG es igual al trabajo de adhesión (Wad) que se define como el trabajo requerido para separar una unidad de área de la interfase en dos superficies diferentes. Si Wad es substituido por ΔG en la ecuación (1) y esta es re-arrangulada como:

$$\gamma_{mc} = \gamma_m + \gamma_c - Wad \quad (2)$$

Es evidente que la energía interfacial metal-cerámico (γ_{mc}) decrece en la medida que el trabajo de adhesión aumenta.

ta. Por lo tanto, para mejorar el contacto entre el metal y el cerámico se debe incrementar el trabajo de adhesión.

Una práctica común es derivar ya sea γ_{mc} o Wad a partir del ángulo de contacto medido entre un líquido en equilibrio (metal) con un substrato sólido (cerámico), tal y como se ilustra en la figura 1. (θ es el ángulo de contacto).

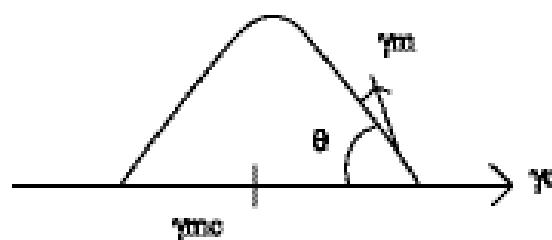


Fig. 1. Ángulo de contacto entre una gota de metal líquido y un substrato cerámico.

En el equilibrio el balance entre las energías interfaciales es dado igualmente por la ecuación de Dupre:

$$\gamma_m - \gamma_c - \gamma_{mc} \cos \theta = 0 \quad (3)$$

Que combinada con la ecuación 2 da:

$$Wad = \gamma_m(1 - \cos \theta) \quad (4)$$

Estas ecuaciones muestran que la mojabilidad del substrato mejora cuando $\theta < 90^\circ$ y que un mayor contacto entre el líquido y el sólido se tendrá en la medida que θ tienda a 0. Asimismo, se tiene que el trabajo de adhesión entre las fases

sólida y líquida puede expresarse entonces en términos del ángulo de contacto y la tensión superficial del líquido (energía superficial). Estas cantidades pueden medirse experimentalmente fácilmente usando el método de la gota de sessile, el cual es ampliamente explicado por Rhee en su trabajo [3].

En el caso particular de este trabajo se analiza la mojabilidad del sistema Al-Al₂O₃, en donde la mojabilidad de la Al₂O₃ (sólida) por el Al (líquido) es muy difícil ya que el ángulo de contacto entre estos dos materiales es muy grande > 90 [4], mientras que el trabajo de adhesión es muy pequeño [5]. Se han desarrollado muchos trabajos en donde se ha medido el ángulo de mojabilidad entre diferentes sistemas metal líquido-cerámico como se ilustra en la Tabla 1 [6]. Asimismo, se han desarrollado y propuesto diferentes modelos para explicar los mecanismos por medio de los cuales los líquidos pueden mojar y mejorar la mojabilidad de un cerámico [7]. En el caso del sistema Al-Al₂O₃ se han reportado disminuciones en el ángulo de mojabilidad hasta 48 grados [8-10]. El estudio de la mejora en la mojabilidad de la Al₂O₃ por Al resulta importante, ya que a través del mismo se pueden establecer las condiciones para la fabricación de cermets Al-Al₂O₃ mediante procesos de infiltración. Estos procesos han sido empleados ampliamente en la obtención de otro tipo de cermets [11-13] pero no han sido utilizados en la producción de los cermets aquí mencionados debido a la pobre mojabilidad entre los dos componentes de este sistema.

El efecto de las principales variables que se ven involucradas durante el procesamiento de mojabilidad de materiales cerámicos por metales líquidos, haciendo principal énfasis en el sistema Al-Al₂O₃ se analiza a continuación.

Variables que afectan la mojabilidad en sistemas metal líquido-cerámico

Debido a que el sistema Al-Al₂O₃ es un sistema no reactivo, es decir, no hay interacción entre si de estos dos componentes para dar uno nuevo, la mojabilidad de la Al₂O₃ por el Al es difícil, el origen de esto es la formación de una película de óxido (Al₂O₃) muy delgada en la interfase metal-cerámico,

misma que presenta una energía superficial muy grande [4] inhibiendo de esta manera la inmigración de la fase metálica hacia la fase cerámica. El problema entonces es como disminuir la energía superficial de esta película de Al₂O₃ recién formada, o como evitar su formación. Las variables principales que se pueden manejar durante el proceso y que juegan un papel importante en la mojabilidad entre sistemas metal líquido-cerámico son: temperatura, tiempo, presión, rugosidad de la superficie sólida y reacción química en la interfase metal-cerámico. De acuerdo con la literatura el parámetro que mayor influencia tienen en el proceso de mojabilidad es la reacción química, aun cuando se ha demostrado que las otras variables del proceso juegan un papel importante en la disminución del ángulo de contacto en muchos sistemas [14,15] para el caso del sistema Al-Al₂O₃ no ocurre así, y es necesario buscar una alternativa que ayude a conseguir el propósito deseado. Por otro lado, al tratarse de un proceso de infiltración a alta temperatura entre un metal líquido y un cerámico, se está hablando de un proceso de difusión y el efecto de variables tales como; temperatura, tiempo, presión e incluso la rugosidad puede resultar obvio. Por lo mismo, solo se discute aquí brevemente el efecto de estas variables y se analizará con mayor detalle el efecto de la reacción química en la mojabilidad de sistemas metal líquido-cerámico.

Temperatura

Los incrementos en la temperatura favorecen las interacciones a través de la interfase metal líquido-cerámico debido a que hay una mayor movilidad tanto de los átomos como de las dislocaciones. La movilidad de las dislocaciones es bien conocido que aumenta con la temperatura, de esta manera, si se aumenta la temperatura del proceso, mejorará el trabajo de adhesión en el sistema. El efecto de los incrementos de temperatura en sistemas aluminio-cerámico sobre la disminución del ángulo de contacto es importante tal y como lo sugieren los valores de θ reportados en la Tabla 1. Pero no lo suficiente para obtener cermets con una distribución homogénea de fases en el sistema Al-Al₂O₃.

Tabla 1. Ángulos de contacto para diferentes sistemas.

Sistema	Ángulo de mojabilidad	Temperatura (°C)	Ángulo de mojabilidad	Temperatura (°C)
Cu-ZrC	138	1100	—	—
Cu-WC	20	1100	—	—
Cu-Al ₂ O ₃	24	1100	—	—
Fe-NbC	3	1490	—	—
Co-Mo2C	21	1420	—	—
Ni-ZrC	155	1380	—	—
NI-Al ₂ O ₃	155	1500	—	—
Al-Al ₂ O ₃	150	700	48	1250
Al-SiC	150	900	34	1100
Al-TiN	135	900	~ 0	1100
Al-B4C	135	900	20	1100

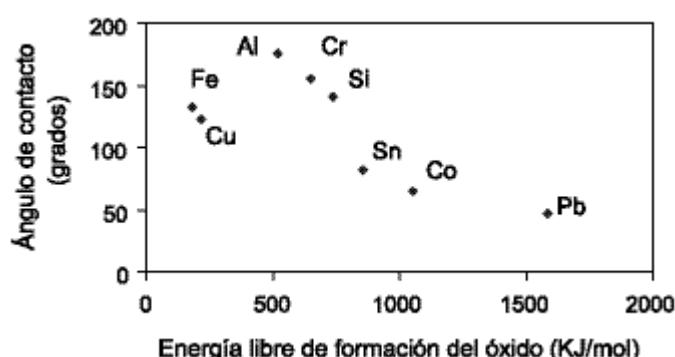


Fig. 2. Ángulo de contacto para diferentes sistemas metal-óxido en función de la afinidad por el oxígeno del catión en el cerámico.

Tiempo

Por tratarse de un proceso de difusión, es claro que mayores tiempos de contacto ayudan a que haya mayor difusión, más aun si esta variable se incrementa en conjunto con la temperatura, el trabajo de adhesión será mayor.

Presión

El papel que juega esta variable es importante, ya que como se dijo líneas arriba lo que impide la mojabilidad del substrato es la formación de una película de óxido en la interfase metal-cerámico. Por tratarse de una película cerámica la que además es muy delgada, resulta claro que esta debe ser muy frágil, por este motivo los aumentos de presión en el sistema ayudarán a destruir (romper) la capa de óxido que se esté formando. La presión que se maneje está en función del ancho y espesor de la preforma que se deseé infiltrar (substrato cerámico) y esta no debe rebasar valores tales que puedan deformar el substrato o incluso puedan llegar a fracturarlo.

Rugosidad superficial

En conjunto con la presión, la rugosidad superficial del substrato favorece el rompimiento de la película de óxido formada, ya que provee de sitios con aristas que servirán como concentradores de esfuerzos locales, mismos que actuarán con ayuda de la presión en el sistema sobre la película, favoreciendo de esta manera su destrucción.

Reacción química

La reacción química entre dos compuestos o más ocurre cuando hay transporte de masa a través de una interfase, esto permite la formación de capas interfaciales con propiedades que difieren de las originales en los componentes iniciales. Estas reacciones son importantes en la adhesión, porque a través de ellas se puede disminuir la energía interfacial entre un metal líquido y un cerámico.

Una estimación cuantitativa de las características de mojabilidad de cerámicos por metales puede ser obtenida mediante el uso de las relaciones semi-empíricas propuestas por Pauling [1]. Entre la ionización y la electronegatividad de los elementos que componen el sistema, los cerámicos tecnológicamente interesantes poseen cierto rango de ionización, por ejemplo, el grado de enlace iónico de la Al_2O_3 es 63%, el de la SiO_2 es 51%, el del AlN es 40%, el del Si_3N_4 es 30% y el del SiC es solo de 12%, lo que significa que este último es el que presenta el carácter más covalente. En general, los cerámicos altamente iónicos pueden ser difíciles de mojar ya que sus electrones están muy herméticamente enlazados y sus superficies presentan grandes discontinuidades en carga. Esta es la causa de la alta estabilidad de cerámicos tales como la Al_2O_3 . Este comportamiento está bien soportado por diferentes experimentos tal y como se muestra en la figura 2, donde el ángulo de contacto para diferentes sistemas metal-óxido se observa que se incrementa para cerámicos con cationes que presentan una alta afinidad por el oxígeno (elevado calor de formación).

Los enlaces metálicos y covalentes son más similares entre sí, por lo tanto, los cerámicos con enlace covalente son más fácilmente mojables por los metales, en comparación de aquellos cerámicos con enlaces más fuertemente iónicos. La Tabla 2 muestra datos para ángulos de contacto de varios metales en Al_2O_3 , SiC y C, (grafito) [6,16-18]. Para la mayoría de los metales, el ángulo de contacto es considerablemente menor en SiC o C, comparado con el ángulo de contacto en Al_2O_3 . Esto es observado particularmente en metales que tienen orbitales bajos de enlace del tipo p (Al y Si) y que presentan orbitales d incompletos (Co, Ni y Fe comparados con el Cu). La diferencia en el comportamiento de la mojabilidad entre un óxido cerámico y un carburo cerámico es también mucho menor para metales que presentan un bajo punto de fusión con un número grande de orbitales completos, tal es el caso del Pb y del Sn. Los datos de la figura 2 y de la Tabla 2 demuestran que el ángulo de contacto se incrementa en la medida que la ionicidad entre los elementos que componen el cerámico también se incrementa, esto se cumple tanto para los óxidos cerámicos como para los carburos cerámicos. Entonces se tiene que si se forma un producto superficial como pudiera

Tabla 2. Ángulo de contacto para varios sistemas metal-cerámico.

Metal	Substrato			Temperatura medida °C
	Al_2O_3	SiC	Grafito	
Ni	150	36	45	1500
Sn	174	149	150	1100
Fe	141	—	37	1550
Pb	132	—	138	900
Co	125	—	48	1500
Cu	155	140	140	1100
Si	82	37	15	1450
Al	48	42	39	1250
Cr	65	—	—	900

ser un subóxido por la adición de electrones, por descomposición térmica o por la adición de agentes de aleación, se estará generando una interfase químicamente reactiva, la cual puede tener la capacidad de incrementar la mojabilidad en el substrato por un metal líquido. En particular, esto ha sido previamente demostrado en sistemas con UO_2 [19], TiC en Cu [20] y Si_3N_4 en Al [21].

Resultados preliminares

Ya se observó que en los óxidos cerámicos, el trabajo de adhesión puede ser relacionado con la afinidad del oxígeno del metal, por lo tanto a través de interacciones adicionales entre los componentes del sistema se puede tener una mayor contribución para mejorar el trabajo de adhesión. Así, se tiene que el uso de una cantidad limitada de un elemento altamente reactivo en un sistema no reactivo puede proveer un buen control de la extensión de las reacciones interfaciales y maximizar así el trabajo de adhesión en el sistema.

En los sistemas metal-óxidos cerámicos el trabajo de adhesión se puede relacionar con la afinidad del metal por el oxígeno, entonces si se puede evitar la formación de una película delgada, como en el caso de Al_2O_3 en la interfase $Al-Al_2O_3$, es posible que se pueda mejorar la mojabilidad de la Al_2O_3 por el Al. Esto se conseguirá mediante el uso de elementos que presenten una mayor afinidad por el oxígeno que el aluminio, como puede ser el caso de los lantánidos. Estos elementos formarán una película muy delgada en la interfase metal-cerámico, lo cual impedirá la formación de la película de óxido no deseada, en consecuencia, el trabajo de adhesión mejorará mientras que el ángulo de contacto disminuirá, y por lo tanto, se tendrá una mayor mojabilidad en el sistema. En la figura 3 se presentan los resultados preliminares de un estudio que se realiza para determinar el efecto del tiempo de contacto a 1300 °C sobre el ángulo de contacto entre aluminio aleado con distintos lantánidos y substratos base Al_2O_3 . Como puede observarse en esta figura, al inicio de los experimentos el ángulo de contacto es muy grande, pero después de 600 s éste disminuye considerablemente a valores de 83, 79, 78 y 80 grados para las muestras en donde se empleó aluminio puro y aluminio aleado con cerio, lantano e ytrio, respectivamente. El ángulo de contacto en el sistema aluminio- Al_2O_3 permanece prácticamente sin cambios a tiempos mayores porque después de 7200 s a 1300 °C el ángulo sólo disminuye a 82 grados. Sin embargo, en las pruebas en donde se emplea aluminio aleado con cerio, lantano e ytrio el ángulo de contacto alcanza un mínimo de 65, 57 y 69 grados respectivamente después de 4500 s a la temperatura de estudio. El ángulo de contacto en estos tres sistemas permanece constante a tiempos mayores a 4500 s.

La explicación de este comportamiento está en función de la disminución o la modificación de la tensión superficial de al menos uno de los componentes presentes en la interfase metal-cerámico. Esta modificación de la energía superficial posiblemente tiene su origen en el consumo del oxígeno presente en la interfase por parte de los elementos de aleación del aluminio.

Un mayor explicación del fenómeno y del sistema experimental ha sido documentado por Rocha y col. [22,23].

Como puede verse en la figura 3, los elementos de aleación del aluminio, aunque provocan tendencias similares en el comportamiento del ángulo de contacto, al final de los experimentos este varía dependiendo del elemento de aleación usado, por lo que se puede comentar que la elección del elemento lantánido utilizado debe ser hecha de manera tal que se considere el efecto que tendrían sus propiedades tales como: densidad, temperatura de fusión, calor latente de evaporación, energía libre y, sobre todo, tensión superficial sobre el aluminio líquido y sobre la película de óxido formada. Puesto que de estas variables dependerá la buena o mala mojabilidad en el sistema, el efecto que éstas tienen apenas está siendo comprendido y no es objeto de esta revisión entrar en detalle en el mismo.

Conclusiones

Existen diferentes parámetros que influyen sobre el ángulo de contacto en un sistema metal líquido-cerámico, entre ellos se tiene: la temperatura, el tiempo, la presión, la rugosidad superficial y la reacción química. En algunos sistemas como es el caso en donde el cerámico es un nitruro o un carburo con el simple hecho de incrementar la temperatura del proceso es suficiente para lograr una buena mojabilidad del cerámico por el metal. Sin embargo, para sistemas en donde el cerámico es un óxido, caso particular el sistema $Al-Al_2O_3$, conseguir una buena mojabilidad es muy difícil. Por lo tanto, es necesario modificar químicamente la interfase de contacto metal-cerámico mediante el uso de elementos que presenten una mayor afinidad por el oxígeno que el Al. Estos elementos formarán una película delgada de óxido en la interfase, la que favorecerá la disminución de la energía superficial del sistema provocando con esto un mayor trabajo de adhesión entre los componentes del mismo, y por consiguiente, una mayor mojabilidad del sistema.

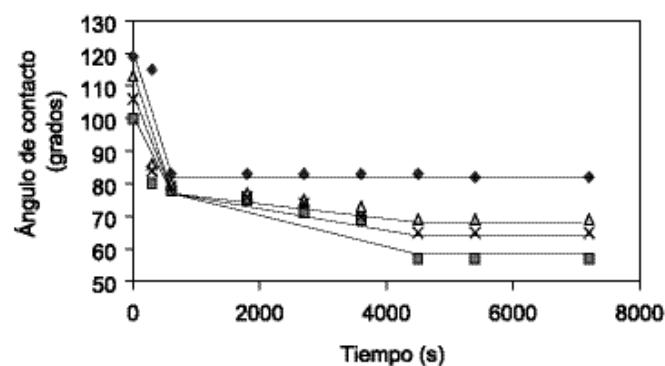


Fig. 3. Efecto del tiempo de tratamiento a 1300 °C sobre el ángulo de contacto entre diferentes aleaciones de aluminio y un substrato cerámico de Al_2O_3 .

Referencias

1. Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond*, 2 ed, **1948**, 69.
2. Adamson, A.W., *Physical Chemistry of Surfaces* **1960**, 265.
3. Rhee, S.K. *J. Am. Ceram. Soc.* **1971**, 54, 332-334.
4. Champion, J.A.; Keene, B.J.; Sillwood, J.M. *J. Mat. Sci.* **1969**, 4, 39-49.
5. Rhee, S.K. *J. Am. Ceram. Soc.* **1970**, 53, 386-389.
6. Kohler, W. *Aluminum* **1975**, 443.
7. Eustathopoulos, N.; Drevet, B. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1993**, 34, 15-26.
8. Carnahan, R.D.; Johnston, T.L.; Li, C.H. *J. Am. Ceram. Soc.* **1958**, 41, 343-345.
9. Weirauch, D.A. Jr., *J. Mater. Res.* **1988**, 4, 729.
10. Naidich, Y.V.; Chubasov, Y.N.; Ishchuk, N.F.; Krasovskii, V.P. *Metallurgya*, **1983**, 246, 67-69.
11. Plucknett, K.P.; Becher, P.F.; Waters, S.W. *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, 7, 1839-1844.
12. Toy, C.; Scott, W.D. *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, 1, 97-101.
13. Gonzalez, E.J.; Trumble, K.P. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, 1, 114-120.
14. Klomp, J.T., *Fundamentals of Diffusion Bonding*, ed. Y. Ishida, Amsterdam, Elsevier Science, **1987**, 3.
15. Kingery, W.D in "Ceramic Microstructures' 86 Role of Interfaces", ed. J.A. Pask and A.G. Evans, NY, Plenum Press, **1987**, 281.
16. Naidich, Y. *Prog. Surf. Membrane Sci.* **1981**, 14, 353-354.
17. Ramqvist, L. *International Powder Metallurgie* **1965**, 4, 1.
18. Warren, R.; Andersson, C.H. *Composites*, **1984**, 101.
19. Mortimer, D.A.; Nicholas, M.G., *J. Mat. Sci.* **1985**, 657-658.
20. M. G. Nicholas, *Surfaces and Interfaces of Ceramic Materials*, ed. L.C. Dufor, Noewell, MA, Kluwer Academic, **1989**, 393.
21. Naka, M.; Okamoto, I. Proc. MRS Int. Meeting on Advanced Materials", Vol. 8, Metal-Ceramic Joints, ed. M. Doyama, Pittsburgh, PA, Materials Research Society, **1989**, 69.
22. Rocha-Rangel, E.; Becher, P.F.; Lara-Curzio, E. *Surface and Interface Analysis*, **2003**, 35, 151-155.
23. Rocha-Rangel, E.; Becher, P.F.; Lara-Curzio, *Materials Science Forum*, **2003**, 442, 97-102.