



Programa de Doctorado en Ciència i Enginyeria dels Materials

Caracterización de la unión vidrio-metal en la tecnología Glass to Metal Seal y el estudio de nuevos materiales y procesos de fabricación

Tesis doctoral realizada por:

Marina Sánchez Artigas

Dirigida por:

Dr. José María Cabrera Marrero y Dr. Josep Anton Picas Barrachina

Doctorat Industrial entre la Universitat Politècnica de Catalunya i l'empresa
VAC-TRON S.A.

Barcelona, Noviembre 2020

Resumen

Esta tesis doctoral se ha llevado a cabo en la empresa VAC-TRON S.A. juntamente con el departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universitat Politècnica de Catalunya en su sede del campus del Besós (EEBE) y Vilanova i la Geltrú (EPSEVG), con el soporte del Plan de Doctorados Industriales de la Secretaría de Universidades e Investigación del Departamento de Empresa y del Conocimiento de la Generalitat de Catalunya.

La tecnología del sellado vidrio-metal consiste en la fabricación de componentes herméticos, compuestos por una base metálica, una preforma de vidrio y unos pasadores metálicos, que se unen mediante el calentamiento del vidrio hasta prácticamente un estado de fusión, permitiendo que éste se una al metal. La unión generada debe ser hermética y debe garantizar la resistividad eléctrica del vidrio.

El interés científico y tecnológico que justifica esta línea de investigación responde a la inquietud de conocer, caracterizar y mejorar los productos obtenidos mediante el sellado vidrio-metal, obteniendo una base de conocimientos científicos que permita optimizar la manera actual de trabajar en la empresa.

De los tres componentes, el vidrio es el más importante, siendo el responsable de generar la unión hermética. Se han analizado propiedades como: temperaturas características, composición química, tamaño de partícula y microestructura. Los resultados obtenidos han permitido diferenciar los dos vidrios más utilizados, borosilicato y sodalime, relacionando la composición con la temperatura de sellado de cada vidrio, así como el aumento de esta temperatura al aumentar la velocidad de calentamiento.

Conocidas las propiedades de los vidrios analizados, se ha estudiado la unión vidrio-metal según el diseño de la pieza y de los materiales utilizados. Comprobadas la hermeticidad y resistencia eléctrica de las muestras, se ha estudiado su comportamiento a cambios de temperatura y esfuerzos mecánicos. Los ciclos de temperatura determinaron que en los vidrios sodalime no se produce un cambio significativo de sus propiedades, mientras que los vidrios de borosilicato presentan una disminución de la hermeticidad después del ciclo de temperatura cuando la base metálica presenta un menor espesor. Por otro lado, los ensayos de presión han mostrado que la altura de vidrio es importante. Además, se ha comprobado que la unión crítica es la formada con la base, y qué cuanto menor sea el diámetro de vidrio, mayor presión resiste. Estos resultados se utilizaron para realizar una serie de simulaciones y obtener las presiones de rotura, aunque con ciertas diferencias con los resultados experimentales.

Conocidos los factores que influyen en la pieza final, se han estudiado nuevos materiales metálicos para las bases, como el aluminio o el titanio, que permita a la empresa introducirse en nuevos mercados. Con estos nuevos materiales, ha sido necesario determinar la curva de sellado y encontrar el vidrio adecuado para conseguir la hermeticidad y la resistencia eléctrica requeridas. Se han encontrado soluciones para ambos metales, aunque con ciertas limitaciones. En el caso del titanio, el vidrio no presenta la resistencia eléctrica

requerida, mientras que el vidrio sellado con aluminio no resiste los ciclos de temperatura requeridos por la normativa.

Por último, se ha llevado a cabo la evaluación de otros métodos para la fabricación de las bases metálicas que puedan ser alternativos al mecanizado convencional, sobre todo para series pequeñas, disminuyendo el coste y tiempo de fabricación. Se han estudiado muestras metálicas obtenidas por pulvimetalurgia y mediante los procesos MIM y MEAM. Debido a que las muestras obtenidas por pulvimetalurgia y MIM eran muestras comerciales, en las que no era posible modificar sus condiciones de fabricación, los resultados han sido desfavorables, mientras que con las muestras obtenidas mediante fabricación aditiva por extrusión de metal (MEAM), se ha alcanzado un sellado adecuado.

Abstract

This doctoral thesis has been carried out at the company VAC-TRON S.A., together with the Department of Materials Science and Engineering of Universitat Politècnica de Catalunya, in the Besós (EEBE) and Vilanova i la Geltrú (EPSEVG) campus, with the support of the Industrial Doctorate Plan of the Secretariat for Universities and Research of the Department of Business and Knowledge of the Generalitat de Catalunya.

The scientific and technological interest that justifies this research line answers the concern to know, characterize and improve the products manufactured by glass to metal seal, achieving a knowledge scientifically based that allows optimizing the current way of working in the company.

The technology of glass-metal sealing consists of the manufacture of hermetic components, composed of a metal base, a glass preform and metal pins, which are joined by heating the glass to practically a melting state, allowing it to join to metal parts. The bond generated must be hermetic and must guarantee the electrical resistivity of the glass.

Glass is the most important part of the three latter components, being responsible to generate a hermetic seal. Its main properties have been analyzed, such as: characteristic temperatures, chemical composition, particle size and microstructure. The results obtained allowed to differentiate the two most commonly used glasses, borosilicate and sodalime, relating the difference in compositions with the sealing temperature of each glass, as well as the increase in this temperature as the heating rate increases.

Once the properties of the analyzed glasses are known, the glass-metal seal has been studied according to the design of the piece and the materials used. Then the hermeticity and electrical resistance of the samples were verified and their behavior as a function of temperature and external mechanical stress were studied. The temperature cycles showed that there is no significant change in the properties of sodalime glasses, while in borosilicate glasses decreased their hermeticity after temperature cycle, when the metal body had lower thickness. On the other hand, pressure tests have shown that the height of the glass was important, breaking at the bending limit of the glass. In addition, it has been found that the critical seal is the one formed with the base. As well, the smaller the glass diameter, the more pressure the piece resists. These results were used to perform a series of numerical simulations to obtain the rupture pressures. Some results were coincident with the simulation but others no.

Once the factors that influence the piece performance were known, new metallic materials for the bases have been studied, such as aluminum or titanium, which allow the company to enter new markets. With these new materials, it was necessary to determine the sealing curve and find the right glass to achieve the required tightness and electrical resistance. Solutions were found for both metals, although with certain limitations. In the case of titanium, the required electrical resistance was not attained by the glass, while in the aluminum case, the temperature cycles requirements were not achieved



Finally, the evaluation of other alternative manufacturing methods for the metal bases was carried out. Metallic samples obtained by powder metallurgy and through the MIM and MEAM processes were studied. Because the samples manufactured by powder metallurgy and MIM were commercial ones, in which it was not possible to modify their manufacturing conditions, the results have been unfavorable, while with the samples manufactured by additive metal extrusion (MEAM), a proper seal was achieved.

Agradecimientos

En primer lugar, quería agradecer a la empresa, VAC-TRON S.A., por ofrecerme la posibilidad de realizar un doctorado industrial y apoyarme en todo momento a lo largo de este camino. A Rosa Maria Duran, CEO, por confiar en mí y animarme a realizar este camino. A David Gutiérrez, la persona que me animó a realizar este doctorado dentro de la empresa. Dar gracias también, a mis compañeros, por ayudarme en todo lo que he necesitado, especialmente, a Franc Moreno y Edgar Repiso. Gracias a su experiencia y conocimientos de la tecnología GTMS he podido desarrollar esta tesis.

En segundo lugar, pero igual de importante, a mis directores de tesis, el doctor José María Cabrera y el doctor Josep Anton Picas, por ayudarme y guiarme durante estos años de investigación. Agradecer también a los compañeros de la UPC que me han ayudado durante todos los ensayos y estudios que se han realizado en este trabajo. A Casimir Casas, por su ayuda cuando he tenido que utilizar los laboratorios y equipos; a Sergio Elizalde, por sus conocimientos en simulación, todos los resultados obtenidos gracias a él, y por estar siempre ahí cuando lo he necesitado. Por último, a Alfons Riera pues gracias a su Trabajo de Final de Grado se diseñaron las muestras mediante fabricación aditiva utilizadas en esta tesis.

También quería agradecer los miembros e investigadores del *Instituto de Cerámica y Vidrio* de Madrid (ICV-CSIC) que me acogieron durante cuatro meses. Darles gracias por ese tiempo, atención y ayuda que me dieron. En especial a María Jesús Pascual, por guiarme durante esos meses de estudio del vidrio, así como a Laura Fernández por su ayuda en todo lo que necesité.

Por último, sin olvidar nunca a mi familia y amigos por estar siempre ahí a lo largo de todo el camino.

A todos los que han creído siempre en mí.

Tabla de contenidos

Resumen.....	I
Abstract	I
Agradecimientos	I
Tabla de contenidos	II
Lista de figuras.....	VII
Lista de tablas.....	XX
Lista de abreviaturas y símbolos.....	XXV
Glosario.....	XXXI
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Antecedentes.....	3
1.2. Tecnologías de unión vidrio metal (GTMS).....	4
1.3. Materiales utilizados.....	8
1.3.1. Metales	9
Aceros de fácil mecanización	9
Acero inoxidable	9
Kovar®	11
Molibdeno.....	12
Titanio.....	12
Aluminio.....	13
1.3.2. Vidrio.....	14
Viscosidad	16
Coeficiente de dilatación o Coeficiente de expansión térmica, α – CTE.....	17
1.3.3. Vidrios para GTMS	18
1.3.4. Técnicas de Obtención de Vidrios en piezas GTMS	21
1.4. Protección exterior de los componentes GTMS	22
1.5. Procesos de fabricación de la materia prima	24
1.5.1. Pulvimetalurgia.....	24

1.5.2.	Moldeo por inyección de metales (MIM).....	26
1.5.3.	Fabricación aditiva por extrusión de metal (MEAM).....	29
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS		31
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....		33
3.1.	Estudio de vidrios	35
3.1.1.	Análisis químico	35
3.1.2.	Tamaño de partícula	36
3.1.3.	Microscopía de calefacción	37
3.1.4.	Viscosimetría.....	39
3.1.5.	Análisis térmico diferencial (ATD)	40
3.1.6.	Densidad	41
3.1.7.	Difracción de rayos X (DRX).....	42
3.1.8.	Vidrio de partida para metales base aluminio y titanio	43
3.1.9.	Mojabilidad.....	46
3.2.	Equipos para la fabricación de piezas GTMS.....	47
3.2.1.	Horno de vacío.....	47
3.2.2.	Mezclador de gases.....	50
3.3.	Preparación de muestras	51
3.3.1.	Combinación de geometrías a estudiar	51
3.3.2.	Combinación de materiales a estudiar	52
3.3.3.	Preparación metalográfica de las muestras	54
3.4.	Equipos y procedimientos de verificación.....	56
3.4.1.	Inspección visual	56
3.4.2.	Equipo de detección de fugas	56
3.4.3.	Equipo de rigidez dieléctrica	57
3.4.4.	Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).....	58
3.4.5.	Ensayos de ciclos de temperatura	59

3.4.6.	Ensayos de Presión	61
3.5.	Simulaciones.....	65
3.6.	Métodos de fabricación aditiva.....	70
3.6.1.	Pulvimetalurgia.....	70
3.6.2.	Moldeo por Inyección (MIM).....	72
3.6.3.	Fabricación Aditiva por extrusión de metal (MEAM).....	73
CAPÍTULO 4. RESULTADOS		77
4.1.	Caracterización de los vidrios.....	78
4.1.1.	Análisis Químico	78
4.1.2.	Tamaño de partícula	81
4.1.3.	Temperaturas características del vidrio	84
	Mojabilidad.....	90
4.1.4.	Viscosidad vs Temperatura	97
4.1.5.	Análisis Térmico Diferencial - Termogravimetría	100
4.1.6.	Densidad	109
4.1.7.	Difracción de rayos X.....	110
4.1.8.	Fabricación de preformas de vidrio	121
4.1.9.	Imágenes de microscopía óptica y electrónica de barrido de las preformas.....	123
	Vidrio SO5.....	123
	Vidrio BO2.....	127
	Vidrio MLT19	129
	Vidrio MLT16	130
4.2.	Resultados sobre las propiedades GTMS	133
4.2.1.	Piezas comerciales estudiadas	133
	Muestra A.....	134
	Muestra B	137
	Muestra C	138
	Muestra D.....	140

4.2.2.	Combinación de Geometrías y Materiales.....	145
4.2.3.	Ensayos de Temperatura.....	164
	Muestras comerciales	164
	Muestras según geometrías y combinaciones de materiales planteadas en esta tesis.....	170
	Muestras de KBK (Kovar® – BO2 – Kovar®)	177
	Muestras de FBK (Acero de bajo carbono – BO2 – Kovar®).....	178
	Muestras de IBM (Inoxidable 316L – BO2 – Molibdeno)	179
	Muestras de IBA (Inoxidable 316L – BO2 – Alloy52)	180
	Muestras de FSA (Acero de bajo carbono – SO5 – Alloy 52)	181
	Muestras de ISA (Inoxidable 316L – SO5 – Alloy52).....	182
4.2.4.	Ensayos de Presión	183
	Resultados para las muestras iniciales – <i>Piezas fabricadas mediante GTMS</i>	188
	Comparación de muestras con y sin pasador.....	193
	Comparación antes y después del tratamiento térmico.....	198
4.2.5.	Simulaciones.....	204
4.3.	Otros metales: Titanio, Aluminio	218
4.3.1.	Aluminio.....	218
	Vidrio MLT16	221
	Ángulos de mojabilidad.....	223
	Vidrio EG4000	225
	Vidrio EG2758	230
	Vidrio EG2828	233
	Conclusiones de los vidrios estudiados para sellar con aluminio	237
4.3.2.	Titanio.....	238
	Vidrio MLT20	240
	Vidrio MLT19	245
	Vidrio Elan 91	249
	Vidrio IN3	252

Vidrio EG9410	255
Vidrio EG2828	258
Conclusiones de los vidrios estudiados para sellar con titanio.....	262
4.4. Otros procesos de fabricación.....	264
4.4.1. Pulvimetalurgia.....	264
4.4.2. MIM.....	267
4.4.3. Fabricación Aditiva por Extrusión de Metal (MEAM)	269
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	274
5.1. Conclusiones referentes a la caracterización de los vidrios.....	275
5.2. Conclusiones referentes al sellado vidrio - metal	276
5.3. Conclusiones referentes al uso de nuevos materiales y procesos	277
CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA	279
CAPÍTULO 7. ANNEXOS	286
7.1. ANNEXO A – INFORME MICROSCOPIA DE CALEFACCIÓN	287
7.2. ANNEXO B – MICROSCOPIAS DE CALEFACCIÓN	293
7.3. ANNEXO C – CÓDIGO AJUSTE CURVAS VISCOSIDAD – TEMPERATURA	295
7.4. ANNEXO D – CERTIFICADOS DE MATERIAL	297
7.5. ANNEXO E – DATOS ENSAYOR DE FUERZA DE ROTURA	303

Lista de figuras

Figura 1.1.1. Componentes fabricados según sellado vidrio – metal	3
Figura 1.2.1. Piezas de un componente GTMS típico	4
Figura 1.2.2. Coeficiente de expansión térmica para una aleación FeNiCo2917 y un vidrio 8250 [SCH14] ...	5
Figura 1.2.3. Clasificación de las uniones GTMS basada en el coeficiente de expansión térmica de los componentes, donde V corresponde al vidrio, B al cuerpo externo metálico y P a los pasadores metálicos [TAN07].	5
Figura 1.2.4. Esquema de montaje de las piezas	6
Figura 1.2.5. Esquema del perfil de temperaturas del horno continuo [MCC14].....	6
Figura 1.3.1. Diagrama de Schaeffler [FOR17]	10
Figura 1.3.2. Diagrama de transformación del vidrio [DON09]	15
Figura 1.3.3. Curva característica de viscosidad-temperatura con indicación de los principales puntos fijos e intervalos de viscosidad [FER85].....	16
Figura 1.3.4. Preformas de vidrio.....	18
Figura 1.3.5. Color del vidrio en función del óxido metálico. [COM15].....	19
Figura 1.4.1. Diferencia en el recubrimiento de níquel químico y electrolítico [CLA85]	22
Figura 1.4.2. Métodos de recubrimiento galvanotécnicos metálicos utilizados: bombo, bastidor y vibrador, respectivamente de izquierda a derecha	23
Figura 1.5.1. Etapas del proceso de pulvimetalurgia [AMES20]	25
Figura 1.5.2. Etapas del proceso de MIM.....	27
Figura 1.5.3. Esquema del cambio de estructura en los poros durante la sinterización. [CAS05]	28
Figura 3.1.1. Clasificación de partículas según el tamaño. [MAL18]	36
Figura 3.1.2. Variación del área de la muestra en función de la temperatura medida mediante microscopía de calefacción y los valores correspondientes de viscosidad. [PAS05]	37
Figura 3.1.3. Ejemplo de curva de densificación obtenida mediante microscopía de calefacción. [ROD16].	38
Figura 3.1.4. Temperaturas características en un ATD. [ROD16]	40
Figura 3.1.5. Difracción de rayos X de acuerdo con la ley de Bragg. [HYP20]	42
Figura 3.1.6. Ensayo de mojabilidad. [JAC07]	46
Figura 3.2.1. Horno discontinuo HOBERSAL disponible en VAC-TRON S.A.....	48

Figura 3.2.2. Modelo de curva temperatura/tiempo para horno discontinuo.....	49
Figura 3.3.1. Representación de las geometrías seleccionadas	51
Figura 3.3.2. Muestras embutidas y pulidas	55
Figura 3.4.1. Unión del vidrio con las partes metálicas – menisco. [MIL-STD-883]	56
Figura 3.4.2. Izq.) Equipo detector de fugas; Dcha.) Líquidos penetrantes	57
Figura 3.4.3. Equipo para la determinación de la fuerza dieléctrica	58
Figura 3.4.4. Ciclos del ensayo de temperatura. [MIL-STD-883].....	60
Figura 3.4.5. Horno Hobersal HD230	61
Figura 3.4.6. Plano del molde para ensayos de presión en la pieza de 6 mm.....	62
Figura 3.4.7. Imagen del equipo con los útiles para el ensayo de presión.....	63
Figura 3.4.8. Ampliación del montaje para el ensayo de presión en la pieza.....	63
Figura 3.4.9. Ejemplo de datos obtenidos en los ensayos de presión durante la rotura del vidrio	64
Figura 3.5.1. a) Ensamblaje de piezas en modelo 3D. b) Momento de separación de la unión de acuerdo con el criterio de máximo esfuerzo	67
Figura 3.5.2. Condiciones de frontera empleadas en el modelo 3D para aplicar rampa de presión.....	68
Figura 3.5.3. Imagen superior: Momento en que la base metálica presenta deformación plástica. Imagen inferior: Momento en que la parte inferior de la unión se separa	69
Figura 3.6.1. Piezas fabricadas mediante pulvimetalurgia en la empresa AMES S.A. Izq) Acero bajo en carbono. Dcha) Acero de bajo carbono aleado con cobre	70
Figura 3.6.2. Análisis químico de la pieza de acero de bajo carbono obtenida por pulvimetalurgia, correspondiente a la pieza izquierda de la figura 3.6.1.....	71
Figura 3.6.3. Análisis químico de la pieza de acero con cobre obtenida por pulvimetalurgia, correspondiente a la pieza derecha de la figura 3.6.1.	71
Figura 3.6.4. Análisis químico de la muestra proporcionada por MIM 4140.....	72
Figura 3.6.5. Sistema de impresión para la fabricación de muestras por MEAM. [ALF20]	73
Figura 3.6.6. Izquierda: Patrón concéntrico. Derecha: Patrón Rectilíneo. [ALF20]	74
Figura 3.6.7. Gráfico del ciclo de sinterización aplicado en las muestras de MEAM. [ALF20].....	75
Figura 3.6.8. Muestras una vez sinterizadas	75
Figura 3.6.9. Muestras sinterizadas con un pulido en el diámetro interior.....	76

Figura 4.1.1. Distribución de tamaños de partícula en los vidrios BO2 y SO5	82
Figura 4.1.2. Distribución de tamaños de partícula en el vidrio MLT19	83
Figura 4.1.3. Distribución de tamaños de partícula en el vidrio MLT16	83
Figura 4.1.4. Variación del área de la muestra en función de la temperatura medida mediante microscopía de calefacción y los valores correspondientes de viscosidad según [PAS05]	85
Figura 4.1.5. Representación de los resultados de Microscopía de calefacción a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min ⁻¹ para los vidrios BO2 y SO5.....	86
Figura 4.1.6. Representación de los resultados de microscopía de calefacción a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min ⁻¹ para el vidrio MLT19	89
Figura 4.1.7. Representación de los resultados de microscopía de calefacción a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min ⁻¹ para el vidrio MLT16.....	89
Figura 4.1.8. Forma del área de los vidrios en el estudio de ángulos de contacto.....	91
Figura 4.1.9. Ángulo de contacto de los vidrios BO2 y SO5 en función del tiempo a la temperatura de sellado, siendo para cada vidrio el intervalo de temperatura indicado en la tabla 4.1.8	91
Figura 4.1.10. Ángulo de contacto derecho e izquierdo para el vidrio SO5 en función del tiempo a la temperatura de sellado.....	92
Figura 4.1.11 Ángulo de contacto derecho e izquierdo para el vidrio BO2 en función del tiempo, a la temperatura de sellado.....	93
Figura 4.1.12. Ángulo de contacto derecho e izquierdo para el vidrio SO5 negro y marrón en función de la temperatura. Se indican las temperaturas de deformación T _S , de bola T _B y de media bola T _{HB}	94
Figura 4.1.13. Ángulo de contacto derecho e izquierdo para el vidrio BO2 vidrio y marrón en función de la temperatura. Se indican las temperaturas de deformación T _S y de bola T _B	95
Figura 4.1.14. Ángulos de contacto izquierdo y derecho del vidrio MLT19 en función del tiempo durante la hora en que el vidrio se encuentra en un intervalo de temperaturas entre 758 °C y 782 °C	96
Figura 4.1.15. Ángulo de contacto izquierdo y derecho del vidrio MLT16 en función del tiempo, durante la hora en que el vidrio se encuentra en un intervalo de temperaturas entre 390 °C y 416 °C.	97
Figura 4.1.16. Ajuste de las curvas viscosidad-temperatura al modelo VFT (ec. 3.1.1.) para los vidrios SO5, BO2, MLT16 y MLT19.....	99
Figura 4.1.17. Resultado del análisis ATD-TG para el vidrio SO5 negro.....	100
Figura 4.1.18. Resultado del estudio ATD - TG para el vidrio SO5 azul después de eliminar los compuestos presentes debajo de 350 °C.....	102

Figura 4.1.19. Resultado del estudio ATD - TG para el vidrio SO5 negro después de eliminar los compuestos presentes debajo de 350 °C.....	102
Figura 4.1.20. Resultado del estudio ATD - TG para el vidrio BO2 verde después de eliminar los compuestos presentes debajo de 350 °C.....	103
Figura 4.1.21. Resultado del estudio ATD - TG para el vidrio BO2 marrón después de eliminar los compuestos presentes debajo de 350 °C.....	103
Figura 4.1.22. Análisis ATD - TG para el vidrio SO5 azul representando en el rango de temperaturas entre 450 °C a 950 °C	104
Figura 4.1.23. Análisis ATD - TG para el vidrio SO5 negro representando en el rango de temperaturas entre 450 °C a 950 °C	104
Figura 4.1.24. Análisis ATD - TG para el vidrio BO2 verde representando en el rango de temperaturas entre 450 °C a 950 °C	105
Figura 4.1.25. Análisis ATD - TG para el vidrio BO2 marrón representando en el rango de temperaturas entre 450 °C a 950 °C	105
Figura 4.1.26. Resultados del estudio ATD - TG para el vidrio MLT19 después de eliminar los compuestos presentes debajo de 350 °C.....	107
Figura 4.1.27. Resultados del estudio ATD - TG para el vidrio MLT16 después de eliminar los compuestos presentes debajo de 200 °C.....	107
Figura 4.1.28. Análisis ATD - TG para el vidrio MLT19 representando en el rango de temperaturas entre 400 °C a 1000 °C	108
Figura 4.1.29. Análisis ATD - TG para el vidrio MLT16 representando en el rango de temperaturas entre 200 °C a 550 °C	108
Figura 4.1.30. Difracción de rayos X del vidrio SO5 negro.....	111
Figura 4.1.31. Difracción de rayos X del vidrio SO5 azul	112
Figura 4.1.32. Difracción de rayos X del vidrio BO2 marrón.....	113
Figura 4.1.33. Difracción de rayos X del vidrio BO2 verde.....	114
Figura 4.1.34. Difracción de rayos X del vidrio SO5 negro después de someterlo a su temperatura de sellado durante 30 minutos	116
Figura 4.1.35. Difracción de rayos X del vidrio MLT19.....	117
Figura 4.1.36. Difracción de rayos X del vidrio MLT19 después de tratamiento térmico a 780 °C	118
Figura 4.1.37. Difracción de rayos X del vidrio MLT16 después de tratamiento térmico a 400 °C	120

Figura 4.1.38. Dimensiones de la preforma prensada y sinterizada	121
Figura 4.1.39. Preforma de vidrio SO5 azul observado en microscopio óptico	124
Figura 4.1.40. Preforma de vidrio SO5 azul observado en MEB	124
Figura 4.1.41. Preforma de vidrio SO5 azul en microscopio óptico, ampliando la zona correspondiente a los poros del vidrio.....	125
Figura 4.1.42. Preforma de vidrio SO5 azul observado mediante MEB	126
Figura 4.1.43. Imágenes de las preformas del vidrio BO2 verde observado en el microscopio óptico.....	127
Figura 4.1.44. Imágenes de la preforma del vidrio BO2 verde observados en el MEB	127
Figura 4.1.45. Imágenes de la preforma de vidrio BO2 verde mediante MEB, indicando los puntos de las tres zonas en que se ha hecho un análisis de composición del vidrio	128
Figura 4.1.46. Imágenes de una preforma de vidrio MLT19 obtenidas mediante microscopio óptico	129
Figura 4.1.47. Imagen de una preforma de vidrio MLT19 obtenidas mediante MEB	130
Figura 4.1.48. Imágenes de una preforma de vidrio MLT16 mediante microscopio óptico	131
Figura 4.1.49. Imágenes de una preforma de vidrio MLT16 mediante MEB	131
Figura 4.1.50. Imagen de una preforma de vidrio MLT16 en MEB, indicando las cuatro zonas en que se analiza la composición del vidrio	132
Figura 4.2.1. Muestras comerciales estudiadas	133
Figura 4.2.2. Imágenes de la muestra A en la unión vidrio con pasador mediante microscopio óptico.....	135
Figura 4.2.3. Imagen del Recubrimiento en la base metálica de la muestra A mediante MEB.....	135
Figura 4.2.4. Análisis de composición en la interfase vidrio – metal de la muestra A mediante EDS. El gráfico izquierdo corresponde a la interfase vidrio-base, mientras que el derecho a la interfase vidrio-pasador.....	137
Figura 4.2.5. Imágenes en microscopio óptico de la muestra B	137
Figura 4.2.6. Análisis de composición en la interfase vidrio – metal de la muestra B mediante EDS. El gráfico izquierdo corresponde la interfase vidrio-base, mientras que el derecho a la interfase vidrio-pasador.	138
Figura 4.2.7. Imágenes de la muestra C mediante microscopio óptico	139
Figura 4.2.8. Imagen del recubrimiento en la parte externa de la base metálica en la muestra C mediante MEB.	139
Figura 4.2.9. Imágenes de la muestra D mediante microscopio óptico	141
Figura 4.2.10. Imágenes de la muestra D mediante MEB	141

Figura 4.2.11. Análisis de la composición en la interfase vidrio – base de la muestra D mediante EDS.	142
Figura 4.2.12. Mapping de un cristal de la muestra D identificando los dos puntos de análisis. En el mapping el color azul corresponde a la cantidad de aluminio, mientras que el amarillo representa el estroncio.	143
Figura 4.2.13. Espectros del análisis del cristal de la muestra D en los dos puntos indicados en la figura 4.2.12.	144
Figura 4.2.14. Análisis metalográfico de la base de acero de bajo carbono	146
Figura 4.2.15. Análisis metalográfico de la base de acero de bajo carbono a mayor aumento	147
Figura 4.2.16. Metalografía de la base de acero inoxidable 316L.....	148
Figura 4.2.17. Metalografía de la base de Kovar®.....	149
Figura 4.2.18. Muestras del sellado de acero de bajo carbono – vidrio BO2 – pasador de Kovar® (FBK) con exceso de vidrio y vidrio desbordado al sellar	151
Figura 4.2.19. Montaje de los componentes GTMS en el útil de grafito, ejemplo con las muestras FSA (base de acero de bajo carbono, vidrio SO5 y pasador de Alloy 52).....	151
Figura 4.2.20. Sombreros grandes utilizados para el sellado GTMS de las piezas según el diámetro del vidrio	152
Figura 4.2.21. Sombreros pequeños utilizados en el sellado GTMS para diámetros de 6 mm y 10 mm	153
Figura 4.2.22. Montaje de las piezas de diferentes diámetros y alturas sobre la placa de grafito y los sombreros seleccionados según las dimensiones de cada pieza.....	153
Figura 4.2.23. Muestras IBM07, IBM08 y ISA07 no factibles (AISI 316-BO2-Molibdeno y AISI 316-SO5-Alloy 52).....	158
Figura 4.2.24. Muestras resultantes del sellado GTMS de la combinación KBK (Kovar®-BO2-Kovar®) .	159
Figura 4.2.25. Muestras resultantes del sellado GTMS de la combinación FBK (acero de bajo carbono-BO2-Kovar®).....	159
Figura 4.2.26. Muestras resultantes del sellado GTMS de la combinación IBM (AISI 316-BO2-Molibdeno)	160
Figura 4.2.27. Muestras resultantes del sellado GTMS de la combinación IBA (AISI 316-BO2-Alloy 52)	160
Figura 4.2.28. Muestras resultantes del sellado GTMS de la combinación FSA (acero de bajo carbono-SO5-Alloy 52).....	161
Figura 4.2.29. Muestras resultantes del sellado GTMS de la combinación ISA (AISI 316-SO5-Alloy 52) .	161
Figura 4.2.30. Aspecto visual de las muestras comerciales al someterlas a los dos ciclos de temperatura establecidos en la norma [MIL-STD-883].....	165

Figura 4.2.31. Imágenes de MEB de la muestra A (muestra 1) antes de aplicar los ciclos térmicos y después de los dos ciclos térmicos diferentes	167
Figura 4.2.32. Imágenes de MEB de la muestra 2 antes de aplicar los ciclos térmicos y después de los dos ciclos térmicos diferentes	168
Figura 4.2.33. Imágenes de MEB de la muestra C (muestra 5) antes de aplicar los ciclos térmicos y después de los dos ciclos térmicos diferentes	169
Figura 4.2.34. Caja metálica donde se introducen las muestras para realizar el ensayo de ciclo de temperatura	170
Figura 4.2.35. Equipo de registro de Temperatura	170
Figura 4.2.36. Gráfico con el registro de la temperatura vs tiempo del ensayo de ciclo de temperatura, indicando los límites que debe cumplir el ensayo	171
Figura 4.2.37. Muestras de FBK (acero de bajo carbono-BO2-Kovar®) después de realizar el ensayo de ciclo de temperatura	172
Figura 4.2.38. Aspecto que presentan las seis combinaciones de materiales después de realizar el ensayo de temperatura	173
Figura 4.2.39. Imágenes en MEB de la unión vidrio – metal, tanto base como pasador, antes y después del ciclo térmico para muestras KBK (Kovar®-BO2-Kovar®).....	177
Figura 4.2.40. Imágenes en MEB de la unión vidrio - metal, tanto base como pasador, antes y después del ciclo térmico para muestras FBK (acero de bajo carbono-BO2-Kovar®).	178
Figura 4.2.41. Imágenes en MEB de la unión vidrio - metal, tanto base como pasador, antes y después del ciclo térmico para muestras IBM (AISI 316-BO2-Molibdeno).	179
Figura 4.2.42. Imágenes en MEB de la unión vidrio - metal, tanto base como pasador, antes y después del ciclo térmico para muestras IBA (AISI 316-BO2-Alloy 52).	180
Figura 4.2.43. Imágenes en MEB de la unión vidrio - metal, tanto base como pasador, antes y después del ciclo térmico para muestras FSA (acero de bajo carbono-SO5-Alloy 52).	181
Figura 4.2.44. Imágenes en MEB de la unión vidrio - metal, tanto base como pasador, antes y después del ciclo térmico para muestras ISA (AISI 316-SO5-Alloy 52)	182
Figura 4.2.45. Curva de fuerza – desplazamiento del registro de valores del ensayo de fuerza realizado en el equipo Instron sobre la combinación FBK01 (acero de bajo carbono-BO2-Kovar®)	184
Figura 4.2.46. Figura 4.2.42. Muestra FBK01 (acero de bajo carbono-BO2-Kovar®, 6 mm de diámetro de vidrio y 1,65 mm de altura) después de realizar en el ensayo de presión. Se observa el vidrio roto.....	184

Figura 4.2.47. Muestra FSA09 (acero de bajo carbono-SO5-Alloy 52, 16 mm de diámetro de vidrio y 6,60 mm de altura) después del ensayo de fuerza con vidrio desplazado respecto la base metálica.....	185
Figura 4.2.48. Presiones de rotura de las muestras de altura 3,30 mm y 6,60 mm en función de diámetro / altura	190
Figura 4.2.49. Presiones de rotura de las muestras de altura 3,30 mm y 6,60 mm en función del diámetro. 191	
Figura 4.2.50. Presiones de rotura de las muestras de altura 3,30 mm y 6,60 mm en función del área de contacto	192
Figura 4.2.51. Presión de rotura en muestras con y sin pasador para la referencia FBK – FB (acero de bajo carbono – vidrio BO2 – Kovar®).....	195
Figura 4.2.52. Presión de rotura en muestras con y sin pasador para la referencia KBK – KB (Kovar® - vidrio BO2 – Kovar®)	196
Figura 4.2.53. Presión de rotura en muestras con y sin pasador para la referencia ISA – IS (acero inoxidable 316 – vidrio SO5 – Alloy 52)	196
Figura 4.2.54. Presión de rotura en muestras con y sin pasador para la referencia FSA – FS (acero de bajo carbono – vidrio SO5 – Alloy 52)	197
Figura 4.2.55. Presión de rotura en muestras con y sin pasador para la referencia IBA - IBM – IB (acero inoxidable 316 – vidrio BO2 – Alloy 52).....	197
Figura 4.2.56. Comparación de presiones de rotura antes y después del ciclo térmico respecto la relación diámetro / altura para las muestras FBK (acero de bajo carbono – vidrio BO2 – Kovar®).....	201
Figura 4.2.57. Comparación de presiones de rotura antes y después del ciclo térmico respecto la relación diámetro / altura para las muestras KBK (Kovar® - vidrio BO2 – Kovar®).....	201
Figura 4.2.58. Comparación de presiones de rotura antes y después del ciclo térmico respecto la relación diámetro / altura para las muestras ISA (acero inoxidable 316 – vidrio SO5 – Alloy 52)	202
Figura 4.2.59. Comparación de presiones de rotura antes y después del ciclo térmico respecto la relación diámetro / altura para las muestras FSA (acero de bajo carbono – vidrio SO5 – Alloy 52).....	202
Figura 4.2.60. Comparación de presiones de rotura antes y después del ciclo térmico respecto la relación diámetro / altura para las muestras IBM (acero inoxidable 316 – vidrio BO2 – Molibdeno)	203
Figura 4.2.61. Comparación de presiones de rotura antes y después del ciclo térmico respecto la relación diámetro / altura para las muestras IBA (acero inoxidable 316 – vidrio BO2 – Alloy 52)	203
Figura 4.2.62. Presiones máximas obtenidas en la simulación de las diferentes combinaciones de materiales y dimensiones en función de la altura según el criterio de fluencia	211

Figura 4.2.63. Presiones máximas obtenidas en la simulación de las diferentes combinaciones de materiales y dimensiones en función de la altura según el criterio de fluencia	212
Figura 4.2.64. Superficie de aplicación de la presión en las simulaciones en la muestra.....	213
Figura 4.2.65. Comparación de las presiones máximas obtenidas según el criterio de separación en la simulación, así como la presión experimental de rotura que se ejerce sobre el vidrio en cada una de las geometrías y combinaciones de materiales	215
Figura 4.2.66. Superficie donde se aplica la presión en los ensayos experimentales y las simulaciones, según el diámetro del vidrio.....	217
Figura 4.3.1. Metalografía de la base de aluminio 6082 utilizada en los ensayos de GTMS al atacar con hidróxido sódico al 10% (1/2)	219
Figura 4.3.2. Metalografía de la base de aluminio 6082 utilizada en los ensayos de GTMS al atacar con hidróxido sódico al 10% (2/2)	220
Figura 4.3.3. Preformas de vidrio MLT16 antes de realizar el sellado.....	221
Figura 4.3.4. Resultado del proceso de sellado del vidrio MLT16 con base de aluminio.....	222
Figura 4.3.5. Aspecto del vidrio MLT16 después de aumentar la temperatura hasta 450 °C.....	222
Figura 4.3.6. Preformas de vidrio EG4000, EG2758 y EG2828, respectivamente de izquierda a derecha, antes de realizar el sellado GTMS.....	223
Figura 4.3.7. Combinación de componentes con base de aluminio, vidrio EG4000 y pasador de Kovar® montado en la base de grafito para realizar el sellado, y dos tipos de sombreros distintos.....	226
Figura 4.3.8. Curva de temperatura - tiempo del horno discontinuo al realizar el ensayo Al4000.9.	228
Figura 4.3.9. Imágenes de la unión generada entre el aluminio y el vidrio EG4000 en el ensayo Al4000.9.	228
Figura 4.3.10. Imágenes obtenidas mediante un microscopio óptico de las muestras del ensayo Al4000.9.	229
Figura 4.3.11. Montaje previo al sellado del grafito con los componentes seleccionados: base de aluminio, vidrio EG2758 y pasadores de Kovar®.....	230
Figura 4.3.12. Muestras de los ensayos Al2758.2 y Al2758.4, donde se generó una unión hermética, pero menisco negativo entre el vidrio y la base.....	232
Figura 4.3.13. Muestra del ensayo Al2758.10 con unión hermética después de realizar el sellado, pero menisco negativo entre vidrio y base.....	232
Figura 4.3.14. Muestra correspondiente al ensayo Al2758.5 con el sombrero de grafito enganchado al vidrio.	232

Figura 4.3.15. Muestra del ensayo Al2758.11, donde no hay una buena unión debido a un agujero en la unión base – vidrio.	233
Figura 4.3.16. Vidrio EG2828 después de alcanzar la temperatura de sellado, presentando un cambio de color de amarillo (según la imagen derecha de la figura 4.3.6) a gris.	234
Figura 4.3.17. Montaje de los componentes de aluminio, vidrio EG2828 y pasadores de Kovar® y Alloy 52, junto con los sombreros de grafito.	234
Figura 4.3.18. Unión generada en el ensayo Al2828.7 entre la base de aluminio y el vidrio EG2828 generando una unión no hermética.	236
Figura 4.3.19. Imágenes de microscopio óptico del ensayo Al2828.8, donde la imagen izquierda corresponde a la parte superior de la muestra, mientras que la imagen derecha a la parte inferior, después de realizar el sellado.	236
Figura 4.3.20. Metalografía de las bases de la aleación de titanio Ti6Al4V	238
Figura 4.3.21. Metalografía de las bases de la aleación de titanio Ti6Al4V	239
Figura 4.3.22. Gráfico obtenido en los análisis de microscopía de calefacción y de ATD para el vidrio MLT20.	241
Figura 4.3.23. Muestras de vidrio MLT20 con titanio selladas en horno continuo a 800°C y atmósfera de N ₂ / H ₂	243
Figura 4.3.24. Imagen de microscopio óptico de las muestras de vidrio MLT20 y base de titanio, selladas a 800 °C en horno continuo.	244
Figura 4.3.25. Piezas fabricadas mediante atmósferas de argón de distinta pureza.	246
Figura 4.3.26. Caja de grafito situada encima de las piezas para absorber las ppm de oxígeno que permanezcan en el horno durante el sellado.	246
Figura 4.3.27. Resultado del ensayo Ti19.1 realizado a 700°C en atmósfera de argón 5.0.	248
Figura 4.3.28. Vidrio MLT19 desbordado en muestras de poca altura (1,65 mm) y expandido en muestras con mayor altura de vidrio (3,30 mm).	248
Figura 4.3.29. Vidrio MLT19 expandido y con menisco negativo después de realizar el sellado con titanio.	249
Figura 4.3.30. Gráfico resultante de los análisis de microscopía de calefacción y ATD para el vidrio Elan91.	251
Figura 4.3.31. Muestras del sellado de titanio con el vidrio Elan91 a 780 °C, donde no se genera la unión entre ambos.	251

Figura 4.3.32. Imagen de la muestra con vidrio Elan91, base de titanio y pasadores de Kovar® observada mediante microscopio óptico.....	252
Figura 4.3.33. Muestras del ensayo TiIN3.1, donde las muestras no presentan sellado vidrio – base debido a la falta de peso.....	253
Figura 4.3.34. Ensayo TiIN3.2: muestras selladas de titanio y vidrio IN3 con menisco negativo en la unión.	254
Figura 4.3.35. Ensayo TiIN3.2: muestras con el sombrero de grafito enganchado al vidrio debido a un exceso de peso.....	254
Figura 4.3.36. Muestras del ensayo Ti9410.5 con el vidrio desbordado encima de la base de titanio.....	257
Figura 4.3.37. Muestra con el sellado titanio y vidrio EG9410 con la presencia de grietas del pasador hacia el vidrio.	257
Figura 4.3.38. Muestras de titanio con vidrio EG9410 formando un menisco negativo, indicando una mala mojabilidad de éste con el titanio.....	257
Figura 4.3.39. Muestra del ensayo Ti2828.16 con base de titanio, vidrio EG2828 y pasador de Alloy 52. .	260
Figura 4.3.40. Muestra del ensayo Ti2828.16 con base de titanio, vidrio EG2828 y pasador de Kovar®. ..	260
Figura 4.3.41. Muestra del ensayo Ti2828.19 con base de titanio, vidrio EG2828 y pasador de molibdeno.	261
Figura 4.4.1. Análisis de la composición de la pieza aleada con cobre después del sellado.....	264
Figura 4.4.2. Piezas con bases de aleación de hierro-cobre y acero de bajo carbono obtenidas por pulvimetalurgia y utilizadas para realizar el sellado GTMS.....	265
Figura 4.4.3. Resultado del sellado de las bases de pulvimetalurgia obtenidas, con vidrio SO5 y pasadores de Alloy 52.....	265
Figura 4.4.4. Imágenes de la unión formada en el sellado GTMS con bases de acero de bajo carbono.	266
Figura 4.4.5. Imágenes de la unión formada en el sellado GTMS con bases de aleación hierro – cobre.....	266
Figura 4.4.6. Muestra con base fabricada por MIM después de realizar el sellado con vidrio SO5 y pasador de Alloy 52.....	267
Figura 4.4.7. Estructura de la base fabricada por MIM con una elevada porosidad.....	268
Figura 4.4.8. Estructura de base mecanizada observada en microscopio.....	268
Figura 4.4.9. Muestras de acero inoxidable 316 fabricadas por MEAM.....	269
Figura 4.4.10. Muestra de acero inoxidable 316 fabricada por MEAM y con el diámetro interior pulido. ..	270

Figura 4.4.11. Imágenes del sellado del vidrio SO5, pasador de Alloy 52 y base de inoxidable 316L fabricada con MEAM.....	270
Figura 4.4.12. Estudio de hermeticidad mediante líquidos penetrantes de la unión generada en el diámetro de la base pulida con el vidrio SO5.0.....	271
Figura 4.4.13. Base de acero inoxidable 316 fabricada por MEAM con protuberancias en su superficie.	271
Figura 4.4.14. Piezas de acero inoxidable 316 fabricadas mediante impresión 3D para realizar el sellado vidrio-metal	272
Figura 4.4.15. Piezas de acero inoxidable 316 fabricadas mediante MEAM, con un posterior pulido para eliminar la máxima rugosidad posible en la base metálica y facilitar el sellado con el vidrio.....	272
Figura 4.4.16. Muestras selladas con bases de acero inoxidable 316 fabricado mediante tecnología MEAM, vidrio SO5 y pasador de Alloy52	273
Figura 4.4.17. Curvatura de la base de acero inoxidable 316 fabricada mediante tecnología MEAM antes de realizar ningún proceso.....	273
Figura 7.1.1. Informe resultante de la Microscopía de Calefacción sobre un vidrio BO2 marrón pág. 1/6..	287
Figura 7.1.2. Informe resultante de la Microscopía de Calefacción sobre un vidrio BO2 marrón pág. 2/6..	288
Figura 7.1.3. Informe resultante de la Microscopía de Calefacción sobre un vidrio BO2 marrón pág. 3/6..	289
Figura 7.1.4. Informe resultante de la Microscopía de Calefacción sobre un vidrio BO2 marrón pág. 4/6..	290
Figura 7.1.5. Informe resultante de la Microscopía de Calefacción sobre un vidrio BO2 marrón pág. 5/6..	291
Figura 7.1.6. Informe resultante de la Microscopía de Calefacción sobre un vidrio BO2 marrón pág. 6/6..	292
Figura 7.2.1. Representación de los resultados de la Microscopía de calefacción a 10 °C·min ⁻¹ y 40 °C·min ⁻¹ para el vidrio SO5 negro.....	293
Figura 7.2.2. Representación de los resultados de la Microscopía de calefacción a 10 °C·min ⁻¹ y 40 °C·min ⁻¹ para el vidrio SO5 azul	293
Figura 7.2.3. Representación de los resultados de la Microscopía de calefacción a 10 °C·min ⁻¹ y 40 °C·min ⁻¹ para el vidrio BO2 marrón.....	294
Figura 7.2.4. Representación de los resultados de la Microscopía de calefacción a 10 °C·min ⁻¹ y 40 °C·min ⁻¹ para el vidrio BO2 verde	294
Figura 7.4.1. Certificado de material del acero de bajo carbono utilizado en la tesis	297
Figura 7.4.2. Certificado de material del acero inoxidable 316 utilizado en la tesis.....	298
Figura 7.4.3. Certificado de material del Kovar® utilizado en la tesis	299



Figura 7.4.4. Certificado de material de la aleación de titanio utilizada en la tesis.....	300
Figura 7.4.5. Certificado de material de Alloy 52 utilizado en la tesis	301
Figura 7.4.6. Ficha técnica aportada por el proveedor Mansol Preforms del vidrio SO5	302

Lista de tablas

Tabla 1.3.1. Combinación de metales más frecuentes en el sellado a compresión.....	8
Tabla 1.3.2. Combinación de metales más utilizados en el sellado acorde	8
Tabla 1.3.3. Composiciones (% en peso) del acero 11SMnPb30 [MAT09]	9
Tabla 1.3.4. Propiedades del acero 11SMnPb30 [MAT09].....	9
Tabla 1.3.5. Composiciones (% en peso) de los aceros AISI 304 y 316 [ASM17].....	11
Tabla 1.3.6. Propiedades de los aceros AISI 304 y 316 [ASM17]	11
Tabla 1.3.7. Composición (% en peso) del Kovar® [MAT09]	11
Tabla 1.3.8. Propiedades del Kovar® [MAT09]	11
Tabla 1.3.9. Propiedades del molibdeno [MAT09]	12
Tabla 1.3.10. Composición (% en peso) del Ti6Al4V según ASTM F1108 [ASM17].....	13
Tabla 1.3.11. Propiedades del titanio y la aleación de titanio Ti6Al4V [ASM17].....	13
Tabla 1.3.12. Propiedades de la serie 2014 aluminio [ASM17].....	14
Tabla 1.3.13. Factores dilatométricos molares para vidrios de silicato [FER85]	17
Tabla 1.3.14. Rango de composiciones del vidrio BO2 [MAN15]	19
Tabla 1.3.15. Rango de composiciones del vidrio SO5 según ficha de anexo figura 7.4.6.....	20
Tabla 1.3.16. Propiedades de los vidrios BO2 y SO5 [MAN15].....	20
Tabla 3.1.1. Densidades de los óxidos libres. [VOL88].....	41
Tabla 3.1.2. Rango de composiciones del vidrio Elan91 [ELAN17]	43
Tabla 3.1.3. Rango de composiciones del vidrio MLT-19 [MAN15]	44
Tabla 3.1.4. Rango de composiciones del vidrio MLT20 [MAN15]	44
Tabla 3.1.5. Propiedades de los vidrios MLT19, MLT20, Elan91, EG9410 e IN3 [MAN15, ELAN17, EGP20]	45
Tabla 3.1.6. Propiedades de vidrios empleados para sellar con aluminio [EGP20]	45
Tabla 3.2.1. Características del horno de vacío de VAC-TRON S.A.....	47
Tabla 3.2.2. Dimensiones del horno de vacío de VAC-TRON S.A.	47
Tabla 3.2.3. Características tipos de argón [LIN19].....	50
Tabla 3.3.1. Dimensiones para cada geometría según su numeración	52

Tabla 3.3.2. Materiales utilizados para cada componente según la notación utilizada	53
Tabla 3.3.3. Valores de CTE para cada combinación de materiales según las tablas de datos de la introducción / $\cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	54
Tabla 3.4.1. Condiciones de ensayos cíclicos de temperatura. [MIL-STD-883].....	60
Tabla 3.5.1. Propiedades de los materiales metálicos	65
Tabla 3.6.1. Parámetros de impresión	74
Tabla 4.1.1. Composición porcentual en masa de los óxidos que forman los vidrios BO2 y SO5	79
Tabla 4.1.2. Composición porcentual en peso de los componentes de vidrios para sellar bases de titanio y aluminio.....	80
Tabla 4.1.3. Tamaños de partícula de los vidrios BO2 y SO5.....	81
Tabla 4.1.4. Tamaños de partícula de los vidrios MLT19 y MLT16	82
Tabla 4.1.5. Temperaturas características de los vidrios SO5 y BO2 a $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de velocidad de calentamiento.....	85
Tabla 4.1.6. Temperaturas características de los vidrios SO5 y BO2 a velocidades de calentamiento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y $40 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	87
Tabla 4.1.7. Temperaturas características de los vidrios MLT19 y MLT16 a velocidades de calentamiento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y $40 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	88
Tabla 4.1.8. Ángulos de contacto inicial y final del lado izquierdo para los vidrios BO2 y SO5 en el intervalo de temperatura indicado en 1 hora de tiempo, sobre alúmina como sustrato.	90
Tabla 4.1.9. Ángulos de contacto inicial y final, así como izquierdo y derecho, para los vidrios MLT19 y MLT16, en el intervalo de temperatura indicado en 1 hora de tiempo, sobre sustrato de alúmina	96
Tabla 4.1.10. Constantes del modelo VFT para el ajuste de las curvas viscosidad – temperatura según la ecuación 3.1.1	98
Tabla 4.1.11. Valores de T_g para los vidrios BO2 y SO5.....	101
Tabla 4.1.12. Valores de temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de inicio de cristalización (T_x), temperatura de pico de cristalización (T_p) y temperatura de fusión (T_m) de los vidrios MLT19 y MLT16..	106
Tabla 4.1.13. Densidades de los vidrios	109
Tabla 4.1.14. Dimensiones en mm de las preformas fabricadas para las diferentes geometrías, para vidrios BO2, SO5 y MLT19.....	122
Tabla 4.1.15. Condiciones de pulido de las muestras embutidas	123

Tabla 4.1.16. Composiciones porcentuales del vidrio SO5 mediante EDS de los 5 puntos señalados en la figura 4.1.42.....	126
Tabla 4.1.17. Composición porcentual del vidrio BO2 mediante EDS de las zonas indicadas en la Figura 4.1.45	129
Tabla 4.1.18. Análisis de la composición porcentual en peso del vidrio MLT16 mediante EDS de la Figura 4.1.50	132
Tabla 4.2.1. Materiales de las muestras comerciales estudiadas	134
Tabla 4.2.2. Análisis de la composición porcentual de la muestra A	136
Tabla 4.2.3. Análisis de la composición porcentual de la muestra C mediante EDS	140
Tabla 4.2.4. Análisis de la composición porcentual de la muestra D mediante EDS	142
Tabla 4.2.5. Reactivos de ataques metalográficos	145
Tabla 4.2.6. Resultados de dureza de Vickers de los distintos metales base	150
Tabla 4.2.7. Tipo de sombrero utilizado en cada combinación de dimensiones de las muestras	154
Tabla 4.2.8. Características y propiedades para realizar el sellado GTMS de las muestras de KBK (Kovar®-BO2-Kovar®) y FBK (acero de bajo carbono-BO2-Kovar®)	155
Tabla 4.2.9. Características y propiedades para realizar el sellado GTMS de las muestras de IBM (AISI 316-BO2-Molibdeno) e IBA (AISI 316-BO2-Alloy 52)	156
Tabla 4.2.10. Características y propiedades para realizar el sellado GTMS de las muestras de FSA (acero de bajo carbono-SO5-Alloy 52) e ISA (AISI 316-SO5-Alloy 52).....	157
Tabla 4.2.11. Resultados de las propiedades herméticas y eléctricas de las muestras GTMS (KBK (Kovar®-BO2-Kovar®), FBK (acero de bajo carbono-BO2-Kovar®), IBM (AISI 316-BO2-Molibdeno).....	162
Tabla 4.2.12. Resultados de las propiedades herméticas y eléctricas de las muestras GTMS (IBA (AISI 316-BO2-Alloy 52), FSA (acero de bajo carbono-SO5-Alloy 52), ISA (AISI 316-SO5-Alloy 52)	163
Tabla 4.2.13. Propiedades herméticas y eléctricas de las muestras comerciales antes de realizar los ciclos de temperatura	164
Tabla 4.2.14. Resultados de hermeticidad y eléctricos del ensayo de ciclo térmico test C (-65 °C a 150 °C).....	166
Tabla 4.2.15. Resultados de hermeticidad y eléctricos del ensayo de ciclo térmico test E (-65 °C a 300 °C).....	166
Tabla 4.2.16. Tiempo en que las muestras se han mantenido en cada ambiente en cada cambio de ciclo....	172
Tabla 4.2.17. Propiedades de hermeticidad y eléctricas de las muestras KBK (Kovar®-BO2-Kovar®), FBK (acero de bajo carbono-BO2-Kovar®) e IBM (AISI 316-BO2-Molibdeno) después del ciclo térmico	174

Tabla 4.2.18. Propiedades de hermeticidad y eléctricas de las muestras IBA (AISI 316-BO2-Alloy 52), FSA (acero de bajo carbono-SO5-Alloy 52) e ISA (AISI 316-SO5-Alloy 52) después del ciclo térmico.....	175
Tabla 4.2.19. Fuerzas y presiones promedio de rotura del vidrio para las muestras con vidrio de altura 1,65 mm en los distintos procesos estudiados.	186
Tabla 4.2.20. Fuerzas y presiones promedio de rotura de la unión vidrio – base para las muestras con vidrio de altura 3,30 mm y 6,60 mm en los distintos procesos estudiados.....	187
Tabla 4.2.21. Presiones de rotura en MPa del vidrio o de la interfase vidrio – metal de las muestras según las dimensiones y materiales seleccionados.....	188
Tabla 4.2.22. Valores geométricos característicos de cada combinación de muestras según las dimensiones de diámetro y altura de vidrio	189
Tabla 4.2.23. Comparación de presiones de rotura en las muestras con y sin pasador para los distintos materiales y dimensiones.....	194
Tabla 4.2.24. Presiones de rotura de las muestras antes y después del ensayo de ciclo térmico.....	198
Tabla 4.2.25. Datos experimentales de los ensayos de presión para muestras de diámetro 6 mm y 10 mm.	206
Tabla 4.2.26. Constantes de rigidez en la dirección cortante para empezar la simulación.....	207
Tabla 4.2.27. Datos obtenidos mediante la simulación numérica para cada combinación de materiales y dimensiones.....	208
Tabla 4.2.28. Coeficientes de rigidez promedio en la dirección cortante para cada combinación de materiales	209
Tabla 4.2.29. Coeficientes de rigidez de la unión base - vidrio en la dirección normal y tangencial	210
Tabla 4.2.30. Presión máxima de las muestras según el criterio de fluencia y el criterio de máxima separación aplicadas sobre las muestras.....	211
Tabla 4.2.31. Comparación de presiones experimentales con presiones obtenidas al simular según el criterio de separación, realizando la presión en la cara superior del vidrio	214
Tabla 4.3.1. Resultados de los ensayos de mojabilidad del aluminio con los vidrios EG4000, EG2758 y EG28288.....	224
Tabla 4.3.2. Materiales y valores de CTE utilizados en el sellado con el vidrio EG4000.....	226
Tabla 4.3.3. Resumen de los ensayos GTMS realizados con el vidrio EG4000.	227
Tabla 4.3.4. Materiales y valores de CTE utilizados en el sellado con el vidrio EG2758.....	230
Tabla 4.3.5. Resumen de los ensayos realizados con el vidrio EG2758.....	231
Tabla 4.3.6. Materiales y valores de CTE utilizados en el sellado con el vidrio EG2828.....	234

Tabla 4.3.7. Resumen de los ensayos en la unión generada entre bases de aluminio y vidrio EG2828.....	235
Tabla 4.3.8. Composiciones porcentuales en peso del vidrio MLT20.	240
Tabla 4.3.9. Temperaturas características del vidrio MLT20 obtenidas mediante el análisis de microscopía de calefacción a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min ⁻¹	242
Tabla 4.3.10. Materiales y valores de CTE utilizados en el sellado con el vidrio MLT20.	242
Tabla 4.3.11. Resumen de los ensayos realizados en el sellado de titanio con el vidrio MLT20.....	243
Tabla 4.3.12. Materiales y valores de CTE utilizados en el sellado con el vidrio MLT19.	245
Tabla 4.3.13. Resumen de los ensayos de vidrio MLT19 junto con bases de Ti6Al4V.....	247
Tabla 4.3.14. Materiales y valores de CTE utilizados en el sellado con el vidrio Elan 91.....	249
Tabla 4.3.15. Temperaturas características del vidrio Elan91 obtenidas mediante microscopía de calefacción a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min ⁻¹	250
Tabla 4.3.16. Materiales y valores de CTE utilizados para el sellado con el vidrio IN3.....	253
Tabla 4.3.17. Resumen de los ensayos de sellado del vidrio IN3 con titanio.....	253
Tabla 4.3.18. Materiales y valores de CTE utilizados en el sellado con el vidrio EG9410.....	255
Tabla 4.3.19. Resumen de los ensayos del vidrio EG9410 con bases de titanio.	256
Tabla 4.3.20. Materiales y valores de CTE utilizados en el sellado con el vidrio EG2828.....	258
Tabla 4.3.21. Resumen de los ensayos de vidrio EG2828 con bases de titanio.	259
Tabla 4.4.1. Dimensiones de las muestras iniciales fabricadas por MEAM antes y después del debinding.	269
Tabla 7.5.1. Datos de rotura de las piezas GTMS sin realizar ensayos sobre ellas. Resultados en muestras M01, M02, M03, M04 Y M05	303
Tabla 7.5.2. Datos de rotura de las piezas GTMS sin realizar ensayos sobre ellas. Resultados en muestras M06, M07, M08 y M09	304
Tabla 7.5.3. Datos de rotura de las piezas GTMS después de realizar ensayo de ciclo térmico. Resultados en muestras M01, M02, M03, M04 y M05	305
Tabla 7.5.4. Datos de rotura de las piezas GTMS después de realizar ensayo de ciclo térmico. Resultados en muestras M06, M07, M08 y M09.....	306
Tabla 7.5.5. Datos de rotura de las piezas GTMS sin pasador. Resultados en muestras M01, M02, M03, M04 y M05	307
Tabla 7.5.6. Datos de rotura de las piezas GTMS sin pasador. Resultados en muestras M06, M08 y M09 .	308

Lista de abreviaturas y símbolos

GTMS: Glass to Metal Seal

Kovar®: Aleación FeNi29Co17

Alloy52: Aleación 51% níquel – 49% hierro

11SMnPb30: acero de bajo carbono – acero de fácil mecanización

AISI 316: acero inoxidable

AISI 304: acero inoxidable

Ti6Al4V: aleación de titanio grado 5

SO5: vidrio sodalime / vidrio sodocálcico

BO2: vidrio de borosilicato

MLT16: vidrio de Mansol Preforms para sellar con aluminio

MLT19: vidrio de Mansol Preforms para sellar con titanio

MLT20: vidrio de Mansol Preforms para sellar con titanio

Elan 91: vidrio de Elan Technologies para sellar con titanio

EG9410: vidrio de ElectroGlass Products para sellar con titanio

IN3: vidrio de ElectroGlass Products para sellar con titanio

EG2828: vidrio de ElectroGlass Products de baja temperatura

EG4000: vidrio de ElectroGlass Products de baja temperatura

EG2758: vidrio de ElectroGlass Products de baja temperatura

α / CTE: Coeficiente de expansión térmica

η : símbolo de viscosidad

ρ : símbolo de densidad

ρ_{H_2O} : símbolo de densidad del agua

θ : símbolo de ángulo

λ : símbolo de longitud de onda

τ : símbolo para representar el tiempo de mantenimiento del sellado vidrio – metal

ΔT / dT : símbolo incremento de temperatura

l: símbolo longitud

ΔL / dl: símbolo alargamiento

T: símbolo de temperatura

A_{VFT} , B_{VFT} , T_0 : símbolos de las constantes obtenidas en el modelo de Vogel – Fulcher – Tamman

bar: unidad de presión, bares

MPa: unidad de presión, MegaPascales

GPa: unidad de presión, GigaPascales

N: unidad de fuerza, Newton

kN: unidad de fuerza, kiloNewton

°C: unidad de temperatura, grados Celsius

mm: unidad de longitud, milímetros

μm : unidad de longitud, micrómetros

mm^2 : unidad de superficie, milímetro cuadrado

cm^3 : unidad de volumen, centímetro cúbico

s: unidad de tiempo, segundos

min: unidad de tiempo, minutos

g: unidad de masa, gramos

kg: unidad de masa, kilogramos

$\text{G}\Omega$: unidad de resistividad, GigaOhm

$\text{M}\Omega$: unidad de resistividad, MegaOhm

V: unidad de tensión, voltaje

kV: unidad de tensión, kilovoltaje

W: unidad de potencia, watt

P: unidad de viscosidad, Poise

°: unidad de ángulos, grados

$^{\circ}\text{C}^{-1}$: unidad de CTE

$^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$: unidad de velocidad de calentamiento

$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$: unidad de velocidad de avance

$\text{bar}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$: unidad de hermeticidad

$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$: unidad de densidad

$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$: unidad de densidad

rpm: unidad de velocidad, revoluciones por minuto

$\text{N}\cdot\text{mm}^{-3}$: unidad de constante de rigidez

N_2 : nitrógeno

H_2 : hidrógeno

O_2 : oxígeno

Ar: argón

H_2O : agua

C_nH_m : hidrocarburos

CO_2 : dióxido de carbono

Fe: hierro

Ni: níquel

Co: cobalto

Mo: molibdeno

C: carbono

Mn: manganeso

P: fósforo

S: azufre

Si: silicio

Pb: plomo

Cr: cromo

Ti: titanio

Al: aluminio

Mn: manganeso

V: vanadio

O: oxígeno

Zn: zinc

SiO₂: sílice – óxido de silicio

B₂O₃: anhídrido bórico

P₂O₅: anhídrido fosfórico

Na₂O: óxido de sodio

K₂O: óxido de potasio

Al₂O₃: óxido de aluminio (alúmina)

CaO: óxido de calcio

MgO: óxido de magnesio

BaO: óxido de bario

ZnO: óxido de zinc

Li₂O: óxido de litio

BeO: óxido de berilio

SrO: óxido de estroncio

CeO₂: óxido de cesio

PbO: óxido de plomo

Cr₂O₃: óxido de cromo (III)

Fe₂O₃: óxido de hierro (III)

CoO: óxido de cobalto

Li₂B₄O₇: sal de boro

MnO: óxido de manganeso

P.C.: pérdida por calcinación

EtOH: etanol

D(v;0,1): cantidad por debajo de un 10% del total

D(v;0,5): cantidad por debajo de un 50% del total

D(v;0,9): cantidad por debajo de un 90% del total

MIM: moldeo por inyección de metal

MEAM: fabricación aditiva por extrusión de metal

ATD: anàlisi tèrmico diferencial

TG: termogravimetria

FRX: espectroscopia de fluorescencia de rayos X

ICP-OES: espectroscopia de emision por plasma de acoplamiento inductivo

DRX: difraccion de rayos X

VFT: Vogel-Fulcher-Tamman

MEB: microscopia electronica de barrido

EDS: analisis por espectrometria de dispersion de energia de rayos X

ISA: acero inoxidable 316 + SO5 + Alloy 52

IBM: acero inoxidable 316 + BO2 + molibdeno

IBA: acero inoxidable 316 + BO2 + Alloy 52

FBK: acero de bajo carbono + BO2 + Kovar®

KBK: Kovar® + BO2 + Kovar®

FSA: acero de bajo carbono + SO5 + Alloy 52

T_{FS} : temperatura inicio de sinterizacion

T_{MS} : temperatura maxima de sinterizacion

T_S : temperatura de deformacion

T_H : temperatura de esfera

T_{HB} : temperatura de media bola

T_F : temperatura de fluencia

T_g : temperatura de transicion vitrea

T_m : temperatura de fusion

T_x : temperatura de inicio de cristalización

T_c : temperatura de cristalización

K_{nn} : coeficiente de rigidez en la direccion normal

K_{nn} : coeficiente de rigidez en la direccion cortante 1

K_{nn} : coeficiente de rigidez en la direccion cortante 2

t_n : tension normal

t_s : tensión cortante 1

t_t : tensión cortante 2

δ_n : separación generada en la dirección normal

δ_s : separación generada en la dirección cortante 1

δ_t : separación generada en la dirección cortante 2

ID: diámetro interno de la base metálica / diámetro vidrio

OD: diámetro externo de la base metálica

h: altura

Glosario

Glass to Metal Seal Technology (GTMS)

Coeficiente de expansión térmica (CTE)

Borosilicato (BO2)

Soda-lime (SO5) [vidrio sodocálcico]

Kovar® – BO2 – Kovar® (KBK)

Acero de bajo carbono– BO2 – Kovar® (FBK)

Acero de bajo carbono – SO5 – Alloy52 (FSA)

Acero inoxidable 316 – BO2 – Alloy52 (IBA)

Acero inoxidable 316 – BO2 – Molibdeno (IBM)

Acero inoxidable 316 –SO5 – Alloy52 (ISA)

Metal Injection Molding (MIM)

Material Extrusion Additive Manufacturing (MEAM)

M01: muestra de diámetro de vidrio 6 mm y altura de pieza 2 mm

M02: muestra de diámetro de vidrio 6 mm y altura de pieza 4 mm

M03: muestra de diámetro de vidrio 6 mm y altura de pieza 8 mm

M04: muestra de diámetro de vidrio 10 mm y altura de pieza 2 mm

M05: muestra de diámetro de vidrio 10 mm y altura de pieza 4 mm

M06: muestra de diámetro de vidrio 10 mm y altura de pieza 8 mm

M07: muestra de diámetro de vidrio 16 mm y altura de pieza 2 mm

M08: muestra de diámetro de vidrio 16 mm y altura de pieza 4 mm

M09: muestra de diámetro de vidrio 16 mm y altura de pieza 8 mm



CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN

Los componentes GTMS¹ son productos herméticos compuestos a partir de tres componentes: una base metálica, unos pasadores también metálicos y una preforma de vidrio que se introduce entre los dos componentes anteriores. Estos productos deben garantizar una serie de propiedades tales como la hermeticidad, la fuerza dieléctrica y la resistencia a la corrosión de la pieza.

Cada producto es único y diseñado según las especificaciones demandadas por el cliente, pudiéndose encontrar conectores, pasantes y multipasantes, sensores y microsensores, bases de relés, etc... Además, estos componentes se utilizan en un gran número de sectores, como por ejemplo: aeronáutica, automóvil, espacial, telecomunicaciones, industria nuclear o médico, entre otros.

Por un lado, las preformas de vidrio se obtienen a partir de la combinación de diferentes óxidos, donde las proporciones adecuadas de sus componentes permiten conseguir un sellado óptimo, utilizando distintos vidrios según los componentes metálicos que formen el resto de la pieza.

Por otro lado, la base metálica se obtiene mediante un proceso de mecanizado. Este proceso presenta ciertos inconvenientes ya que genera una gran pérdida de material en forma de viruta que conlleva que, para reducir el coste, la forma de partida deba ser similar a la forma final. No todos los metales son fácilmente mecanizables así, por ejemplo, los aceros se consideran materiales mecanizables cuando tienen bajo contenido en carbono o están aleados al plomo y resulturados. Para poder compensar este inconveniente se han propuesto técnicas alternativas de fabricación como el moldeo por inyección de partículas metálicas, que no genera tanta pérdida de material, conllevando una reducción de dicho coste frente a la mecanización.

¹ Glass to Metal Seal

1.1. Antecedentes

La tecnología de unión vidrio-metal (GTMS) surgió en los años 1950 con las investigaciones emprendidas por Owens Illinois y Corning Glass Work con la finalidad de preparar vidrios con buenas propiedades de fluencia a altas temperaturas.

Desde su fundación en los años 80, VAC-TRON S.A. ha trabajado con esta tecnología para la fabricación de componentes herméticos, produciendo series pequeñas y medianas adaptadas a las exigencias del cliente. Algunos ejemplos fabricados se pueden ver en la figura 1.1.1.



Figura 1.1.1. Componentes fabricados según sellado vidrio – metal

La tecnología GTMS está basada en la unión vidrio – metal, técnica que consiste en calentar el vidrio hasta un estado de fusión, permitiendo que se una a los materiales metálicos. Mediante esta unión, la pieza se sella herméticamente, no permitiendo el paso de ningún fluido, ya sea líquido o gas. Este proceso presenta un gran número de ventajas como propiedades mecánicas resistentes, buen aislamiento eléctrico y una alta resistencia a la corrosión.

Los conectores resultantes son adecuados para aplicaciones en ambientes extremos, y por eso, deben presentar las siguientes propiedades, algunas de ellas marcadas en la normativa MIL-STD-883 [MIL-STD-883], mientras que otras son requeridas por el cliente:

- Rango de temperatura de trabajo entre -65 °C a 250 °C
- Alta carga de presión hasta 2000 bar
- Alta resistencia a la corrosión
- Protección contra la humedad
- Conectores sellados a vacío ($<10^{-8}$ bar·cm³·s⁻¹)
- Alta resistividad eléctrica al aislamiento (>10 GΩ)
- Alta rigidez dieléctrica 1500 V·mm⁻¹ de pared de vidrio

1.2. Tecnologías de unión vidrio metal (GTMS)

Los componentes fabricados mediante la tecnología GTMS, generalmente se componen de tres partes: un cuerpo metálico en la parte externa unido a un vidrio por el cual pasan uno o varios pasadores en su interior, también metálicos. En la figura 1.2.1 se observa el corte transversal de una pieza ejemplo, permitiendo ver la unión de los tres componentes.

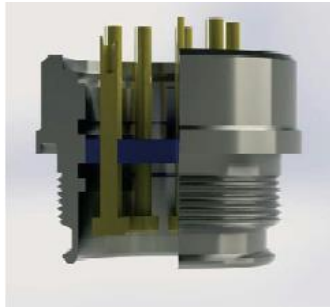


Figura 1.2.1. Piezas de un componente GTMS típico

Existen principalmente dos tipos de unión: la unión a compresión y la unión acorde (“*matched seal*”). En el primer caso, la unión se genera cuando el vidrio y el metal presentan coeficientes de expansión térmica (CTE) muy diferentes [ELAN17, DON09, JAC07]. En esta técnica, durante la solidificación del vidrio, la base metálica se contrae aplicando un esfuerzo compresivo radial en él. Como resultado, en esta unión se producen componentes con una alta resistencia mecánica, adecuados para aplicaciones de gran tensión y que puedan soportar altas presiones durante su uso. Dentro de este tipo de compresión se distinguen dos casos: la unión a compresión acorde, donde la base tiene un CTE mayor, pero vidrio y pasadores tienen un valor de CTE parecido. En cambio, en la unión a compresión reforzada, la base presenta el CTE mayor, mientras que los pasadores presentan el menor valor, estando el CTE del vidrio en un valor intermedio. Este último caso se trata de vidrios cerámicos, que actualmente no se trabajan en la empresa y no se desarrollan en este trabajo.

Por otro lado, la unión acorde se utiliza cuando la base metálica y el vidrio tienen un CTE similar a la temperatura de trabajo requerida. Este tipo de unión se caracteriza por estar libre de tensiones entre el vidrio y el metal, gracias a la formación de enlaces químicos entre el óxido creado en la superficie del cuerpo metálico y el vidrio. Un ejemplo de este tipo de unión son aleaciones de níquel para la parte metálica, especialmente FeNi29Co17 (Kovar®), con vidrios de borosilicato, como el vidrio 8250. En la figura 1.2.2 se observa como el CTE de estos dos materiales son similares en todo el rango de temperaturas.

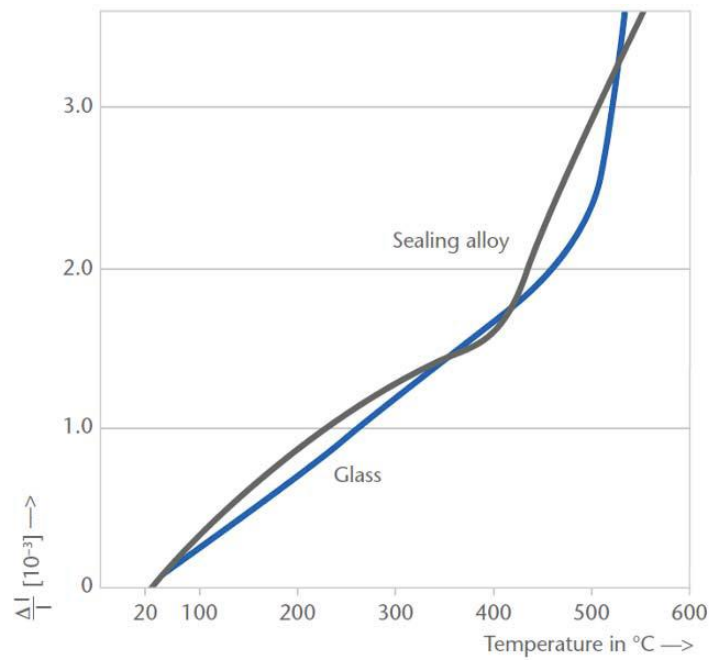


Figura 1.2.2. Coeficiente de expansión térmica para una aleación FeNiCo2917 y un vidrio 8250 [SCH14]

A continuación, en la figura 1.2.3 se muestra un esquema de los diferentes tipos de unión explicados con las diferencias en sus CTE.

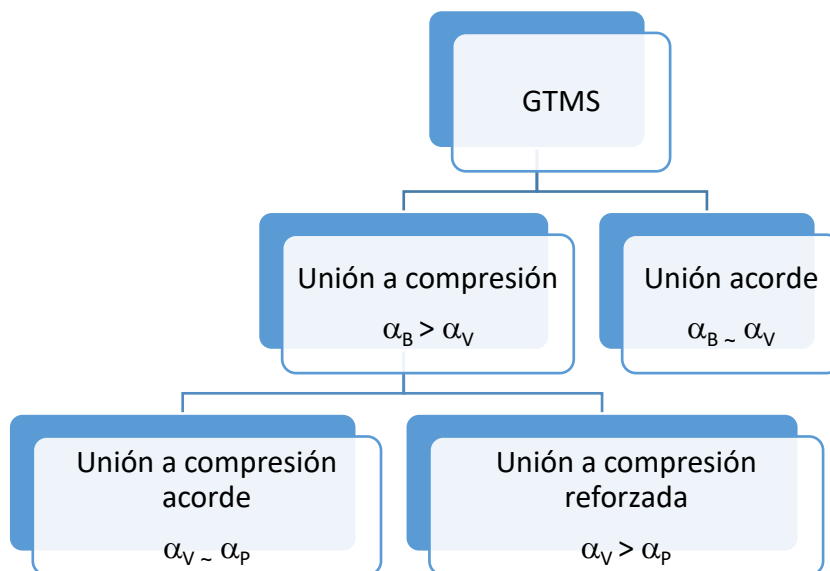


Figura 1.2.3. Clasificación de las uniones GTMS basada en el coeficiente de expansión térmica de los componentes, donde V corresponde al vidrio, B al cuerpo externo metálico y P a los pasadores metálicos [TAN07].

Para fabricar piezas mediante la tecnología GTMS es necesario un montaje como el representado en la figura 1.2.4. Los tres componentes se colocan en un útil de grafito que permite mantener su posición. Para que el conjunto selle adecuadamente, se calienta el conjunto en un horno con una atmósfera reductora controlada de nitrógeno/hidrógeno (N_2/H_2), aproximadamente a una temperatura de 1000 °C [ARN62]. El tiempo del proceso, desde que la pieza se introduce en el horno hasta la salida, es aproximadamente una hora y media. La temperatura de trabajo se escoge según el tipo de vidrio y metales seleccionados, generando la fusión del vidrio y permitiendo que fluya suavemente llenando el espacio entre la base metálica y los pasadores. Posteriormente a este calentamiento, las piezas pasan por una fase de enfriamiento.



Figura 1.2.4. Esquema de montaje de las piezas

Generalmente, para realizar la producción de piezas GTMS se utilizan hornos en continuo, tal como se muestra en la figura 1.2.5. Este proceso cuenta previamente con una etapa de precalentamiento para llegar a la temperatura de fusión del vidrio y generarse la soldadura vidrio – metal. En estas etapas, tanto en el precalentamiento como en el calentamiento, es necesario utilizar una atmósfera inerte y/o reductora para que no se oxiden los metales. Para ello, se inyecta N_2 y una mezcla de N_2/H_2 , eliminando la presencia de oxígeno [ARN62]. En la última etapa, las piezas pasan por una etapa de enfriamiento antes de su salida del horno.

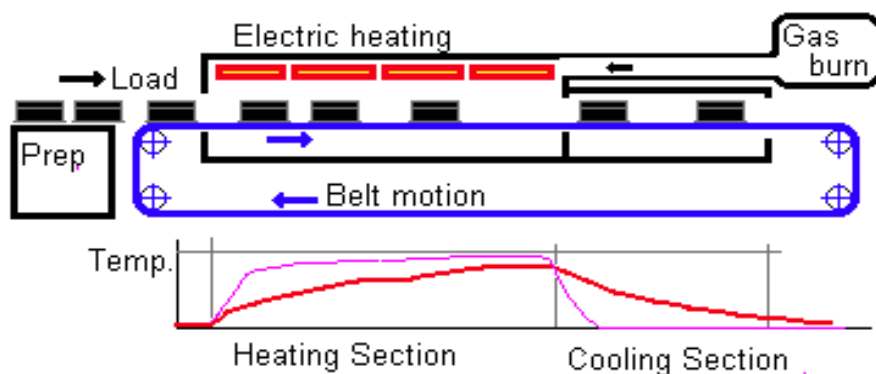


Figura 1.2.5. Esquema del perfil de temperaturas del horno continuo [MCC14]

Existen otras opciones diferentes a los hornos continuos, como hornos discontinuos u hornos de vacío, para poder introducir otras atmósferas o rampas de temperaturas distintas. Este tipo de hornos también se suelen utilizar para piezas de mayor tamaño, donde los hornos continuos no están preparados para su entrada.

Los hornos discontinuos presentan el inconveniente de una producción más limitada al alargar los tiempos de fabricación. En cambio, en el caso de trabajar con metales más sensibles a la oxidación se utilizan atmósferas distintas al N_2/H_2 , siendo necesario el uso de este tipo de hornos para poder tener atmósferas lo más inertes posibles para los metales utilizados. Un ejemplo sería el caso del titanio donde es necesaria una atmósfera de argón para poder realizar el sellado sin que se produzca la oxidación de éste [LIN09].

Los procesos de fabricación de productos GTMS requieren un adecuado perfil térmico (curva de temperatura – tiempo), así como la presencia de una atmósfera determinada, de manera que se garantice que las piezas resultantes cumplan una serie de requisitos. Entre estos requisitos destacan 4 aspectos básicos que se deben cumplir [HULL34]:

- El vidrio debe mojar y adherirse bien al metal.
- El CTE del vidrio debe ser lo más parecido posible al del metal en cuestión, en un amplio rango de temperaturas, como se observa por ejemplo en la figura 1.2.2.
- El metal no debe presentar transformaciones de fase en el rango de temperaturas del proceso del sellado, ni a la temperatura de servicio en la cual trabajará, evitando que pueda influir en la unión con el vidrio.
- Durante el sellado, el vidrio no debe llegar a hervir ni el metal a desgasificar.

Los próximos apartados explican los metales y vidrios más utilizados en la fabricación de piezas GTMS. Así mismo, se detallan sus propiedades y características.

1.3. Materiales utilizados

Tal y como ya se ha descrito, las piezas resultantes del proceso GTMS se forman a través de tres componentes que al unirse mediante esta tecnología presentan una buena hermeticidad, con valores de 10^{-8} bar·cm³·s⁻¹.

A continuación, se detallan los materiales más utilizados según las tres partes que componen el producto final:

- *Vidrio*: borosilicato, alcalino y alcalinotérreos de silicato
- *Base*: acero de bajo carbono, Kovar®, acero inoxidable (AISI 304, AISI 316), ...
- *Pasador*: aleaciones hierro-níquel, como el Alloy 52², Kovar®, acero inoxidable (AISI 304, AISI 316), molibdeno, ...

Los materiales escogidos dan lugar a diferentes tipos de unión, tal como se explica anteriormente en la figura 1.2.3. A continuación, se muestran las combinaciones de vidrios y metales más utilizados.

Tabla 1.3.1. Combinación de metales más frecuentes en el sellado a compresión

PASADOR → BASE ↓	Fe 49% - Ni 51% (Alloy 52)	Molibdeno	Acero Inoxidable
Acero de bajo carbono	x		x
Acero inoxidable	x	x	x
Fe 49% - Ni 51% (Alloy 52)	x		

Tabla 1.3.2. Combinación de metales más utilizados en el sellado acorde

PASADOR → BASE ↓	Kovar ®	Molibdeno
Kovar®	x	
Alloy 52	x	
Acero inoxidable		x

² Alloy 52: aleación 49% hierro – 51% níquel

1.3.1. Metales

Aceros de fácil mecanización

Los aceros de fácil mecanización son aceros con menos de un 0,14% de carbono y que se caracterizan por dos puntos principales. Por un lado, contienen un elevado porcentaje de azufre para obtener una mejora en la maquinabilidad y lograr un buen acabado superficial. El alto contenido de azufre permite que la viruta que se forma se fragmente más fácilmente. Por otro lado, los aceros de fácil mecanización han de contener un porcentaje de plomo de alrededor del 0,20%. Las partículas de plomo, al ser más finas, se dispersan por todo el material ayudando a un mejor desprendimiento de la viruta. Dentro de estos aceros, se encuentra el 11SMnPb30, también llamado F-2112. Este acero es el más utilizado actualmente en las uniones a compresión en la empresa. A continuación, se muestra la composición y propiedades que lo caracterizan.

Tabla 1.3.3. Composiciones (% en peso) del acero 11SMnPb30 [MAT09]

Fe	C	Si	Mn	P	Pb	S
Resto	0,069	0,014	1,245	0,047	0,273	0,292

Tabla 1.3.4. Propiedades del acero 11SMnPb30 [MAT09]

Coefficiente de Expansión Térmica	$11 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Temperatura de fusión	1.500 °C – 1.540 °C
Densidad	7,8 g·cm ⁻³
Módulo elástico	210 GPa

Acero inoxidable

El acero inoxidable es una aleación de acero con un mínimo de un 10,5 % de cromo, pudiendo contener otros metales como molibdeno y níquel. Este material presenta una elevada resistencia a la corrosión debido a la capa pasivadora que se forma en su superficie, constituida por óxido de cromo, evitando así la corrosión del hierro. Esta capa de óxido de cromo puede verse afectada por algunos ácidos, dando lugar a un ataque del hierro. La adición de molibdeno en pequeñas cantidades permite mejorar la resistencia a la corrosión por cloruros.

Los aceros inoxidables se clasifican en diferentes grupos según su composición, tal como se puede observar en la figura 1.3.1, donde también se marcan los aceros inoxidables más comunes.

- **Acero inoxidable ferrítico** que se compone de cromo y níquel, con una proporción de níquel inferior al 8%. Presentan una microestructura ferrítica y son aceros ferromagnéticos.

- **Acero inoxidable martensítico** compuesto por cromo y carbono. Debido a la composición de carbono entre un 0,1% y un 1%, se convierten en aceros templables, que después de un tratamiento de temple, presentan una microestructura martensítica. Además, contienen un máximo de un 1% de molibdeno y menos de un 2% de níquel. Son aceros ferromagnéticos.
- **Acero inoxidable austenítico**, en el que se incluyen las series AISI 200 y 300, presenta fase austenítica a temperatura ambiente en su microestructura y son aceros no magnéticos. Son aceros con un máximo de un 0,15% de carbono y un mínimo de un 16% de cromo.
- **Acero inoxidable Dúplex**, es un acero inoxidable bifásico (austenita y ferrita), debido a la adición de elementos como nitrógeno, níquel o manganeso que permiten la formación de ese equilibrio bifásico. Son aceros con un porcentaje de cromo entre el 20 % – 30 %, un 5 % – 8 % de níquel y un porcentaje de carbono menor al 0,03 %. Son materiales muy resistentes a la corrosión por picaduras y con un buen comportamiento bajo tensión.

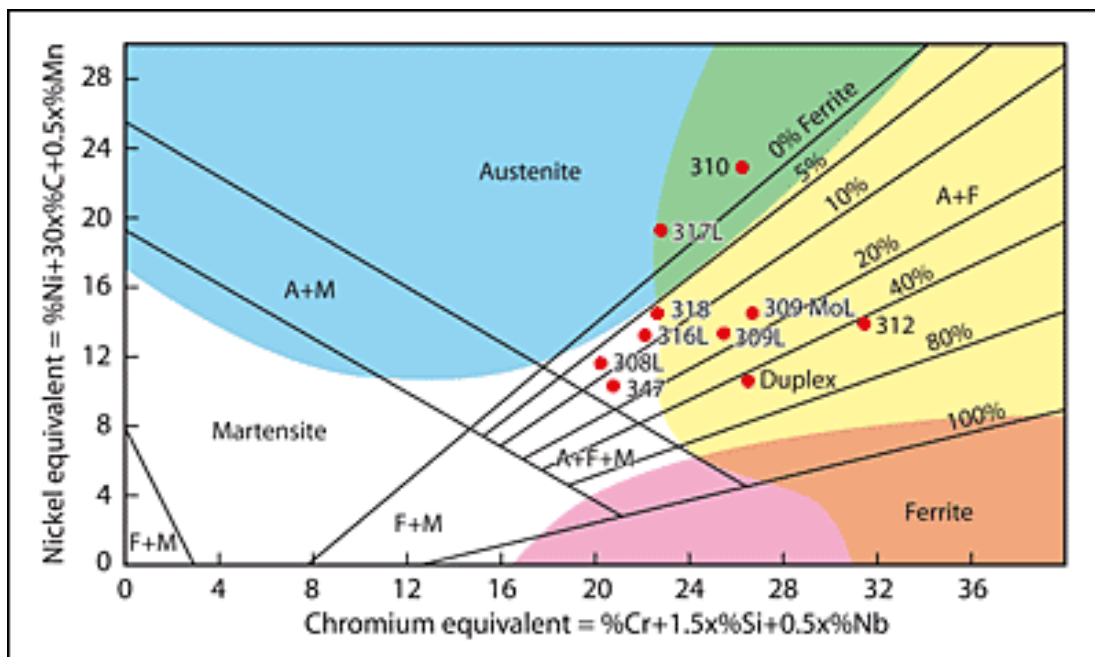


Figura 1.3.1. Diagrama de Schaeffler [FOR17]

Los aceros inoxidables utilizados para los componentes GTMS son principalmente aceros austeníticos de la serie AISI 300, sobre todo los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316. En las siguientes tablas se muestran las composiciones de ambos aceros y las propiedades características.

Tabla 1.3.5. Composiciones (% en peso) de los aceros AISI 304 y 316 [ASM17]

	Fe	Cr	Ni	C	Mn	Mo
AISI 304	Balance	17,5 - 20	8 – 10,5	0 – 0,08	0 - 2	-
AISI 316	Balance	16 – 28,5	10 – 14	0 – 0,08	0 - 2	2 - 3

Tabla 1.3.6. Propiedades de los aceros AISI 304 y 316 [ASM17]

	AISI 304	AISI 316
Coefficiente de Expansión Térmica	$17,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	$16 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
Temperatura de fusión	1400 °C – 1455 °C	1370 °C – 1400 °C
Densidad	8,0 g·cm ⁻³	8,0 g·cm ⁻³
Módulo elástico	193 GPa – 200 GPa	193 GPa

Kovar®

El Kovar®, también llamado aleación ASTM F 15, es una aleación ferrosa de níquel y cobalto con la fórmula FeNi29Co17, según las composiciones expresadas en la tabla 1.3.7 y con las propiedades recogidas en la tabla 1.3.8. Este metal está diseñado para ser compatible con vidrios de borosilicato creando una unión acorde. Este tipo de unión se genera debido a que tienen un CTE similar, aproximadamente $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Tabla 1.3.7. Composición (% en peso) del Kovar® [MAT09]

Fe	Ni	Co	C	Si	Mn
Balance	29	17	< 0,01	0,2	0,3

Tabla 1.3.8. Propiedades del Kovar® [MAT09]

Coefficiente de Expansión Térmica	$5,5 \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} - 6 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
Temperatura de fusión	1450 °C
Densidad	8,4 g·cm ⁻³
Módulo elástico	138 GPa

Molibdeno

El molibdeno es un metal de transición con elevado punto de ebullición y fusión (ver propiedades en tabla 1.3.9). Una de las características principales por el cual se utiliza molibdeno en GTMS es por su elevada dureza y resistencia a altas temperaturas, además de una elevada resistencia a la corrosión. Se trata de un metal con un CTE bajo e igual a $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Para mejorar las propiedades del molibdeno puro, se añaden pequeñas cantidades de otros elementos que permiten crear aleaciones con mejores prestaciones. Algunos ejemplos de estas aleaciones son: titanio – zirconio – molibdeno (TZM), molibdeno – hafnio – carbono (MHC), molibdeno – cobre (MCu) o aleaciones de molibdeno – tungsteno (MW).

Tabla 1.3.9. Propiedades del molibdeno [MAT09]

Coefficiente de Expansión Térmica	$4,8 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Temperatura de fusión	2620 °C
Densidad	10,2 g·cm ⁻³
Módulo elástico	330 GPa

Titanio

El titanio es un material muy utilizado debido a la buena relación entre su resistencia mecánica y su peso, su resistencia en ambientes corrosivos y su moderada estabilidad térmica a altas temperaturas. A temperatura ambiente y presión atmosférica, el titanio posee una estructura hexagonal compacta (HCP) llamada fase α , mientras que, a la misma presión, pero temperaturas elevadas la estructura que adquiere es cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y se llama fase β . La temperatura de transformación es de $882 \pm 2^\circ\text{C}$ en el titanio puro [STA16].

Debido a la elevada reactividad con el oxígeno, a temperatura ambiente el titanio tiene una fina capa de óxido de titanio en su superficie. Esto es importante ya que se debe tener presente que el vidrio se une a esta capa de óxido de titanio para hacer el sellado vidrio – metal.

El gran inconveniente del titanio se presenta a altas temperaturas, ya que muestra una rápida oxidación a temperaturas por encima de los 600°C, creciendo el espesor de esta capa de óxido ya formada. Además, el problema se agrava debido a que en algunas aleaciones de titanio se produce la formación de la fase β por encima de 500 °C, que causa un endurecimiento superficial del metal y fragiliza la aleación.

Debido a estos hechos, el titanio presenta tres factores importantes a considerar para poder realizar el sellado vidrio metal [DON11]. En primer lugar, al aumentar la temperatura aumenta el espesor de la capa de óxido

sobre la superficie del titanio, provocando una fragilización de su superficie. Este hecho conlleva una temperatura límite de servicio del titanio puro, en aire, de aproximadamente 590 °C. En segundo lugar, debido al cambio alotrópico que se produce a partir de 882°C, se requiere una temperatura de sellado para el titanio menor a la temperatura de cambio alotrópico en función del tipo de aleación de titanio utilizada. Por último, el titanio presenta una alta reactividad con el vidrio, lo que genera una serie de reacciones interfaciales que se deben evitar.

La aleación Ti6Al4V es una de las aleaciones de titanio más utilizadas, tanto biomédica como industrialmente [ARC16]. Se trata de una aleación de titanio – aluminio – vanadio con una microestructura α - β , con las proporciones indicadas en la tabla 1.3.10 y las propiedades listadas en la tabla 1.3.11. Se trata de una aleación que presenta una alta resistencia a la corrosión y un peso relativamente bajo, siendo una buena opción para aplicar en sectores industriales como el de la aeronáutica.

Tabla 1.3.10. Composición (% en peso) del Ti6Al4V según ASTM F1108 [ASM17]

Al	5,5 – 6,75	O	< 0,2
V	3,5 – 4,5	N	< 0,05
C	< 0,1	H	< 0,015
Fe	< 0,3	Ti	Balance

Tabla 1.3.11. Propiedades del titanio y la aleación de titanio Ti6Al4V [ASM17]

	Titanio	Ti6Al4V
Coefficiente de Expansión Térmica	$8,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$8,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Temperatura de fusión	1670 °C	1604 °C - 1660 °C
Densidad	$4,51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$4,43 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Módulo elástico	105 GPa	113,8 GPa

Aluminio

El aluminio es un metal ligero no ferromagnético que, como el titanio, presenta una alta resistencia a la corrosión ya que forma una capa protectora de óxido de aluminio en superficie. Además, este metal presenta una baja densidad y se mecaniza con gran facilidad.

Por otro lado, mediante la adición de diferentes elementos de aleación es posible mejorar sus propiedades mecánicas, aunque disminuyendo la resistencia a la corrosión respecto al aluminio puro. Entre los principales elementos con los que forma aleaciones están: magnesio, manganeso, cobre, zinc y silicio.

El aluminio presenta una limitación en cuanto a temperaturas de trabajo, ya que su temperatura de fusión es relativamente baja, de aproximadamente 660°C (aluminio puro). Este valor hace necesario encontrar vidrios adecuados a este tipo de metal que puedan realizar el sellado vidrio – metal por debajo de esa temperatura. Además, presenta un CTE elevado, de $23 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. En la tabla 1.3.12 se muestran las propiedades características de las aleaciones de la serie 2000 de aluminio.

Tabla 1.3.12. Propiedades de la serie 2014 aluminio [ASM17]

Coefficiente de Expansión Térmica	$23 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
Temperatura de fusión	507 - 638 °C
Densidad	2,8 g·cm ⁻³
Módulo elástico	72,4 GPa

1.3.2. Vidrio

El vidrio es un material cerámico amorfo que por su complejidad y su diferente naturaleza química es imposible definirlo según su composición. A lo largo del tiempo, se han establecido diferentes definiciones [FER85]. Entre algunas definiciones se encuentra la de Morey que indica que *“un vidrio es una sustancia inorgánica en una condición análoga a la de su estado líquido y continua con éste, que, como consecuencia de un cambio reversible en su viscosidad durante el enfriamiento, ha alcanzado un grado de viscosidad tan elevado como para poder considerarse rígida a efectos prácticos”* [MOR45]. Por otro lado, la definición adoptada por la norma A.S.T.M. considera que un vidrio *“es un producto inorgánico fundido que se ha enfriado hasta un estado rígido sin experimentar cristalización”* [FER85].

La principal característica del vidrio es la ausencia de una temperatura fija de fusión, presentando un intervalo de transición vítrea, transformándose de esta forma y de manera reversible de su forma fundida en estado líquido al estado rígido, sin la aparición de ninguna nueva fase en el sistema. Este proceso viene marcado por la denominada temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura en la cual se inicia el cambio de estado. Por debajo de esta temperatura el vidrio se encuentra en estado rígido, mientras que por encima se trata de un material en estado pastoso. Este proceso se puede observar en la figura 1.3.2, donde se aprecia la diferencia entre un cerámico cristalino, con una temperatura de fusión fija, y un vidrio amorfo, con un intervalo de transición vítrea, enfriado lenta y rápidamente [DON09].

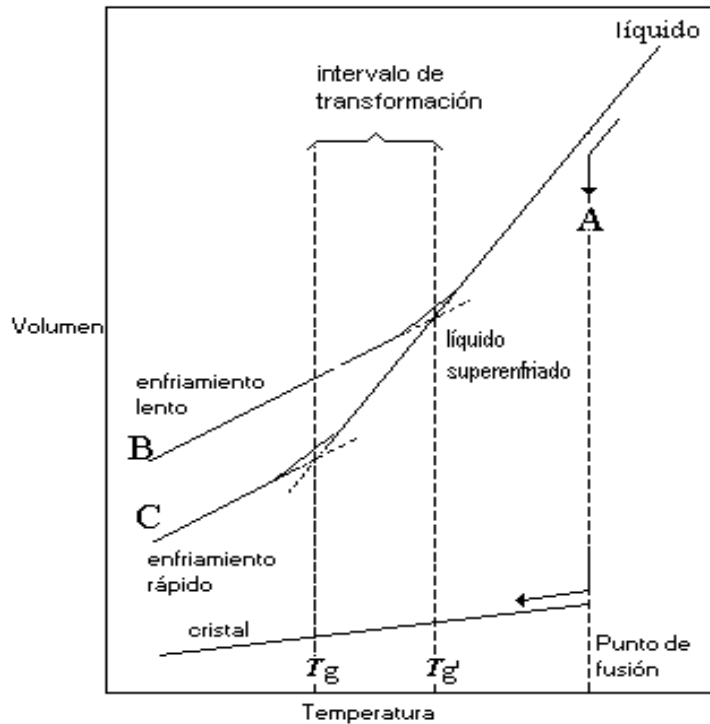


Figura 1.3.2. Diagrama de transformación del vidrio [DON09]

Los vidrios están formados por diferentes materias primas que se clasifican en los siguientes cuatro grupos [FER85]:

- **Vitrificantes:** corresponden a los óxidos que forman la red del vidrio. Dentro de este grupo se encuentran la sílice (SiO_2), el óxido bórico (B_2O_3) y el óxido fosfórico (P_2O_5).
- **Fundentes:** son óxidos que modifican la red del vidrio y rompen la estructura de los vitrificantes, disminuyendo de esta forma la temperatura de fusión del vidrio. Los óxidos más utilizados dentro de este grupo son los óxidos alcalinos y alcalinotérreos (óxidos de sodio, potasio, litio, calcio, magnesio y bario).
- **Estabilizantes:** son óxidos que según la proporción en que se encuentren pueden actuar tanto como vitrificantes o como fundentes, permitiendo que la estructura del vidrio se mantenga estable. Aunque los óxidos alcalinotérreos nombrados anteriormente pueden también ocupar el papel de estabilizantes según la composición, los óxidos que se llaman estabilizantes, son el óxido de plomo, óxido de zinc y la alúmina (óxido de aluminio).
- **Componentes secundarios:** son óxidos que no son esenciales para la formación del vidrio, sino que aportan propiedades como el color, la opacidad, etc.

A continuación, se explican las propiedades que caracterizan principalmente los vidrios, esto es, la viscosidad y el CTE.

Viscosidad

La viscosidad se define como la resistencia interna de un fluido a ser deformado por un esfuerzo de cizalladura [ROD16]. Además de la temperatura de transición vítrea, la viscosidad marca los diferentes puntos de temperatura característicos [VAR79, FER85]. Se pueden destacar como característicos los siguientes puntos, indicados también en la figura 1.3.3:

- **Punto de trabajo o punto de inmersión** (*working point*): consiste en la temperatura en la cual el vidrio es fácilmente deformable. Su viscosidad es de 10^4 Poise.
- **Punto de reblandecimiento o punto de Littleton** (*softening point*): se trata de la temperatura máxima a la cual se puede manipular el vidrio sin provocar alteraciones dimensionales. En este caso, su valor es de $10^{7,6}$ Poise.
- **Punto superior de recocido** (*annealing point*): corresponde al punto en el cual la difusión atómica es suficiente para poder eliminar las posibles tensiones residuales en aproximadamente 15 minutos. Este punto se consigue en 10^{13} Poise
- **Punto de deformación o punto inferior de recocido** (*strain point*): temperatura por debajo de la cual el vidrio se rompe sin deformación plástica. Se considera que a esta temperatura las tensiones se pueden eliminar en 16 horas. La viscosidad en este caso es de $10^{14,6}$ Poise. La temperatura de transición vítrea se encuentra por encima de este punto.

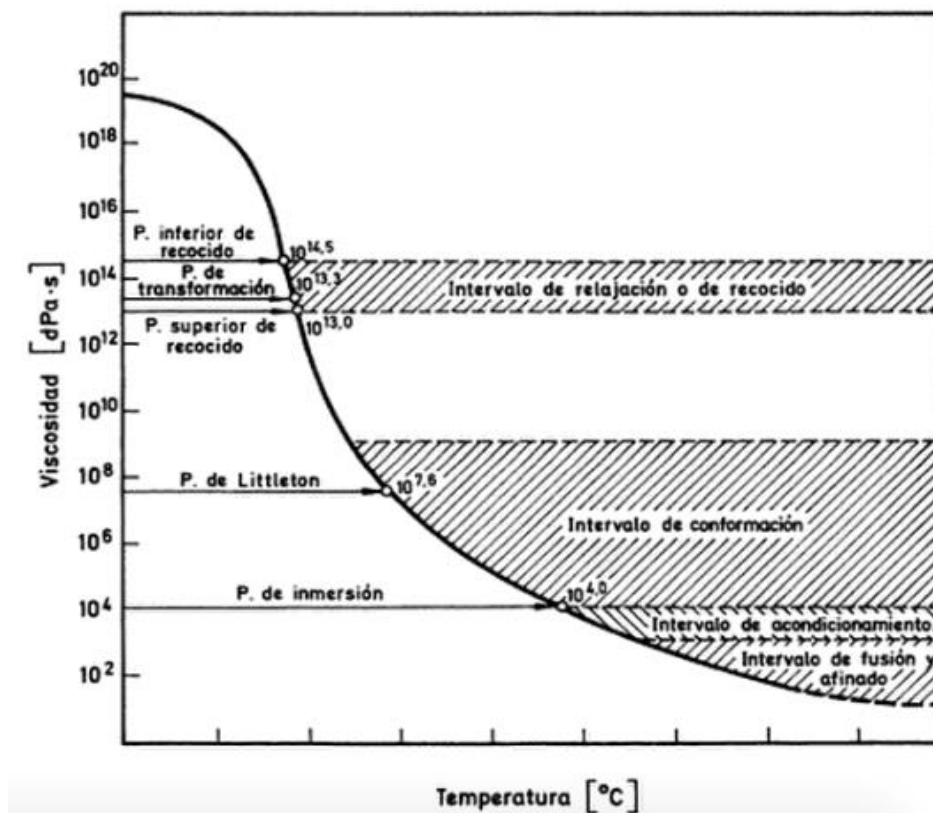


Figura 1.3.3. Curva característica de viscosidad-temperatura con indicación de los principales puntos fijos e intervalos de viscosidad [FER85]

Coefficiente de dilatación o Coeficiente de expansión térmica, α – CTE

El CTE es un factor característico que depende principalmente de la temperatura y que se asocia a la dilatación que sufren los materiales por acción del calor, como consecuencia del incremento de su energía interna y el aumento de las amplitudes de oscilación de los átomos. Este comportamiento depende fundamentalmente de la composición y de la historia térmica del vidrio [FER85].

Dado que el coeficiente de dilatación térmica, α , varía con la temperatura, T, su valor a una determinada temperatura, viene dado en función de la pendiente de la curva de dilatación térmica:

$$\alpha = \frac{1}{l} \cdot \frac{dl}{dT} \quad (1.3.1)$$

Su valor se mide en $^{\circ}\text{C}^{-1}$ y donde l es la longitud instantánea del material considerado

La incorporación de óxidos modificadores en el vidrio, dada su función, genera puntos de discontinuidad reticular y disminución de la cohesión. Este hecho se traduce en un aumento del CTE, que es mayor cuanto más elevada sea la proporción molar de iones modificadores. Por otro lado, la sustitución de SiO_2 por Al_2O_3 no ejerce influencia sobre la dilatación ya que, aunque aumenta la cohesión reticular, se compensa con la menor intensidad de campo del ion Al^{3+} respecto al Si^{4+} [FER85].

Para poder calcular la dilatación térmica de un vidrio se utilizan los factores dilatométricos molares, ya que se trata de una magnitud aditiva, tal como se observa en la ecuación 3.2.2. Además, en la tabla 1.3.13 se observan algunos valores de los factores dilatométricos molares según Appen [FER85].

$$\alpha = \frac{\sum a_i \alpha_i}{100} \cdot 10^{-7} \quad (3.2.2)$$

Siendo α_i el correspondiente factor dilatométrico y a_i el porcentaje de cada componente.

Tabla 1.3.13. Factores dilatométricos molares para vidrios de silicato [FER85]

Componente	$\alpha_{(20^{\circ}\text{C}-400^{\circ}\text{C})} / 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	Componente	$\alpha_{(20^{\circ}\text{C}-400^{\circ}\text{C})} / 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
SiO_2	5 a 38	ZnO	59
B_2O_3	0 a -50	PbO	130 a 190
Al_2O_3	-30	CuO	30
BeO	45	FeO	55
MgO	60	Li_2O	270
CaO	130	Na_2O	395
SrO	150	K_2O	465
BaO	200		

1.3.3. Vidrios para GTMS

Los vidrios utilizados en el sellado vidrio-metal no sólo tienen la función de realizar el sellado hermético en la pieza, sino también aportar otras funciones como aislamiento eléctrico, protección ambiental, protección mecánica... [PAS97]. Dentro de las diferentes clasificaciones posibles, con frecuencia, los vidrios GTMS se clasifican según el CTE. Aquellos vidrios en que el CTE es menor a $5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ se consideran vidrios duros, mientras que se denominan vidrios blandos cuando el CTE es superior a $8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. En relación a esta propiedad, la temperatura de reblandecimiento es inversamente proporcional, de manera que cuando los vidrios presentan un elevado CTE, la temperatura de reblandecimiento es baja. Normalmente, los vidrios para sellado GTMS corresponden a vidrios con coeficientes de expansión altos.

Es necesario que el vidrio presente una viscosidad suficientemente baja para que el sello que se forme sea hermético, permitiendo al vidrio fluir y mojar los metales por debajo de la temperatura crítica del sistema. Además, los vidrios deben presentar una buena resistencia eléctrica que le permita actuar de aislante eléctrico entre los dos conductores metálicos, base y pasadores. Por otro lado, tanto en el sellado como en su vida útil, es imprescindible que los vidrios no generen gases que dañen al sistema, como podría ser la emisión de trazas de vapor.

Los vidrios, tal como se explica en el apartado 1.3.2, están formados por diferentes óxidos metálicos que son los responsables de aportar las propiedades, como por ejemplo el color final del vidrio. En la figura 1.3.4 se observan preformas utilizadas de distintos colores, mientras que en la figura 1.3.5 se muestran diferentes colores del vidrio según el óxido metálico que contenga. Normalmente, los diferentes colores permiten diferenciar productos similares o identificar qué tipo de conexión corresponde a cada uno de los pasadores.



Figura 1.3.4. Preformas de vidrio.



Figura 1.3.5. Color del vidrio en función del óxido metálico. [COM15]

En VAC-TRON se utilizan principalmente dos grandes grupos de vidrios:

1. **Borosilicatos**, con nomenclatura **BO2³**, incluidos dentro de los vidrios duros, se utilizan para componentes que tengan la base y el pin de Kovar®, generando una unión acorde. Estos vidrios contienen óxido de silicio (SiO₂) en una proporción en peso mayor al 60%, mientras que un 12 % – 13% corresponde a óxido de boro (B₂O₃).
2. **Sodalime**, con nomenclatura **SO5⁴**, son vidrios blandos utilizados para el resto de materiales metálicos, tratándose de vidrios sodocálcicos. Estos vidrios están compuestos normalmente por óxidos de sodio y potasio (Na₂O, K₂O); óxidos de bario, calcio y magnesio (BaO, CaO, MgO); alúmina y óxido de boro (Al₂O₃, B₂O₃) y el resto óxido de silicio (SiO₂).

A continuación, en las tablas 1.3.14, 1.3.15 y 1.3.16 se muestran las propiedades y composiciones de los vidrios utilizados en VAC-TRON.

Tabla 1.3.14. Rango de composiciones del vidrio BO2 [MAN15]

Na₂O	3 % – 4 %	ZnO	< 3 %
K₂O	3 % – 4 %	Al₂O₃	5 % – 7 %
CaO	< 1 %	B₂O₃	12 % - 15 %
BaO	2 % – 4 %	SiO₂	60 % - 65 %

³ BO2: vidrio de borosilicato

⁴ SO5: vidrio sodalime

Tabla 1.3.15. Rango de composiciones del vidrio SO5 según ficha de anexo figura 7.4.6.

Na₂O	5 % – 8 %	ZnO	< 3 %
K₂O	4 % – 7 %	Al₂O₃	4 % – 6 %
CaO	< 4 %	B₂O₃	5 % – 8 %
BaO	11% – 15 %	SiO₂	58 % – 62 %

Tabla 1.3.16. Propiedades de los vidrios BO2 y SO5 [MAN15]

		BO2	SO5
Gravedad específica⁵ (20 °C)		2,35	2,63 – 2,70
Coefficiente de Expansión Térmica (°C⁻¹) (30 °C – 300 °C)		5,1·10 ⁻⁶	9 10 ⁻⁶ – 9,4·10 ⁻⁶
Softening point	10^{7,6} Poise	740 °C	673 °C – 699 °C
Annealing point	10¹³ Poise	530 °C	505 °C – 525 °C

Cuando se habla de otros metales para realizar sellado vidrio-metal, el aluminio tal como se explicó anteriormente, presenta una temperatura de fusión menor a los aceros y otras aleaciones utilizadas y, por tanto, los vidrios a utilizar deben presentar temperaturas de sellado menores a 600°C.

Entre estos vidrios se encuentran vidrios con la presencia de plomo en su composición, vidrios de fosfato o vidrio con la presencia de bismuto. Estos vidrios cumplen el requerimiento ya que presentan menores temperaturas de reblandecimiento.

Dentro de los vidrios de fosfatos, existen diferentes referencias, ya sean vidrios de fosfato con la adición de óxidos alcalinos y alcalinotérreos como Na₂O y CaO o bien, Na₂O y BaO [WIL80]. En los años 90, se descubrió el uso de vidrios fosfatados junto a óxido de zinc y de estaño. Se añade siempre el uso de óxidos alcalinos (sodio, litio y/o potasio), como la adición de alúmina, sílice y boratos [BEA91, AIT92]. En estudios más recientes, se habla de fosfatos mezclados con óxidos de sodio y cobre, ya que el óxido de cobre ayuda a disminuir la temperatura de sellado [CHA03], o bien fosfatos con óxidos de zinc, pero en este caso con la adición de óxido de antimonio [ZHA08].

Por otro lado, aunque el titanio sí presenta una temperatura de fusión superior a los aceros, existe una temperatura crítica, la temperatura de transición de fase α - β . Es necesario encontrar un vidrio que permita

⁵ Gravedad específica corresponde a la relación de la densidad de la sustancia respecto la densidad del agua, siendo una variable adimensional

realizar el sellado a temperaturas menores a la temperatura de cambio de fase y tenga un CTE similar al titanio. Tal como explica Donald [DON11], se han investigado gran variedad de vidrios para realizar el sellado con titanio.

Primeramente, se ha descubierto que los vidrios de silicatos generan reacciones en la interfase que disminuyen la calidad del sellado final. Varios experimentos confirman que la adición de algunos óxidos como Li_2O , BeO , CaO , SrO , BaO y CeO_2 permiten limitar la corrosión obtenida [BRO97]. Por otro lado, los vidrios de boroaluminato permiten conseguir un mejor sellado hermético, entre los cuales se encuentran el vidrio CABAL (con óxido de calcio), vidrio BABAL (con óxido de bario) y SRBAL (con óxido de estroncio) [STA16].

1.3.4. Técnicas de Obtención de Vidrios en piezas GTMS

Existen diversas técnicas de obtención de vidrio para realizar el sellado vidrio – metal [PAS97]. Estos procedimientos parten de vidrio fundido, vidrio en polvo o una preforma de vidrio. Las piezas fabricadas en VAC-TRON S.A. parten de una preforma de vidrio que se fabrica a partir del prensado de polvo de vidrio. Una vez prensado se introduce en el horno con el resto de los componentes, tal como se ha explicado en el apartado 1.2. Industrialmente, para la obtención de polvo de vidrio, se utiliza el método Spray Drying [MAN18, ELAN18].

El proceso de Spray Drying permite obtener polvo de vidrio seco por pulverización y listo para la fabricación de preformas. Este polvo se obtiene mediante el secado rápido de la solución con una corriente de aire caliente que se distribuye a través de un atomizador. De esta forma, el sólido mezclado con la solución líquida se separa de manera rápida, recogiendo el sólido en un ciclón, mientras el líquido se vaporiza. Este método permite obtener el tamaño de partícula deseado y con una amplia distribución de tamaño de partículas [MAN18, ELAN18].

Una vez fabricada la pieza mediante GTMS es necesario realizar una inspección visual del aspecto del vidrio a bajos aumentos (entre 1 y 10), para verificar la ausencia de grietas, agujeros, burbujas, desbordes del vidrio y asegurar que no haya vidrio recubriendo el componente metálico, ni viceversa, es decir, restos de metal en el vidrio. Para ello, generalmente se sigue la normativa militar MIL-STD-883, *Test Method Standard Microcircuits. Department of Defense* [MIL-STD-883].

1.4. Protección exterior de los componentes GTMS

Una vez obtenidas las piezas mediante la tecnología GTMS, en muchas ocasiones se realiza un último paso que consiste en la protección de las mismas frente a los agentes externos. Para ello, se realiza un recubrimiento mediante tratamientos químicos o electrolíticos.

Los requerimientos demandados pueden ser, o bien la mejora de propiedades funcionales, como la resistencia a la corrosión, al desgaste, el aumento de dureza, o la modificación de la soldabilidad; o bien únicamente decorativas en cuanto a color y brillo. Los principales recubrimientos utilizados en VAC-TRON S.A. son de níquel (químico o electrolítico), oro (puro o con cobalto) y estaño. Los recubrimientos de níquel aportan una buena resistencia a la corrosión y son utilizados como capa base para los recubrimientos de oro, evitando la interdifusión entre el metal base y el oro. Por otro lado, el estaño garantiza un aumento de las horas de resistencia frente a la corrosión de los aceros.

Existen dos técnicas de obtención de los recubrimientos metálicos. Por un lado, los recubrimientos electrolíticos se producen por la reducción de los iones metálicos presentes en una disolución electrolítica mediante el paso de corriente eléctrica, mientras que los recubrimientos químicos, la reducción de los iones se produce a partir de una reacción química con un compuesto reductor. Estos últimos presentan la ventaja de aportar una capa de espesor más homogénea, dado que en los recubrimientos electrolíticos la corriente eléctrica tiende a concentrarse en las partes más angulosas de la pieza. La figura 1.4.1 muestra la diferencia en el resultado presentado entre los dos procesos, siendo una capa más homogénea en el caso de metales recubiertos con níquel químico.

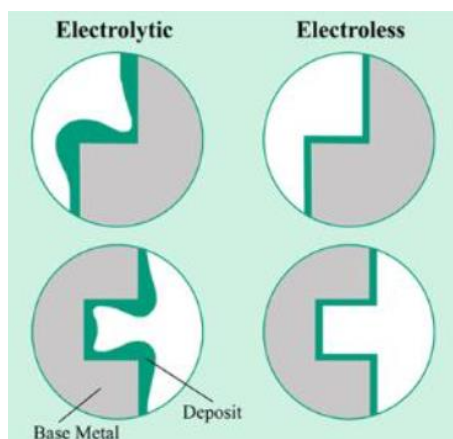


Figura 1.4.1. Diferencia en el recubrimiento de níquel químico y electrolítico [CLA85]

En algunas ocasiones, se realiza un recubrimiento selectivo ya que los pasadores se deben tratar mediante un recubrimiento diferente al cuerpo exterior metálico para asegurar, por ejemplo, una buena soldabilidad y/o resistencia al desgaste. Este proceso se realiza en dos etapas: primero se recubre el cuerpo y posteriormente los pasadores. Este tipo de procesos suelen ser electrolíticos.

Además del tipo de recubrimiento realizado, se pueden realizar los procesos por tres métodos distintos: mediante bombo, bastidor o vibración, tal como se muestra en la figura 1.4.2. La opción de un bastidor es necesaria cuando se quiere realizar un recubrimiento selectivo, o bien, cuando los materiales que componen la pieza no permiten el recubrimiento mediante bombo debido a que se trata de piezas más delicadas.



Figura 1.4.2. Métodos de recubrimiento galvanotécnicos metálicos utilizados: bombo, bastidor y vibrador, respectivamente de izquierda a derecha

1.5. Procesos de fabricación de la materia prima

A continuación, se detallan procesos de fabricación de las partes metálicas que componen las piezas fabricadas por GTMS, los pasadores y la base o cuerpo exterior.

Los pasadores se fabrican a partir de procesos de deformación en frío, corte y pulido de sus extremos.

Por otro lado, la base se fabrica por procesos de mecanizado mediante arranque de viruta. Si se compara este proceso con otros métodos, existe una gran pérdida de material según la geometría, lo que conlleva un coste más elevado. De esta forma, para reducir el coste, el material de partida debe tener una forma y dimensiones próximas a las finales. Para facilitar el proceso de mecanizado se debe trabajar con las condiciones necesarias para facilitar el proceso y que presente las siguientes características:

- Facilitar la separación de la viruta.
- La resistencia y la dureza deben ser bajas.
- No debe presentar una unión metalúrgica fuerte con la herramienta.

En su lugar, y para evitar la pérdida de material por arranque de viruta, siempre es de interés estudiar otros métodos de fabricación de piezas metálicas. En esta tesis en particular, como se indica más adelante, se plantea la fabricación mediante tres procesos de fabricación distintos: la pulvimetalurgia, el moldeo por inyección de metal (MIM) y la fabricación aditiva por extrusión de metal (MEAM).

1.5.1. Pulvimetalurgia

La pulvimetalurgia es un proceso de fabricación a partir de polvo metálico, que permite la reducción de pérdida de material por viruta o material sobrante, como sería el caso de la mecanización. Este polvo metálico se comprime en un molde y se calienta por debajo de su temperatura de fusión para producir la unión de las partículas (soldadura por difusión en estado sólido), obteniendo piezas sólidas con la forma del molde. La composición química del polvo metálico vendrá determinada según las características finales a obtener en la pieza [AMES20, PUL18].

Este proceso tiene dos elementos básicos para su fabricación: el polvo metálico y el utillaje utilizado. Partiendo de estos dos elementos, el proceso se engloba en tres fases, tal como se observa en la figura 1.5.1: el mezclado de polvos, la compactación y el sinterizado final. Adicionalmente, es posible que la pieza obtenida por este proceso requiera de operaciones secundarias para mejorar el acabado final.

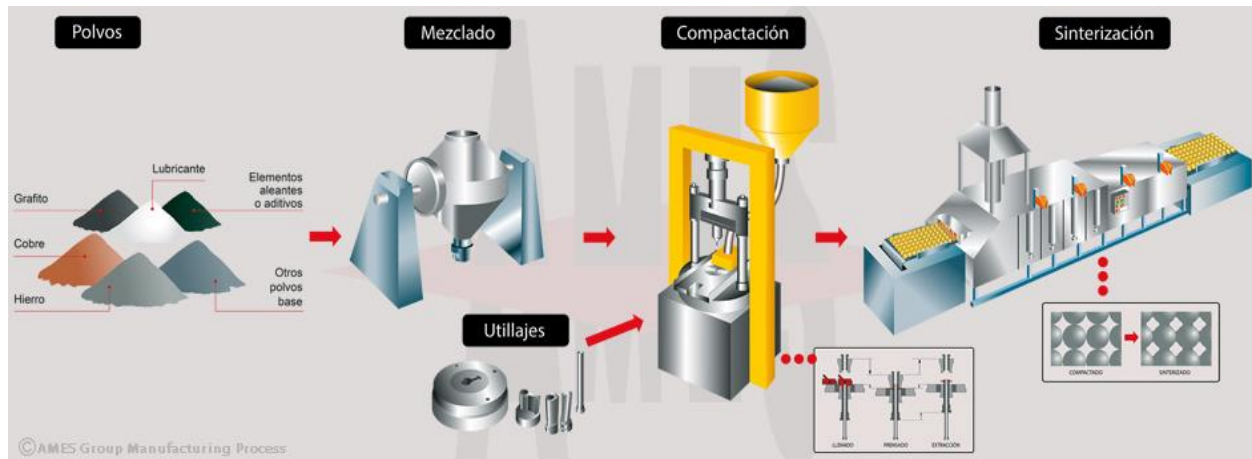


Figura 1.5.1. Etapas del proceso de pulvimetalurgia [AMES20]

La primera fase del proceso consiste en el mezclado del polvo base escogido con los elementos de aleación necesarios para obtener las características requeridas en el producto final. Además, se mezcla con un lubricante para permitir la compactación, y con ciertos aditivos necesarios para reducir la fricción entre el polvo y las herramientas utilizadas. La mezcla de todos los componentes anteriormente citados, con una adecuada dosificación, permite conseguir las propiedades mecánicas, físicas y químicas requeridas.

Esta primera fase parte de uno de los elementos clave, el polvo metálico. Para la obtención de este polvo existen diferentes procesos según el tipo de metal. Los procesos más habituales son los siguientes:

- **Atomización:** este proceso consiste en separar el metal líquido en pequeñas gotas, que después de pasar por una boquilla, solidifican rápidamente antes de que entren en contacto entre ellas. Esta técnica, generalmente, se aplica para polvos de hierro, cobre, aceros, bronce, aluminio, plomo y zinc.
- **Reducción de óxidos:** proceso donde se reducen los óxidos metálicos a polvos metálicos al ponerlos en contacto con un gas reductor a una temperatura inferior a la de fusión. Generalmente, se utiliza para producir polvos de hierro, níquel, cobalto, cobre, wolframio y molibdeno.
- **Electrólisis:** mediante densidades de corriente y temperaturas elevadas sobre un electrolito, se consigue la deposición de materiales esponjosos, que se fragmentan posteriormente mediante un proceso de molido. Se trata de un proceso utilizado para la obtención de cobre, cromo y manganeso.

La segunda fase de este proceso es la compactación de los polvos en el interior del utillaje. Para conseguir que el polvo metálico adquiera la forma del utillaje es necesario aplicar una elevada presión. El resultado es una pieza metálica llamada “cuerpo *en verde*” que permite ser manipulada, pero que no tiene consistencia y requiere de un último paso de sinterizado. En este paso se realiza el calentamiento de la pieza por debajo de su temperatura de fusión, en atmósfera controlada, para mejorar sus propiedades mecánicas y permitir que las partículas metálicas se suelden entre ellas. Existen tres factores claves: la atmósfera, la temperatura y el tiempo. La atmósfera controlada sirve para evitar la oxidación de las partículas metálicas al calentar la pieza, utilizando atmósferas reductoras de hidrógeno y nitrógeno (H_2/N_2). La temperatura de calentamiento de la pieza debe ser

lo suficientemente elevada para lograr la movilidad de los átomos superficiales, permitiendo un proceso de difusión y soldadura en estado sólido, pero no debe llegar a la temperatura de fusión del metal o aleación utilizada. Por último, un tiempo de proceso largo generaría el crecimiento excesivo de los granos lo que a su vez provocaría la reducción de las propiedades mecánicas. Por ello, es necesario controlar el tiempo en el que se lleva a cabo el sinterizado.

Este proceso de calentamiento, generalmente, se produce en hornos continuos en el que se diferencian 3 partes:

1. La cámara de purga donde se elimina el aire, se volatilizan los aditivos añadidos y se calientan los polvos compactados.
2. La cámara de alta temperatura donde se produce la unión de las partículas por difusión en estado sólido.
3. La cámara de enfriamiento donde se produce el enfriamiento de la pieza hasta temperatura ambiente una vez ya sinterizada.

El resultado final de este método de fabricación es una pieza metálica con la funcionalidad y características especificadas, si bien la pieza presenta una cierta microporosidad.

La principal ventaja de este método, frente a la mecanización, consiste en el aprovechamiento de mayor parte de los materiales, reduciendo los residuos. Por otro lado, se trata de un proceso con elevado coste del polvo metálico, y requerirá de un extremo control de la porosidad, si se desea utilizar para GTMS, ya que es necesario reducir ésta prácticamente en su totalidad.

1.5.2. Moldeo por inyección de metales (MIM)

Este proceso consiste en combinar la tecnología del moldeo por inyección de plástico con la metalurgia de polvos. Los procesos de MIM presentan ciertas mejoras respecto la pulvimetalurgia. De esta forma permite conseguir una mejora en las propiedades físicas, aumentando la resistencia mecánica y a la corrosión, así como consiguiendo una mayor flexibilidad en el diseño de la pieza.

Este proceso cuenta con seis etapas, donde igual que en el caso de la pulvimetalurgia, existe la posibilidad de tener que someter la pieza resultante a operaciones secundarias para obtener el acabado final requerido [CAS05].

Tal como se observa en la figura 1.5.2, las etapas del proceso son las siguientes: selección de polvo y ligante, mezclado homogéneo de los componentes, granulado de la mezcla, conformado por inyección en un molde, eliminación del ligante y sinterización.

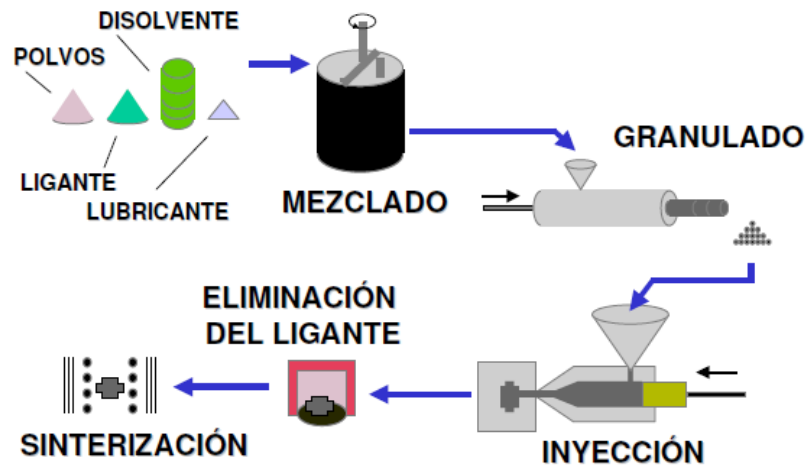


Figura 1.5.2. Etapas del proceso de MIM

Los materiales más utilizados en este tipo de procesos son aceros inoxidable, incluyendo los austeníticos, ferríticos y aceros endurecibles por precipitación. El aspecto principal a tener en cuenta en este tipo de procesos es el polvo de partida a utilizar, ya que requiere de una serie de propiedades y características. Este polvo se obtiene principalmente por atomización en gas o en agua. Las características que debe presentar son las siguiente:

- Tamaño de partícula inferior a 20 μm .
- Partículas con morfología esférica.
- Las partículas no deben aglomerarse.
- Entre las partículas ha de existir una determinada fricción para mantener la forma una vez eliminado el ligante.

La siguiente fase es el mezclado del polvo metálico con el ligante. Es importante que esta mezcla sea homogénea y, por tanto, que el ligante tenga una viscosidad suficientemente elevada para evitar que se produzca la separación del polvo durante el moldeo.

Una vez preparada la mezcla se determinan los parámetros del proceso antes de realizar la inyección: presión, temperatura, tiempo... Todos estos parámetros vienen determinados según la mezcla de polvo y ligante que se utilice. Estos parámetros influirán en la viscosidad, la conductividad térmica y la densidad de la mezcla inyectada.

A continuación, se prosigue con la eliminación del ligante. Se trata de una etapa crítica ya que es necesario que no queden restos de ligante en el producto final, ya que en dicho caso podría afectar a las propiedades finales del producto resultante. Esta fase se puede realizar mediante un solo paso o con un sistema de eliminación de diferentes pasos. Los sistemas más usuales para eliminar el ligante son:

- Extracción con disolventes como agua, acetona, tolueno...
- Extracción térmica mediante el aumento de temperatura, provocando una degradación del polímero.
- Extracción catalítica, donde un catalizador gaseoso hidroliza los monómeros del ligante.
- Mediante Wick debinding. Es un proceso que elimina el ligante mediante un efecto de capilaridad. Este método se basa en recubrir las piezas mediante una capa de polvo fino no reactivo, normalmente alúmina, que extrae el ligante una vez el compacto se ha calentado y el polímero está líquido.

La última fase del proceso es la sinterización, similar a la del proceso pulvimetalúrgico tradicional. Este proceso consiste en calentar la pieza en una atmósfera controlada y a una temperatura inferior a la de fusión del material para obtener una pieza con la densidad y propiedades mecánicas requeridas. La atmósfera controlada, igual que en los otros procesos, se utiliza para evitar las oxidaciones del metal, utilizando argón, nitrógeno y/o hidrógeno. Esta fase se divide en tres etapas: en primer lugar, se producen los contactos entre partículas y se empiezan a formar los límites de grano. Después, en el estado intermedio aparece una porosidad cerrada que hace que el material empiece a densificar de manera importante. Por último, los poros se esferoidizan y su tamaño disminuye, actuando de freno para los límites de grano.

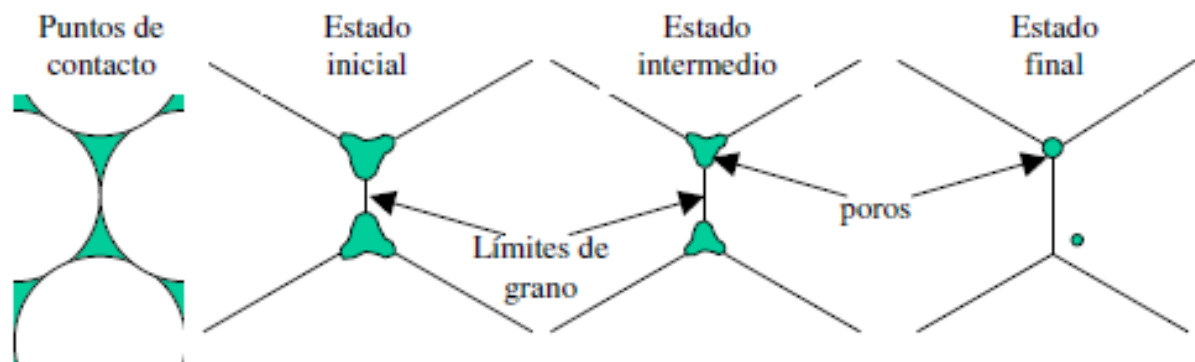


Figura 1.5.3. Esquema del cambio de estructura en los poros durante la sinterización. [CAS05]

1.5.3. Fabricación aditiva por extrusión de metal (MEAM)

La técnica MEAM⁶ permite la deposición de material en forma de filamento o de pellet siguiendo un trazo determinado para construir el objeto especificado en 3D.

Existen tres metodologías en esta técnica: por émbolo, por filamento fundido o por tornillo sin fin. Aunque la metodología más utilizada es la de filamento (Fuses Filament Fabrication - FFF), la metodología utilizada para fabricar las piezas que se usan en la fabricación GTMS en este trabajo, ha sido la extrusión mediante un tornillo sin fin. Esta metodología se ha investigado en un Trabajo de Final de Grado de la Universitat Politècnica de Catalunya [ALF20].

La tecnología de MEAM permite, a partir de la materia prima de MIM, construir un sólido sin la necesidad de un molde. Este proceso consiste, gracias a la ayuda de un extrusor, en generar un filamento fundido que construye el producto capa a capa. Este proceso consta de tres etapas necesarias:

1. **Construcción** del objeto especificado mediante el trazado del filamento.
2. **Eliminación del polímero** dejando únicamente el polvo metálico.
3. **Sinterización**, proceso en que se fusionan las partículas metálicas para dar lugar al elemento especificado con la consistencia necesaria.

Construcción

Para esta etapa son necesarios dos elementos principales: el aglutinante y el metal en estado en polvo.

Previamente a la construcción, es necesario mezclar el aglutinante con las partículas metálicas a una cierta temperatura y durante un tiempo determinados. Estas condiciones dependen esencialmente del aglutinante utilizado. Para poder controlar las siguientes etapas, es necesario conseguir una distribución de metal y polímero lo más homogénea posible.

El polvo metálico debe ser pequeño y sinterizable, con una temperatura de fusión relativamente alta respecto la temperatura del aglutinante. Además, cuanto más esférica sea la forma del polvo, menor será la reducción de la pieza, ya que permite una mayor densidad de empaquetado.

Por otro lado, el aglutinante se compone de 3 elementos: el aglutinante principal, el material de unión y los aditivos. El aglutinante principal es el responsable de las propiedades principales del material y se elimina durante la primera etapa. La función principal de este material es la de transportar el polvo de metal, y por ello, debe tener una viscosidad determinada que permita impregnarse con el metal. Además, no debe reaccionar con el polvo metálico. Generalmente, dentro de estos materiales se encuentran aquéllos que se puedan eliminar con agua, calor o con un catalizador. Por otro lado, el material de unión no se elimina hasta el momento de

⁶ MEAM: Manufacturing Extrusion Additive Manufacturing

sinterizar, y es el responsable de mantener la estructura de la pieza una vez se haya eliminado el aglutinante principal.

Eliminación del polímero

La técnica utilizada en este proceso depende principalmente del material que se utilice como aglutinante. Los métodos más utilizados son la eliminación catalítica, la térmica o la eliminación a partir de un disolvente. Es requisito necesario la eliminación prácticamente total del polímero, ya que cantidades considerables de él en el interior de la pieza pueden conllevar un resultado final con imperfecciones no aceptables.

En esta fase se elimina primeramente el aglutinante principal, dejando una serie de aperturas en la pieza para que, en el paso siguiente, el proceso de sinterización permita la eliminación del material de unión.

En caso de eliminar el aglutinante con agua, el polímero se disuelve poco a poco desde la parte exterior hacia el interior de la pieza. A mayor temperatura, más rápido se disolverá este aglutinante.

Por último, el proceso de eliminación por calor ha de generar una evaporación prácticamente homogénea de este aglutinante. Así pues, el gradiente de temperaturas ha de ser lo más leve y regular posible para evitar cambios bruscos en la evaporación.

Sinterización

El objetivo de esta tercera etapa es eliminar el material de unión y convertir de esta forma el polvo metálico en una masa consistente que mantenga la geometría inicial. Para realizar este proceso es necesario un horno con atmósfera controlada, evitando así cualquier reacción que se pueda generar en el metal, igual que se realiza en los métodos anteriores, pulvimetalurgia y MIM.

La temperatura a la que se realice esta sinterización conlleva un papel importante en las propiedades finales de la pieza fabricada.

Una vez realizada esta última etapa del proceso, se evalúan las propiedades mecánicas de la pieza resultante, la reducción dimensional y la pérdida de masa producida. Todos estos aspectos dependen tanto de los parámetros (temperatura, tiempos, proceso de eliminación) como de los materiales utilizados (aglutinantes y polvo metálico).

CAPÍTULO 2.

OBJETIVOS

Los principales objetivos que se plantean en la presente tesis doctoral son los siguientes:

- Crear una base teórica de conocimientos a partir de la caracterización de la unión vidrio – metal, según el diseño y los materiales actualmente utilizados en VAC-TRON S.A. Para ello es necesario:
 - Caracterizar el comportamiento de los vidrios estableciendo propiedades características: viscosidad, temperaturas de trabajo, tamaño de partícula, microestructura, etc.
 - Determinar las propiedades funcionales de las uniones vidrio-metal como: la hermeticidad, resistividad eléctrica, las propiedades mecánicas y el comportamiento a alta temperatura.

- A partir de los resultados anteriores, estudiar nuevas uniones del vidrio con metales de baja densidad, como el titanio o el aluminio, obtenidos a partir de procesos de fabricación convencionales, o mediante nuevos procesos, como por ejemplo a partir de procesos de fabricación aditiva. En estos estudios se deberán analizar los siguientes parámetros:
 - Tiempo, temperatura y atmósfera del sellado.
 - Vidrios adecuados para cada caso.
 - Propiedades del sellado vidrio-metal: hermeticidad, resistividad eléctrica, comportamiento a alta temperatura...

CAPÍTULO 3.

METODOLOGÍA

Para alcanzar los objetivos propuestos se propone la siguiente metodología.

Primeramente, se estudia el vidrio determinando las diferentes propiedades que lo caracterizan tales como: composición química, tamaño de partícula, presencia de cristalización y temperaturas características, relacionando éstas con la viscosidad. Además, se describen los posibles vidrios adecuados para el sellado con aluminio y titanio estudiados en esta tesis, según muestras aportadas por diferentes proveedores.

En segundo lugar, se exponen los equipos necesarios para la fabricación de las piezas mediante la tecnología GTMS.

Después, se describen las geometrías y materiales escogidos para la fabricación de piezas mediante la tecnología GTMS. De esta forma, se estudian y analizan cada una de las diferentes combinaciones, comparando los resultados de los diferentes modelos estudiados.

Una vez obtenidas las muestras, se estudian las propiedades que deben cumplir, tanto en hermeticidad y resistividad eléctrica, así como ciclos de temperatura y presiones que resisten dichas piezas. Además, se utiliza microscopía electrónica de barrido (MEB) para analizar la unión vidrio – metal.

Así mismo, se expone también, la metodología utilizada para el tratamiento de los datos extraídos en los ensayos de presión y que permiten realizar las simulaciones numéricas necesarias para predecir el comportamiento de las piezas fabricadas mediante GTMS, según su geometría y material.

Por último, se expone el punto de partida de las muestras utilizadas para los diferentes métodos de fabricación aditiva.

3.1. Estudio de vidrios

El vidrio es uno de los componentes principales en el sellado vidrio-metal, ya que es necesario que la unión que genera junto con las partes metálicas sea hermética. Este aspecto hace que sea necesario caracterizar y conocer el comportamiento del vidrio empleado en cada combinación GTMS. Para realizar este estudio se determinan propiedades como la composición, el tamaño de partícula, la presencia de cristalización y las temperaturas características de la misma.

Para el estudio de las propiedades mencionadas se realizó una estancia en el *Instituto de Cerámica y Vidrio* de Madrid (ICV) – del *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* (CSIC). A continuación, se detallan los equipos utilizados, así como las propiedades analizadas.

3.1.1. Análisis químico

Para determinar los compuestos presentes en los vidrios se utiliza la espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX) y la espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES):

Espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX):

El equipo cuenta con una fuente de rayos X de alta energía que genera una excitación en las muestras, emitiendo una radiación, característica para cada átomo, denominada fluorescencia de rayos X. La radiación emitida incide sobre un cristal analizador que difracta la señal en un ángulo (θ) dependiente de su longitud de onda (λ), según la ley de Bragg. El detector del sistema mide la intensidad de la radiación en un ángulo determinado y una longitud de onda específica, siendo la intensidad función lineal de la concentración de cada elemento de la muestra [ROD16].

En esta tesis se empleó un espectrofotómetro modelo MagiX 2400 (PANalytical). Se analizan las muestras en forma de perlas del polvo de vidrio (perladora de inducción Fluxer 1 (Equilab)) fundiendo 0,3 g de muestra con 5,5 g de sal de boro $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, a 1000 °C durante 2 horas. El uso de esta sal permite una mezcla más homogénea y estable de los componentes que forman el vidrio [ALV17].

Espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)

El equipo de ICP-OES consta de una fuente de ionización acoplada con un espectrofotómetro de emisión óptico. Este proceso consiste en la nebulización de la muestra que se transporta hasta la antorcha de plasma gracias a la ayuda de un flujo de argón. Los analitos contenidos en el plasma se atomizan e ionizan debido a las altas temperaturas, y se obtienen los correspondientes espectros de emisión atómicos. La red de difracción dispersa los espectros y el detector sensible a la luz recoge sus intensidades.

Esta técnica se utiliza para determinar el contenido en boro de la muestra, ya que en la preparación de la muestra en FRX se utiliza una sal de boro, por lo que no se puede obtener el contenido de este compuesto en

el vidrio de partida. En este estudio, se utilizó un espectrofotómetro modelo Agilent 700 Series (Agilent Technologies).

3.1.2. Tamaño de partícula

Para analizar el tamaño de partícula se utilizó un equipo Mastersizers S de Malvern Instruments Ltd., que utiliza la dispersión de la luz láser. Estos equipos proporcionan distribuciones de tamaño de partícula desde nanómetros a milímetros con gran precisión. Este equipo mide la intensidad de luz que se dispersa cuando el haz láser pasa a través de las partículas de la muestra. Mediante esta información, analiza el tamaño de partícula y crea un gráfico de dispersión. Tal como se observa en la figura 3.1.1, las partículas con mayor tamaño dan como resultado ángulos de dispersión pequeños, mientras que las partículas de menor tamaño corresponden a ángulos mayores [MAL18].

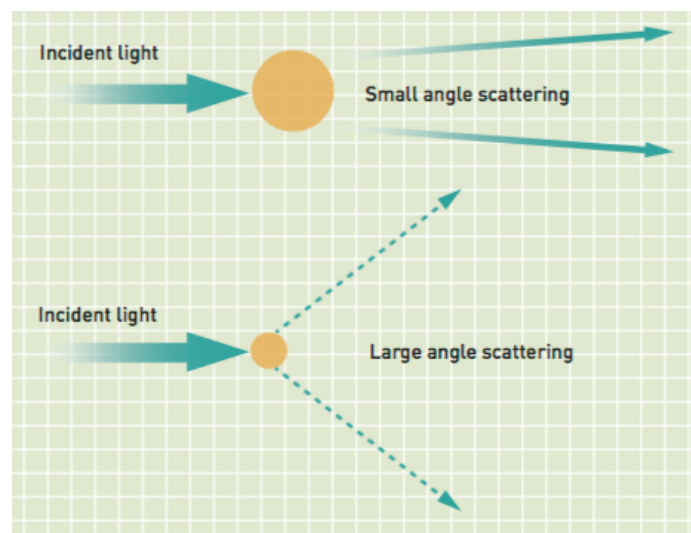


Figura 3.1.1. Clasificación de partículas según el tamaño. [MAL18]

De este análisis se extraen tres valores característicos: $D(v;0,1)$, $D(v;0,5)$ y $D(v;0,9)$, correspondientes al tamaño de partícula que se encuentra debajo de un 10% de la distribución, de un 50% o un 90%, respectivamente.

3.1.3. Microscopía de calefacción

Los microscopios de calefacción son equipos diseñados para estudiar el comportamiento de vidrios en su sinterización, reblandecimiento y fusión [ROD16]. Este estudio permite también conocer el comportamiento de mojabilidad de los vidrios. Estos equipos constan de un horno tubular, acoplado a un sistema óptico, y una lámpara que permite observar directamente la muestra. El equipo registra los cambios de forma que sufre la muestra con el aumento de la temperatura, asociando cada cambio en el área del vidrio a un punto de viscosidad determinado, tal como detallan Pascual y col. [ROD16, PAS01, PAS05], descrito en la figura 3.1.2.

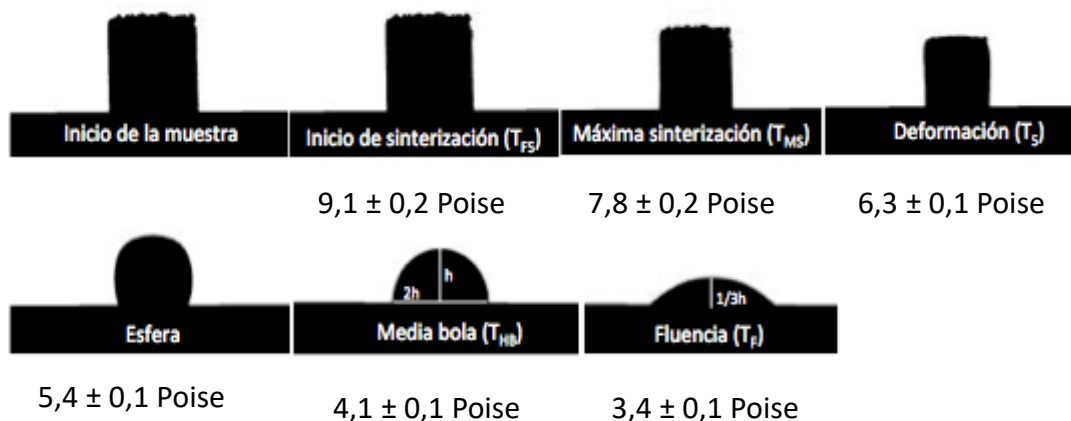


Figura 3.1.2. Variación del área de la muestra en función de la temperatura medida mediante microscopía de calefacción y los valores correspondientes de viscosidad. [PAS05]

- La **temperatura de inicio de sinterización** o “first shrinkage” (T_{FS}) corresponde a la temperatura en que la muestra se empieza a contraer.
- La **temperatura de máxima sinterización** o “maximum shrinkage” (T_{MS}) coincide con la máxima contracción de la muestra antes de empezar a reblandecer.
- La **temperatura de reblandecimiento** o “softening” (T_S) corresponde a la temperatura donde aparecen los primeros signos de redondeamiento.
- La **temperatura de esfera** coincide con el momento en que la muestra se redondea en toda el área.
- La **temperatura de media bola** o “half ball” (T_{HB}) coincide con la forma de semicírculo de la muestra, correspondiendo con una altura igual a la mitad de la anchura de la base.
- La **temperatura de fluencia** (T_F) se define como el punto en que la muestra fluye y su altura disminuye significativamente. Para determinar este punto se asigna la temperatura a la cual la altura es igual a un tercio de la altura de la muestra en el punto de media bola [PAS01].

Obtenidos los datos de variación de área de la muestra respecto a la temperatura, se representa la curva de densificación, como por ejemplo la figura 3.1.3, situando los puntos correspondientes a las formas de las diferentes temperaturas características.

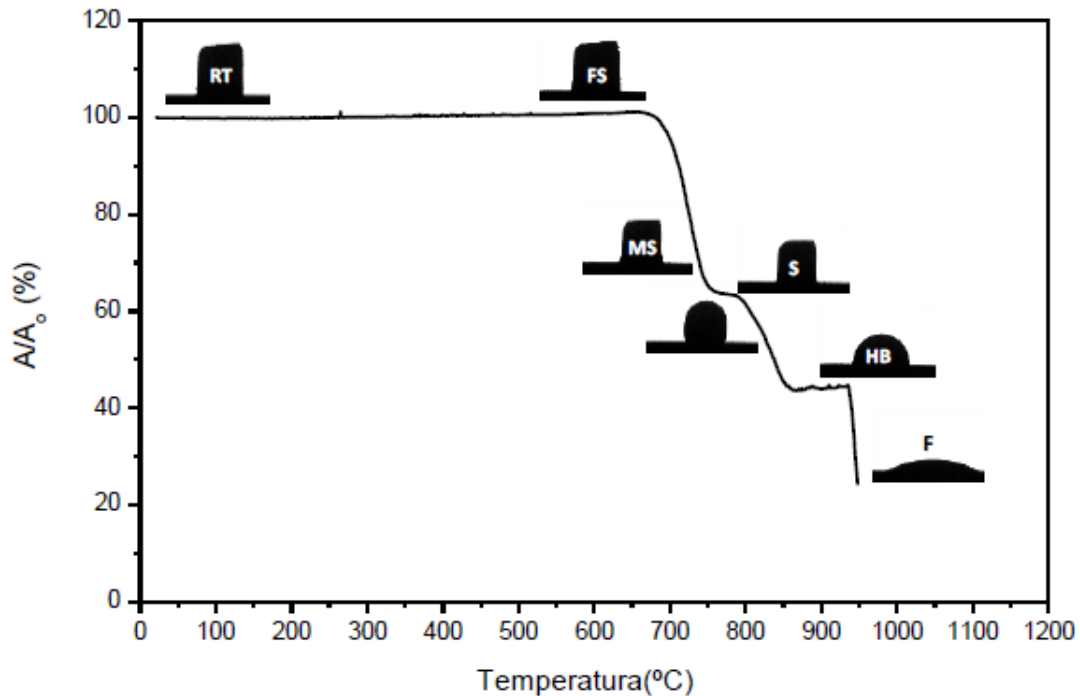


Figura 3.1.3. Ejemplo de curva de densificación obtenida mediante microscopía de calefacción. [ROD16]

Para registrar las diferentes medidas de variación de área respecto al aumento de la temperatura, se utilizó un microscopio óptico de Hesse Instruments con óptica de Leica-Microsystems y software de Análisis de Imagen, que opera en un rango de temperaturas entre 25 °C y 1625 °C en atmósferas oxidantes, reductoras o neutras.

Mediante esta técnica se analizaron muestras de los diferentes polvos de vidrio. El polvo de vidrio se prensa manualmente en un troquel de 3 mm de diámetro, obteniendo pastillas de aproximadamente 3 mm de altura. El experimento se realizó a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹.

Los experimentos realizados mediante este ensayo se realizaron a dos velocidades de calentamiento distintas: a 10 °C·min⁻¹ y a 40 °C·min⁻¹. La velocidad de 10 °C·min⁻¹ sirve para conocer las propiedades de los vidrios y determinar sus temperaturas características. A su vez, tal como se explica a continuación en el apartado de viscosidad 3.1.4, esta velocidad corresponde a los datos que se ajustan a la ecuación 3.1.1. Por otro lado, la velocidad de 40 °C·min⁻¹ es la máxima velocidad que presenta este equipo y la que más se asemeja a la velocidad que presentan los hornos de VAC-TRON S.A. para la fabricación GTMS.

Además, se debe tener en cuenta que, para poder comparar los resultados de los distintos vidrios, así como las distintas velocidades de calentamiento, es necesario que el vidrio de partida presente las mismas características. Para garantizar dicho aspecto, el polvo de vidrio a analizar se tamizó a un tamaño de partícula menor a 20 μm .

3.1.4. Viscosimetría

Conocidas las temperaturas características, es posible calcular los datos de viscosidad mediante diferentes modelos en un rango entre 10^4 Poise y 10^9 Poise. Es importante ajustar un modelo en este rango de viscosidades ya que corresponde al tramo en que se realiza el sellado vidrio – metal.

El modelo más conocido para el ajuste de viscosidades respecto a la temperatura es la ecuación de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT), descrito mediante la siguiente ecuación [ROD16, FUL25]:

$$\log(\eta) = A_{VFT} + \frac{B_{VFT}}{T - T_0} \quad (3.1.1)$$

Siendo η la viscosidad, T la temperatura correspondiente y A_{VFT} , B_{VFT} y T_0 los parámetros que se ajustan mediante el modelo VFT y dependen de cada tipo de vidrio.

Para realizar este ajuste, se toman los datos de temperatura y viscosidad descritos en la figura 3.1.2 y se ajusta la ecuación de Vogel-Fulcher-Tamman mediante una regresión de mínimos cuadrados. Las temperaturas características a las que se le ajusta este modelo son las obtenidas mediante una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, velocidad estándar para el ajuste. Una vez obtenidos los valores de las tres constantes, se puede conocer la temperatura que debe tener el vidrio para alcanzar una viscosidad determinada, siempre trabajando entre 10^4 Poise y 10^9 Poise.

3.1.5. Análisis térmico diferencial (ATD)

Esta técnica estudia las diferencias de temperatura que se producen entre la muestra escogida y una muestra de referencia inerte, cuando se someten a un mismo proceso térmico. Las variaciones entre ambas muestras se manifiestan en forma de efectos endotérmicos y exotérmicos, al producirse reacciones de absorción o desprendimiento de calor, respectivamente. En el caso de los vidrios, los procesos de cristalización se asocian a procesos exotérmicos, mientras que la fusión es un proceso endotérmico.

Mediante las curvas de ATD se pueden extraer hasta cuatro temperaturas características: la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m), presente en todos los vidrios, mientras que la temperatura de inicio de cristalización (T_x) y la temperatura de pico de cristalización (T_p), solo se encuentran en aquellos vidrios que presenten cristalización en su estructura al aumentar la temperatura.

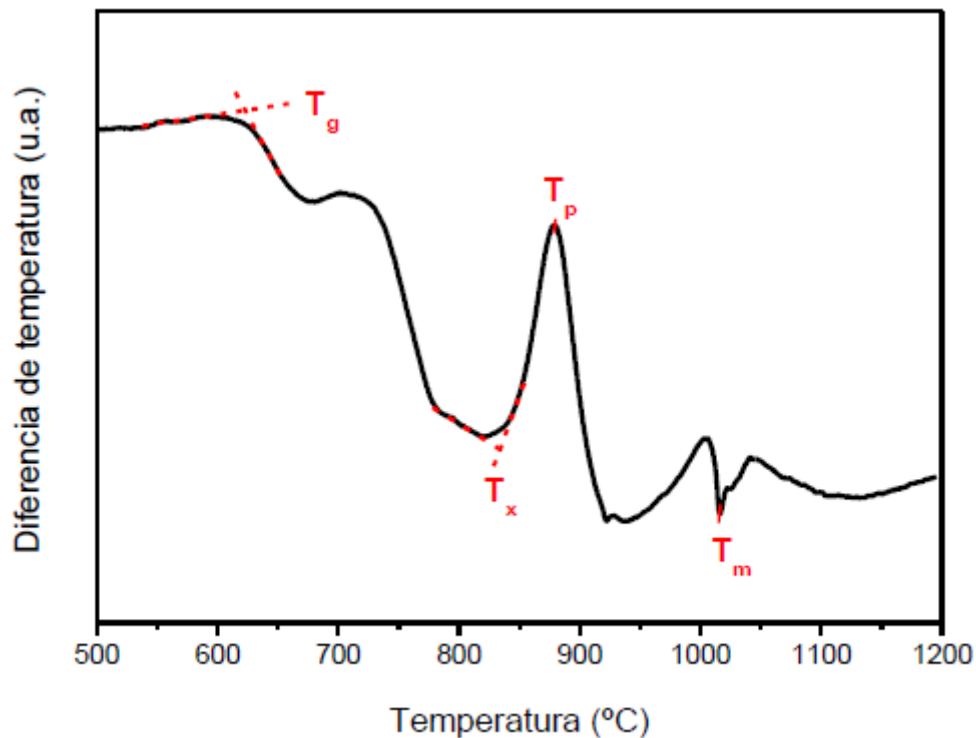


Figura 3.1.4. Temperaturas características en un ATD. [ROD16]

3.1.6. Densidad

La densidad es una propiedad que permite conocer el grado de compactación estructural de la red vítrea [ROD16]. El cálculo de esta propiedad se realiza experimentalmente mediante el principio de Arquímedes, según la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{D}{M-S} \cdot \rho_{H2O} \quad (3.1.2)$$

Donde D es el peso en seco, S el peso sumergido, M el peso saturado y ρ_{H2O} la densidad del agua a la temperatura de medida.

Para obtener las medidas de densidad se empleó una balanza analítica modelo GR-200 acoplada a un montaje para inmersión con precisión de $\pm 0,0001g$.

Las densidades obtenidas mediante el proceso descrito se comparan con el cálculo teórico de dicha propiedad. Según la bibliografía se puede calcular la densidad teórica de un vidrio a partir de la composición molar de los óxidos que componen el vidrio y de las densidades individuales de cada óxido libre [VOL88]. En la ecuación 3.1.3 se muestra la fórmula de cálculo para la densidad teórica, mientras que en la tabla 3.1.1 se muestra la densidad correspondiente a cada óxido libre.

$$\rho_{\text{vidrio teórica}} = \sum x_i \cdot \rho_{\text{óxido libre}} \quad (3.1.3)$$

Tabla 3.1.1. Densidades de los óxidos libres. [VOL88]

Óxido	Densidad de óxido libre /g·cm ⁻³	Óxido	Densidad de óxido libre /g·cm ⁻³
SiO ₂	2,20	BaO	5,72
Al ₂ O ₃	3,99	K ₂ O	2,32
B ₂ O ₃	1,85	ZnO	5,49
Na ₂ O	2,27	SrO	4,70
CaO	3,32	PbO	9,53

3.1.7. Difracción de rayos X (DRX)

El uso de esta técnica se basa en la interacción de un haz de rayos X con una longitud de onda determinada sobre la muestra sólida escogida [ROD16]. Si la muestra tiene una estructura ordenada en sus átomos, se produce el fenómeno de difracción de rayos X. Para considerar la difracción del haz constructiva, se debe cumplir la ley de Bragg. Esta ley relaciona la longitud de onda de los rayos X con la distancia interatómica (d) y el ángulo de incidencia del haz difractado (θ), tal como se observa en la figura 3.1.5.

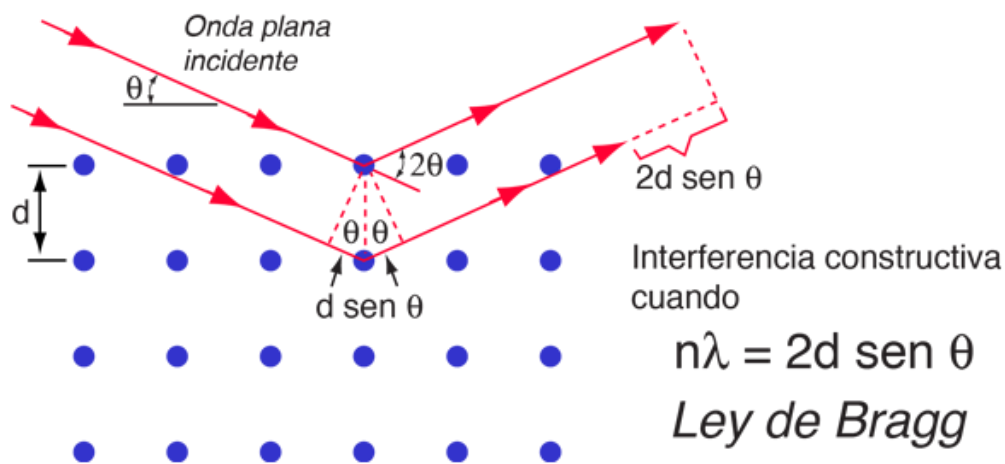


Figura 3.1.5. Difracción de rayos X de acuerdo con la ley de Bragg. [HYP20]

Según el difractograma, se obtienen las diferentes fases cristalinas presentes en la muestra, ya que cada compuesto tiene un conjunto de picos y posiciones que permiten conocer que fases cristalinas se presentan en el vidrio.

Para realizar estas medidas se utilizó un difractómetro BRUKER D8 Advance con radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Se empleó un barrido entre 10° y 70° , con un paso de $0,02^\circ$, y un tiempo de acumulación de 2 segundos por paso.

3.1.8. Vidrio de partida para metales base aluminio y titanio

Tal como se expone en el apartado 1.3.1, el aluminio y el titanio son dos metales que presentan una serie de propiedades que hacen posible su uso para fabricar piezas mediante la tecnología GTMS. Pese a sus grandes ventajas, presentan una serie de inconvenientes que hace que no se puedan utilizar la misma familia de vidrios que para los aceros convencionales. El gran inconveniente de estos dos metales es su menor temperatura de sellado, echo que hace necesario realizar la búsqueda de nuevos vidrios para fabricar piezas con estos dos metales. En el caso del aluminio, la menor temperatura de trabajo se debe a su temperatura de fusión menor. En cambio, en el caso del titanio el sellado se debe realizar por debajo de la temperatura de cambio de fase, para evitar que debilite la unión vidrio – metal, y ello implica una temperatura de sellado menor que los aceros. Para el estudio del sellado con estos dos metales se parte de vidrios ya existentes, y por ello se descarta el estudio de vidrios de fosfato descritos en el apartado 1.3.3. Se contactó con tres proveedores de vidrio, y se realizaron pruebas con las opciones aportadas. A continuación, se exponen los vidrios, composiciones y propiedades, que se utilizan tanto para sellar con titanio como con aluminio.

En el sellado con titanio se dispone inicialmente de seis vidrios a estudiar. Por un lado, la empresa Mansol Preforms [MAN15] aporta dos vidrios: MLT-19 y MLT-20. El vidrio ELAN 91 fue proporcionado por la empresa Elan Technologies [ELAN17] y, por último, los vidrios IN3, EG9410 y EG2828 suministrados por Electro-Glass Products [EGP20].

El vidrio Elan 91 es un vidrio de la empresa americana Elan Technologies que es equivalente al vidrio CABAL-12, con óxido de calcio y magnesio. El rango de composiciones de este vidrio se muestra en la tabla 3.1.2.

Tabla 3.1.2. Rango de composiciones del vidrio Elan91 [ELAN17]

Elan 91	
Al₂O₃	25 % – 35 %
B₂O₃	35 % – 45 %
MgO	10 % – 15 %
CaO	12 % – 23 %

Por otro lado, la empresa inglesa Mansol Preforms suministra dos posibles vidrios: el MLT-19 y el MLT-20. El rango de composiciones de cada uno de ello se muestra en las tablas 3.1.3 y 3.1.4. El vidrio MLT-19, a diferencia del resto de vidrios utilizados, es un vidrio que al superar la temperatura de sellado presenta cristalización en su estructura debido al óxido de estroncio presente en su composición. Este compuesto presenta una fase cristalina al aumentar la temperatura hasta el punto de sellado. Se trata de un vidrio de la

familia SrBAL [STA16], con óxido de estroncio como principal compuesto. En cambio, el vidrio MLT-20 presenta una variedad de compuestos y óxidos en su estructura que no presentan el resto de los vidrios.

Tabla 3.1.3. Rango de composiciones del vidrio MLT-19 [MAN15]

MLT19	
SrO	40 % – 50 %
B₂O₃	40 % – 50 %
Al₂O₃	10 % – 15 %

Tabla 3.1.4. Rango de composiciones del vidrio MLT20 [MAN15]

MLT20			
SiO₂	50 % – 55 %	Zr₂O	3 % – 4 %
B₂O₃	18 % – 22 %	ZnO	1 % – 2 %
Al₂O₃	7 % – 8 %	F	1 % – 2 %
K₂O	3 % – 4 %	Bi₂O₃	3 % – 4 %
Na₂O	1 % – 2 %	Li₂O	3 % – 4 %

Por último, la empresa americana Electro-Glass Products proporcionó tres vidrios posibles para utilizar en el sellado con titanio. Entre estas posibilidades, el vidrio EG9410 contiene óxido de plomo en su composición, compuesto que permite disminuir la temperatura de sellado de los vidrios. Este vidrio, según la información aportada por el proveedor, se debe sellar con pasadores de bajo CTE y, por tanto, se realiza el sellado con pasadores de Kovar®. Se trata de un vidrio compuesto principalmente de óxido de silicio, SiO₂, óxido de bario, BaO, óxido de plomo, PbO, y óxido de boro, B₂O₃. Por otro lado, aporta dos vidrios sin presencia de plomo: el EG2828 y el IN3. El vidrio EG2828 es una mezcla de óxidos de bismuto – zinc – boro; mientras que el vidrio IN3 está compuesto principalmente de óxido de silicio, SiO₂, óxido de boro, B₂O₃, y óxido de sodio, Na₂O. El principal inconveniente de este vidrio es la elevada temperatura de sellado que presenta.

Según el valor de CTE de los cinco vidrios presentados en la tabla 3.1.5, se escoge un pasador de Kovar® para realizar el sellado GTMS con ellos. La composición se lista en la tabla 1.3.7. Por otro lado, para el vidrio EG2828 se utiliza un pasador de Alloy 52. Esta aleación, tal como se indica en el apartado 1.3.1, corresponde a una aleación 49% hierro – 51% níquel.

Tabla 3.1.5. Propiedades de los vidrios MLT19, MLT20, Elan91, EG9410 e IN3 [MAN15, ELAN17, EGP20]

	MLT19	MLT20	Elan 91	EG9410	IN3
CTE /°C⁻¹	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$6 - 7 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$
Annealing Temp. /°C	500	500	585	615	521
Softening Point /°C	560	560	650	680	710
Sealing Temp. /°C	770	700	760	780	900-950

En el caso del aluminio se estudia el vidrio MLT-16 de la empresa Mansol Preforms [MAN15], mientras que las opciones de Electro-Glass Products son el EG2758, EG4000 y EG2828 [EGP20].

El vidrio MLT-16 es un vidrio con más de 80% de óxido de plomo (PbO) y con la presencia de otros componentes como: B₂O₃, Al₂O₃ y SiO₂. Su temperatura de sellado es cercana a los 400 °C y el CTE se encuentra entre 11,8 °C⁻¹ y 12,8 10⁻⁶ °C⁻¹. Estas condiciones de trabajo permiten que se pueda utilizar para el sellado con aluminio. Tal como se explica anteriormente, la función del PbO es disminuir la temperatura de trabajo del vidrio.

Por otro lado, la empresa Electro-Glass Products proporciona el vidrio EG4000, que contiene un 60% de PbO, además de SiO₂, B₂O₃ y Al₂O₃; mientras que el EG2758 también contiene más de un 60% de PbO y además presenta óxido de zinc. El sellado de estos dos vidrios se debe realizar con pasadores metálicos que presenten un CTE menor a $9 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹ y, por tanto, se escogen pasadores de Kovar®. Por último, un vidrio sin óxido de plomo para sellar con aluminio es el EG2828, que como se ha comentado antes, se trata de una mezcla de óxidos de bismuto – zinc – boro. Las propiedades de estos tres vidrios se presentan en la tabla 3.1.6.

Tabla 3.1.6. Propiedades de vidrios empleados para sellar con aluminio [EGP20]

	EG2758	EG4000	EG2828
CTE /°C⁻¹	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$8,15 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$
Annealing Temp. /°C	-	295	378
Softening Point /°C	380	350	386
Sealing Temp. /°C	450	400	460

Tal y como se ha expuesto, se estudian vidrios con óxido de plomo, ya que permite disminuir la temperatura de sellado, propiedad que interesa en el sellado con aluminio y titanio. El inconveniente de este compuesto, y motivo por el cual se estudian también otros vidrios que no contengan plomo, es la normativa RoHS [RoHS]. Esta normativa, *Restriction of Hazardous Substances*, referida a la Directiva 2011/65/UE, implica un porcentaje máximo de sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos, que en este caso no pueden ser superiores a un 0,1% (p/p) de plomo. Para poder cumplir esta especificación existen dos alternativas, o bien estudiar vidrios sin plomo, o bien aumentar la cantidad de metal en la pieza, disminuyendo de esta forma el porcentaje en peso de vidrio respecto el peso total de la muestra.

3.1.9. Mojabilidad

Para comprobar si un vidrio presenta una buena unión con el metal se realizan ensayos de mojabilidad. Se introduce el metal en contacto con una preforma del vidrio y se lleva a condiciones de sellado: temperatura, tiempo y atmósfera. Una vez realizado el ensayo, se mide el ángulo que ha formado el vidrio con el metal, tal como se observa en la figura 3.1.6. Una buena mojabilidad se presenta siempre que el ángulo (θ), indicado en la citada figura, sea menor a 90° . En cualquier otro caso se dice que la mojabilidad no es buena para realizar el sellado y la unión formada puede generar problemas [JAC07].

Los ensayos de mojabilidad se centraron en el aluminio y los posibles vidrios a sellar. Para ello se utilizó un horno discontinuo que dispone la empresa (ver apartado 3.2). Para determinar el ángulo de contacto entre el vidrio y el aluminio se utilizó un perfilómetro modelo PJ-3000 de la marca Mitutoyo. Por otro lado, para los vidrios BO2 y SO5 se utilizó el equipo de microscopía de calefacción para registrar las diferentes medidas del área durante una hora a la temperatura de sellado. Este ensayo se realizó sobre una placa de alúmina para comparar el comportamiento de los dos vidrios a las temperaturas de trabajo, sin tener en cuenta en este caso el metal al cual se adherirían. Se utilizó un microscopio óptico de Hesse Instruments con óptica de Leica-Microsystems y software de Análisis de Imagen, que opera en un rango de temperaturas entre 25°C y 1625°C en atmósferas oxidantes, reductoras o neutras. Para los vidrios de aluminio se utilizó el

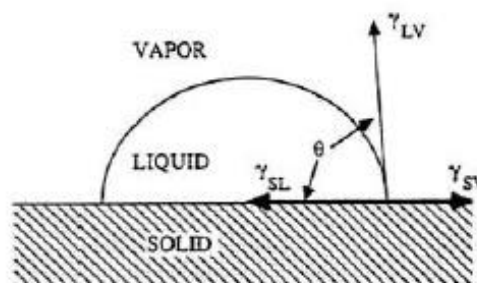


Figura 3.1.6. Ensayo de mojabilidad. [JAC07]

3.2. Equipos para la fabricación de piezas GTMS

3.2.1. Horno de vacío

La empresa VAC-TRON S.A. posee un horno discontinuo Hobersal para trabajar a escala de laboratorio, según se muestra en la figura 3.2.1. Este horno permite trabajar con diferentes tipos de atmósfera (argón, nitrógeno o nitrógeno/hidrógeno), así como realizar el vacío en la cámara interior del horno, donde se realiza el sellado. En las tablas 3.2.1 y 3.2.2 se muestran las características que presenta dicho horno.

Tabla 3.2.1. Características del horno de vacío de VAC-TRON S.A.

Temperatura máxima	1150 °C
Temperatura máxima trabajo continuo	1000 °C
Voltaje	220 V / 3800 V III
Potencia	8800 W
Termopar	Tipo K
Homogeneidad	± 5 %
Estabilidad	± 2 °C

Tabla 3.2.2. Dimensiones del horno de vacío de VAC-TRON S.A.

Medidas cámara interior		Medidas exteriores	
Diámetro interior	200 mm	Alto	800 mm
Profundidad	300 mm	Ancho	700 mm
Peso neto	180 kg	Fondo	900 mm



Figura 3.2.1. Horno discontinuo HOBERSAL disponible en VAC-TRON S.A.

El uso de este equipo permite utilizar la curva de temperatura / tiempo deseada, programando en cada experimento el perfil especificado. Para cada ensayo se establece la temperatura máxima y el tiempo de mantenimiento. En la figura 3.2.2 se muestra un ejemplo de la curva de temperatura en la que se basan los experimentos realizados en esta tesis. Para programar la curva representada se toman principalmente 3 puntos:

- Punto 1: corresponde a la temperatura máxima de ensayo, correspondiendo con la temperatura de sellado.
- Punto 2: corresponde al tiempo de mantenimiento que dura el proceso de sellado (τ).
- Punto 3: indica la temperatura final y el tiempo de duración del experimento. En este caso, si se compara con los hornos continuos, no es posible conseguir un enfriamiento rápido del interior del horno, y por ello, se considera que a partir de los 250°C se puede abrir el horno y realizar un enfriamiento rápido en el último tramo con un flujo de aire a presión.

FIGURA 3.2.2 CONFIDENCIAL

Figura 3.2.2. Modelo de curva temperatura/tiempo para horno discontinuo

Por otro lado, este horno permite trabajar con diferentes atmósferas inertes, como por ejemplo nitrógeno o argón, para evitar oxidaciones. Además de cambiar el tipo de atmósfera utilizada, es posible alcanzar un vacío de $10^{-2} \text{ bar} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. El proceso de vacío permite reducir la cantidad de oxígeno presente dentro del horno antes de empezar el ensayo. Además, el sistema dispone de un caudalímetro para introducir el caudal de gas deseado para realizar el experimento.

En cuanto al uso de argón como atmósfera inerte, se utilizan diferentes tipos de argón de diferentes grados de pureza. Las opciones utilizadas son argón 5.0, Argón 5.6 y Argón 6.0. En la tabla 3.2.3 se exponen las características de cada uno de los diferentes tipos de argón proporcionados por la empresa Abelló Linde, diferenciándose en el % de volumen de pureza.

Tabla 3.2.3. Características tipos de argón [LIN19]

	Argón 5.0	Argón 5.6	Argón 6.0
Pureza, % vol.	> 99,999	> 99,9996	> 99,9999
Impurezas, ppm/v:			
O₂	< 2	< 2	< 2
N₂	< 5	< 5	< 5
H₂O	< 3	< 3	< 3
C_nH_m	< 0,2	< 0,2	< 0,2

Resumiendo, existen 5 variables a modificar en el sellado GTMS mediante horno discontinuo:

- La temperatura máxima que debe alcanzar el horno y que corresponde a la temperatura de sellado de las piezas.
- El tiempo de mantenimiento (τ) que corresponde al tiempo en que las piezas se encuentran a la temperatura de sellado.
- El uso de diferentes tipos de atmósferas.
- El caudal de gas introducido durante el ensayo.
- La posibilidad de realizar el vacío en el sistema antes de empezar el proceso, de manera que se reduzca lo máximo posible la presencia de oxígeno dentro de la cámara del horno.

3.2.2. Mezclador de gases

Para realizar el sellado mediante la tecnología GTMS en los hornos en continuo, la zona de sellado utiliza una atmósfera reductora a base de una mezcla de nitrógeno e hidrógeno. Para conseguir la atmósfera adecuada se utiliza un mezclador de gases que permite usar la concentración necesaria de cada uno de los gases, e introducir en el interior del horno la mezcla con la proporción determinada.

3.3. Preparación de muestras

3.3.1. Combinación de geometrías a estudiar

Esta tesis empieza con el estudio de varias piezas ya comercializadas en la empresa. Una vez realizado el estudio sobre estas piezas, se empieza el estudio sobre un estándar de pieza, escogiendo distintos diámetros interiores y alturas de vidrio, así como distintas combinaciones de materiales.

Para todos los materiales utilizados, la base metálica presenta un diámetro exterior de 19 mm, mientras que cambia el diámetro interior y la altura. La fabricación de dichas bases se realiza mediante mecanización de barras. El pasador utilizado, ya sea de Kovar® o Alloy 52, es siempre del mismo diámetro e igual a 1 mm. Por tanto, la preforma de vidrio varía su diámetro externo únicamente. Todas las preformas se fabrican con la misma altura, utilizando tantas preformas como sea necesario para alcanzar la altura deseada. En la figura 3.3.1 se muestra la diferencia que presenta cada una de las muestras según el diámetro interno que presenten.

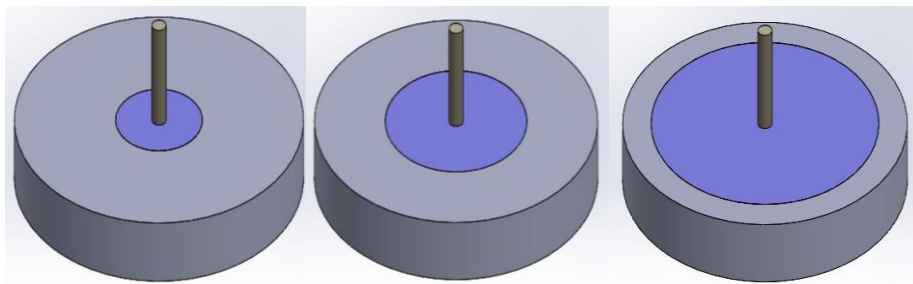


Figura 3.3.1. Representación de las geometrías seleccionadas

Para la selección de las geometrías a estudiar se escogieron tres diámetros internos diferentes (6 mm, 10 mm y 16 mm) y tres alturas (2 mm, 4 mm y 8 mm). Por un lado, los diámetros internos se escogieron en función del porcentaje de compresión que se genera en la muestra, calculado como la diferencia a la unidad del cociente entre el diámetro interno y el diámetro externo, en este caso 19 mm. Para muestras de diámetro 6 mm la compresión es cercana al 70 %, para 10 mm cercana a 50 % y, por último, en el caso de las muestras diámetro 16 mm la compresión es del 20%. Se escogen dichos valores para estudiar tres casos distintos de compresión, desde un valor medio, un exceso de compresión y una pequeña compresión. Por otro lado, para escoger las alturas se parte de alturas de vidrio utilizadas normalmente, para el caso de 2 mm y 4 mm, mientras que se escoge una tercera altura de 8 mm para comprobar los resultados cuando la cantidad de vidrio es muy superior. Además, se escogen alturas múltiplos de dos para facilitar la fabricación de las preformas de manera homogénea.

La altura especificada corresponde a la altura de la base metálica, siendo la altura de vidrio algo menor para que no desborde durante el sellado, debido a que las bases tienen un pequeño chaflán en ese diámetro interno.

Las preformas de vidrio se fabrican con una altura de 1,65 mm, utilizando la cantidad necesaria según cada muestra, es decir, una, dos o cuatro preformas según el caso. Cada muestra se numera en orden ascendente desde la muestra 01 hasta la 09. En la tabla 3.3.1 se muestran las dimensiones que corresponden a cada numeración, así como la relación diámetro – altura y el área de contacto entre el vidrio y la base metálica.

Tabla 3.3.1. Dimensiones para cada geometría según su numeración

	Diámetro /mm	Altura /mm	Diámetro / Altura	Área de contacto /mm²
M01	6	1,65	3,64	27,33
M02	6	3,30	1,82	62,20
M03	6	6,60	0,91	124,41
M04	10	1,65	6,06	51,84
M05	10	3,30	3,03	103,67
M06	10	6,60	1,52	207,35
M07	16	1,65	9,70	82,94
M08	16	3,30	4,85	165,88
M09	16	6,60	2,42	331,75

3.3.2. Combinación de materiales a estudiar

Tal como se expone en el apartado 1.1 existen dos tipos de unión GTMS: el sellado a compresión y el sellado acorde. Para estudiar ambos casos se analizan diferentes combinaciones de materiales, escogidas según los valores de CTE de los componentes. Es importante seleccionar las combinaciones que cumplan los requisitos de CTE necesarios para un sellado adecuado.

Para cada combinación de materiales se fabrican las combinaciones de las geometrías anteriormente descritas, por tanto, cada muestra estudiada se representa como XYZKK, donde cada letra indica lo siguiente:

- X: inicial del material utilizado en la base metálica
- Y: inicial del material utilizado como vidrio
- Z: inicial del material utilizado como pasador / pin.
- KK: numeración correspondiente a la tabla 3.3.1 según la geometría

En la tabla 3.3.2 se muestra el significado de cada combinación de materiales según la simbología utilizada. Como se explica anteriormente, Kovar® es una aleación de FeNi29Co17 y sus propiedades y composición se muestran en las tablas 1.3.7 y 1.3.8. Alloy 52 es una aleación de hierro – níquel con un 49% del primero. El acero inoxidable utilizado es un AISI 316 y el acero de bajo carbono utilizado es un acero de fácil mecanización, 11SMnPb30, presentado en las tablas 1.3.3 y 1.3.4. Por último, los vidrios BO2 y SO5 son vidrios de borosilicatos y sodalime, respectivamente, descritas sus propiedades en la tabla 1.3.16.

Tabla 3.3.2. Materiales utilizados para cada componente según la notación utilizada

	Material base	Material vidrio	Material pasador
ISA	Acero inoxidable 316	SO5	Alloy52
IBM	Acero inoxidable 316	BO2	Molibdeno
IBA	Acero inoxidable 316	BO2	Alloy52
FBK	Acero de bajo carbono	BO2	Kovar®
KBK	Kovar®	BO2	Kovar®
FSA	Acero de bajo carbono	SO5	Alloy52

En la tabla 3.3.3 se muestran los valores de CTE correspondientes a las geometrías seleccionadas y a los materiales presentados en la tabla 3.3.2. Tal como se expone en la figura 1.2.3, las combinaciones de materiales escogidas se pueden clasificar en los siguientes tipos de unión. El formato KBK es la única unión acorde, mientras que el resto de las combinaciones presenta un CTE de la base mayor al vidrio, generando según la figura 1.2.3, una unión a compresión. Las muestras ISA, IBM, FBK y FSA presentan compresión entre base y vidrio, mientras que se genera una unión acorde entre el vidrio y el pasador. Por otro lado, la muestra IBA presenta compresión en ambas uniones, tanto la unión del vidrio con la base como con el pasador.

Tabla 3.3.3. Valores de CTE para cada combinación de materiales según las tablas de datos de la introducción / $\cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$

	Base Material	Vidrio Material	Pasador Material
ISA	16	9 – 9,4	10 – 10,5
IBM	16	5,1	4,8
IBA	16	5,1	10 – 10,5
FBK	11	5,1	5,5 – 6
KBK	5,5 – 6	5,1	5,5 – 6
FSA	11	9 – 9,4	10 – 10,5

En el caso de las bases de acero de bajo carbono y de Kovar®, es necesario realizar un proceso previo al sellado. Para las bases de acero, debido a que se recubren de aceite para evitar su oxidación antes de utilizarlas, es necesario un proceso de limpieza de los residuos e impurezas que podrían afectar a la unión. Este proceso consiste en introducir las bases en los hornos en continuo, alcanzando temperaturas aproximadas de 1000 °C. A dicha temperatura, los aceites y otros residuos que presenten, se eliminan. Por otro lado, los componentes de Kovar®, tanto bases como pasadores, se preoxidan previamente al sellado, permitiendo generar una mejor unión cuando este metal tiene una capa de óxido de hierro en su superficie [CHE07]. Para este proceso las piezas se circulan por un horno a temperaturas aproximadas entre 600 °C y 700 °C, en atmósfera de aire [MCC79, DON09].

3.3.3. Preparación metalográfica de las muestras

Para estudiar y analizar la microestructura de las uniones es necesario realizar un pulido sobre ellas. Para realizar este proceso, primero se deben embutir en una mezcla 8:1 de Resina Epoxy (Epofix Resin de Struers) y Endurecedor (Epofix Hardener de Struers), dejando un tiempo de curado de 24 horas. Debido a que las muestras presentan una cierta porosidad, es aconsejable realizar el proceso de embutido al vacío, evitando problemas posteriores durante el pulido.

Una vez realizado el proceso de embutición, se pule la superficie de las muestras con la ayuda de una pulidora automática modelo Phoenix 4000 (Buehler), seleccionando la presión y velocidad de giro adecuadas. Además, se trabaja con líquido refrigerante para no estropear las muestras. El proceso de pulido empieza con un primer desbastado con papeles de SiC con granulometría P600 y P1200. Posteriormente, se sigue el pulido con un papel P4000 y en caso necesario, con suspensiones de partículas de diamante a tamaños decrecientes 6µm, 3µm y 1 µm.

Para acabar, las muestras se limpian en un baño de ultrasonidos con etanol durante 15 minutos, o bien en agua con jabón y se secan posteriormente con aire caliente o bien con un paño para no rayar las muestras.



Figura 3.3.2. Muestras embutidas y pulidas

3.4. Equipos y procedimientos de verificación

3.4.1. Inspección visual

Tal como se indica al final del apartado 1.3.4, el control e inspección de las piezas fabricadas mediante GTMS cumple la normativa militar MIL-STD-883, *Test Method Standard Microcircuits. Department of Defense* [MIL-STD-883]. En el caso de la inspección visual, el método a aplicar es el 2009 *External Visual*.

Dentro de este método se detallan los aspectos aceptados y rechazados en cada uno de los componentes que forman la pieza GTMS: base, pasador y vidrio. En la base y los pasadores se detallan los rechazos en cuanto a materiales extraños, marcas o protuberancias, así como el aspecto final de la pieza. En cambio, en el caso del vidrio se indica la aceptación o rechazo de éstos según las grietas y burbujas presentes.

Uno de los principales aspectos que determina cuando una unión es aceptable o no, es el menisco que se genera en la intercara entre el vidrio y la base o vidrio – pasador. Este menisco es un indicador de la mojabilidad que tiene el vidrio respecto al metal. Tal como se observa en la figura 3.4.1, un menisco negativo como el de la imagen izquierda, representa una mala mojabilidad y no es aceptable. En cambio, vidrios que presenten formas llanas, o bien, meniscos positivos si se aceptan ya que generan una buena unión.

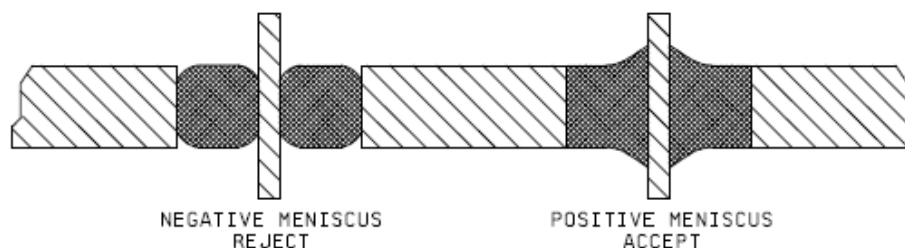


Figura 3.4.1. Unión del vidrio con las partes metálicas – menisco. [MIL-STD-883]

Para la inspección visual se utilizan microscopios ópticos como el microscopio estereoscópico de Leica S9i, y el microscopio metalográfico invertido Leica DM ILM HC.

3.4.2. Equipo de detección de fugas

Es esencial una buena unión en la fabricación de piezas mediante la tecnología GTMS, y ello se traduce en una hermeticidad mínima de $1 \cdot 10^{-8} \text{ bar} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, según la normativa [MIL-STD-883]. Para comprobar que las piezas fabricadas cumplen este requisito, se utilizó un equipo de detección de fugas por gas helio (HELITEST equipo Adixen ASM 142), tal como se observa en la figura 3.4.2 – imagen izquierda.

Mediante este test se comprueba la efectividad del sellado según el método 1014 *Seal test A₄* descrito en la norma mencionada. Esta prueba consiste en verificar la hermeticidad de la unión vidrio - metal mediante la detección de partículas de helio. Para realizar este ensayo, se coloca la pieza unida a una junta de goma, y con la ayuda de una grasa al equipo de detección, el cual genera el vacío en un lado de la muestra. Una vez alcanzado el vacío deseado, por el lado contrario de la pieza, es decir, el que se encuentra expuesto a presión ambiente, se hace circular una corriente de helio mediante un *sniffer* cerca de la unión. El equipo de detección dispone de un espectrómetro de masas, donde en caso de que la pieza no presente una unión hermética, el equipo detecta el helio que se hace circular.



Figura 3.4.2. Izq.) Equipo detector de fugas; Dcha.) Líquidos penetrantes

Existe otro método para comprobar la hermeticidad de las piezas: los líquidos penetrantes. Esta técnica se utiliza cuando la pieza tiene una geometría compleja para unirse al equipo de detección de Helio, o bien, cuando existe una fuga, pero se quiere conocer si ésta se encuentra en la unión entre la base y el vidrio, o entre el vidrio y pasador. El proceso consiste en usar un líquido rojo, solvente penetrante de contraste de color (ARDROX 996 PB), depositando mediante un pincel la pintura en la unión del vidrio con ambos metales. Por el otro lado de la pieza, se dispersa el spray (ARDROX 9D1B) dejando la pieza blanca. Si alguna de las uniones, ya sea el vidrio con el pasador o con la base, presenta una fuga, el líquido rojo se propaga por capilaridad hasta el lado donde se ha depositado el spray blanco. En caso contrario, el ensayo indica que la unión generada es adecuada al sellarse correctamente el vidrio con las partes metálicas. En la figura 3.4.2 – imagen derecha, se observa ambos lados de una muestra, cada uno con un producto.

3.4.3. Equipo de rigidez dieléctrica

Además de una unión hermética, el vidrio debe actuar como aislante eléctrico entre las diferentes partes metálicas: pasador/es y base. En algunos casos, pueden quedar elementos contaminantes como grafito, impurezas o zonas recubiertas, aspectos que disminuyen la resistencia eléctrica del vidrio. Para analizar las

condiciones dieléctricas del vidrio se utilizó un equipo de medición de la fuerza dieléctrica que determina la resistencia entre pasadores y base. Se trata del equipo SEFELEC PREMIER 2803 mostrado en la figura 3.4.3.

Existen dos tipos de medidas en los ensayos eléctricos. Por un lado, se mide la fuerza dieléctrica entre la base y el pasador, o entre dos pasadores. La fuerza dieléctrica mide el nivel de voltaje en el cual se produce la ruptura dieléctrica del vidrio. En caso de no haber especificación, este valor se mide con un mínimo de 500 V_{cc} . Por otro lado, se mide la resistencia eléctrica entre base y pasadores, que debe ser mejor a 10.000 $M\Omega$ a 500 V_{cc} . Para comprobar la resistencia del aislamiento del vidrio, se siguió el método 1003 *Insulation Resistance* de la norma MIL-STD-883[MIL-STD-883]. Este método describe el proceso para medir la resistencia que ofrece el vidrio a un voltaje directo aplicado que tiende a producir una fuga de corriente a través de la superficie de estos, siendo éste el parámetro principal a verificar.

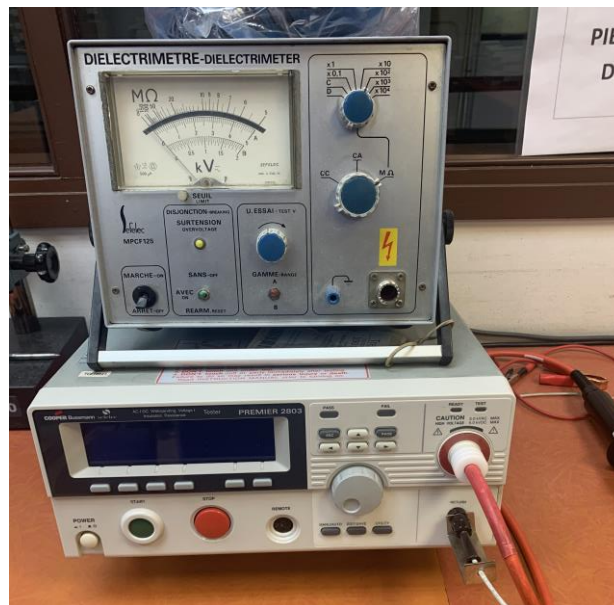


Figura 3.4.3. Equipo para la determinación de la fuerza dieléctrica

3.4.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

La microscopía electrónica de barrido permite la observación de muestras a partir de la interacción de un haz de electrones sobre la superficie de ésta [ROD16]. Un haz de electrones de alta energía (1 kV – 30 kV) incide sobre la muestra y provoca la emisión de electrones secundarios (energía < 50 eV) y/o electrones retrodispersados. Estos electrones se recogen en los respectivos detectores y se transforman para obtener la imagen. El número atómico de los elementos afecta en la emisión de los electrones retrodispersados, donde las fases con mayor número atómico aparecen con mayor brillo.

Por otro lado, el EDS parte de la interacción de un haz de electrones sobre la superficie de la muestra, pero en este caso, dado que cada átomo tiene asociada una emisión con una energía y longitud de onda determinada, se recogen rayos X que permiten realizar un análisis cualitativo, pero también cuantitativo de la muestra.

Debido al carácter aislante del vidrio, las muestras se deben hacer conductoras previamente mediante la deposición superficial de carbono.

El estudio de la microestructura mediante MEB y EDS se realizó tanto en la estancia realizada en el *Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) – Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)*, como en las instalaciones del Centro de Diseño de Aleaciones Ligeras y Tratamientos de Superficie (*CDAL*), grupo de investigación de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). Además, en las instalaciones del ICV se dispuso de un Microscopio Electrónico de Barrido de mesa modelo TM-1000 (Hitachi).

3.4.5. Ensayos de ciclos de temperatura

Estos ensayos se realizaron para comprobar la resistencia a ciclos térmicos que presentan las distintas muestras. Para realizar este ensayo se siguió el método 1010.9 *Temperature Cycling* de la norma MIL-STD-883, según las pruebas C y E [MIL-STD-883]. Este método determina la resistencia de los componentes al efecto de exponerse alternativamente a altas y bajas temperaturas, es decir, a cambios extremos de temperaturas.

Las dos pruebas indicadas en el método de la normativa se presentan en la tabla 3.4.1, indicando las temperaturas y ambientes que se utilizan para conseguir las condiciones especificadas. Según la norma, se debe realizar un mínimo de 10 ciclos, mostrados en la figura 3.4.4. Cada ciclo se compone por la exposición de la muestra a alta y baja temperatura. La norma establece que debe estar en cada ambiente extremo un mínimo de 10 minutos, y que la temperatura especificada en cada ambiente se debe alcanzar antes de 15 minutos. Además, el tiempo de cambio de una temperatura a otra no puede superar 1 minuto. Por todo ello, cada ciclo de temperatura debe durar entre 20 y 30 minutos.

Una vez realizado el ensayo, se comprueba el estado de las piezas. Primero se realiza una inspección visual para comprobar que no haya presencia de grietas en la superficie. Por otro lado, se comprueba la hermeticidad, carácter dieléctrico y resistencia eléctrica, comparando dichos resultados con los valores previos al ensayo. Por último, aunque no lo indique la norma, se analizan las muestras mediante microscopía electrónica para determinar si la unión presenta diferencias antes y después de los ensayos térmicos. En todos los casos, las propiedades de las muestras se analizan antes y después de realizar el ensayo, pudiendo comparar los resultados y comprobar si las muestras se ven afectadas por el número de ciclos efectuados.

Tabla 3.4.1. Condiciones de ensayos cíclicos de temperatura. [MIL-STD-883]

	Test 1	Test 2
Temperatura mínima	- 65 °C	- 65 °C
Ambiente frío	CO ₂ (s) (Hielo seco)	CO ₂ (s) (Hielo seco)
Temperatura máxima	300 °C	150 °C
Ambiente caliente	Horno	Horno
Test Normativa	E	C

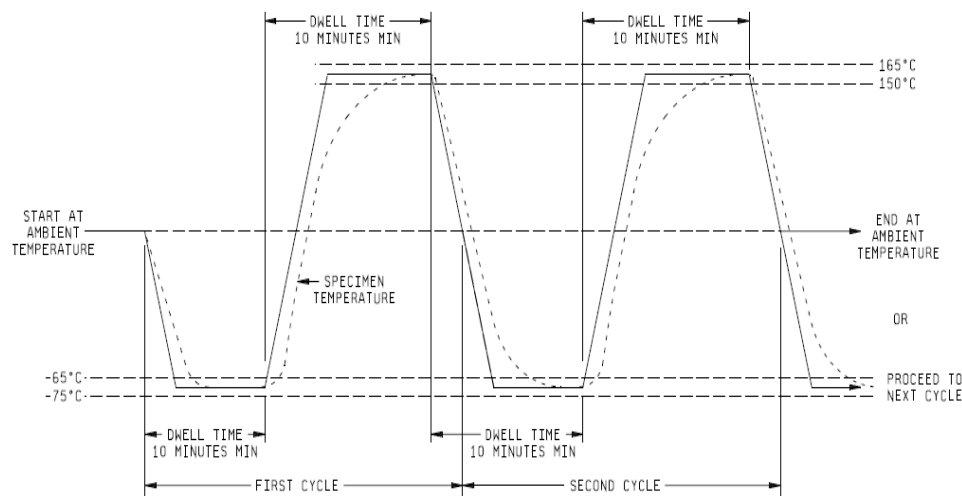


Figura 3.4.4. Ciclos del ensayo de temperatura. [MIL-STD-883]

Para realizar este ensayo se dispuso de un horno Hobersal HD230 (figura 3.4.5) con una temperatura máxima de 1000 °C, de manera que permite alcanzar los 300 °C del ensayo Test 1 de la tabla 3.4.1. Por otro lado, se dispone de hielo seco (dióxido de carbono sólido – CO₂) para conseguir trabajar a -65 °C, utilizando pellets de 16 mm en una cubeta de poliestireno expandido (EPS). Además, durante todo el tiempo del ensayo se dispone de un equipo OMEGA RDXL6SD-USD que comprueba y registra la temperatura de un termopar situado junto a las piezas en todo momento. El termopar utilizado es un termopar encamisado con cable compensación tipo N (NiCrSiI – NiSiI), que resiste temperaturas entre -200 °C y 500 °C, suministrado por la empresa Suministro y Calibración Industrial S.L. Estos datos posteriormente se convierten en un fichero Excel en que se representan y se comprueba que cumplen los requisitos de la norma en cuanto a tiempo y temperaturas.



Figura 3.4.5. Horno Hobersal HD230

Los ensayos correspondientes a este método se realizaron tanto sobre una serie de piezas ya comercializadas por la empresa, como se indica al principio del capítulo, como sobre las muestras detalladas en los apartados 3.3.1 y 3.3.2.

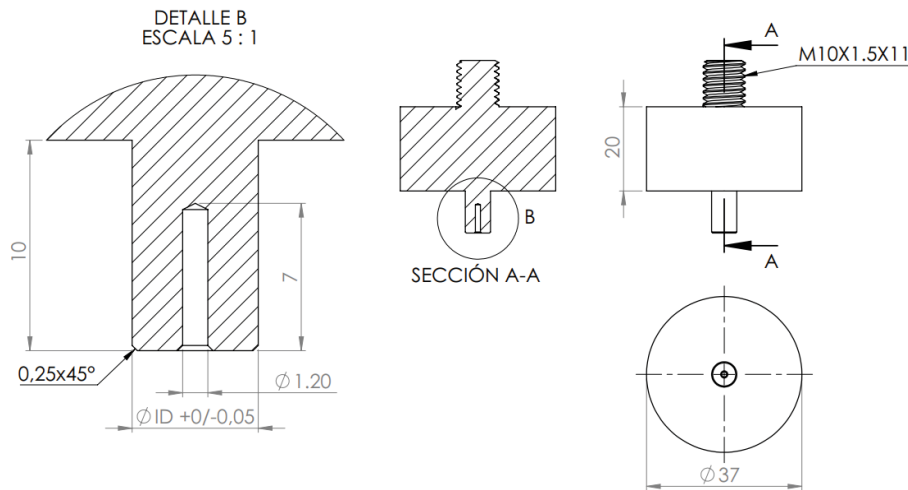
3.4.6. Ensayos de Presión

Una vez comprobada la resistencia que ofrecen las piezas a un ciclo térmico determinado, se determinó la resistencia que ofrecen al realizar un esfuerzo mecánico sobre el vidrio. Este ensayo se realizó tanto sobre piezas fabricadas, como sobre muestras a las cuales se les ha realizado el ensayo del apartado anterior, ciclos térmicos. Así pues, se comparan tanto los resultados entre los diferentes tipos de muestra, variación de geometrías y materiales, como en una misma muestra teniendo en cuenta si se ha realizado el ciclado térmico o no. Además, se realiza este ensayo sobre piezas con la unión vidrio – base, sin la presencia del pasador. Con esta muestra se quiere corroborar que la unión con la base es la primera en romperse, y que la unión con el pasador tiene un efecto prácticamente despreciable en estos ensayos.

Los ensayos de presión se realizaron sobre las muestras detalladas en los apartados 3.3.1 y 3.3.2, estudiando todas las geometrías y combinaciones de materiales establecidos. Para hacer estas pruebas, se dispuso de una máquina de ensayos universal Instron modelo 4507 con una celda de carga de 100 kN localizada en el Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universitat Politècnica de Catalunya. Para utilizar el equipo fue necesaria la fabricación de útiles para adaptar el sistema a las piezas fabricadas. Para construir dichos moldes se fabricaron tres parejas de útiles, una para cada diámetro (6 mm, 10 mm y 16 mm). En la figura 3.4.6 se muestra el plano para el molde correspondiente a 6 mm. El útil inferior, tal como se muestra en la imagen derecha, tiene un agujero para colocar la base y en su interior dos espacios más: uno para introducir el pin y otro para recoger el vidrio que se rompe al realizar el ensayo. Por otro lado, el útil superior, observado en el lado izquierdo de la imagen, tiene un agujero para introducir el pasador y el diámetro del molde corresponde al mismo que el del vidrio, ya que este útil es el responsable de realizar la fuerza sobre el vidrio

para estudiar la unión vidrio – metal. Los útiles se fabricaron a partir de una barra de acero F-114 con un posterior proceso de templado para que resistiera mayores fuerzas al realizar el ensayo frente al vidrio.

Dimensiones utillaje superior



Dimensiones utillaje inferior

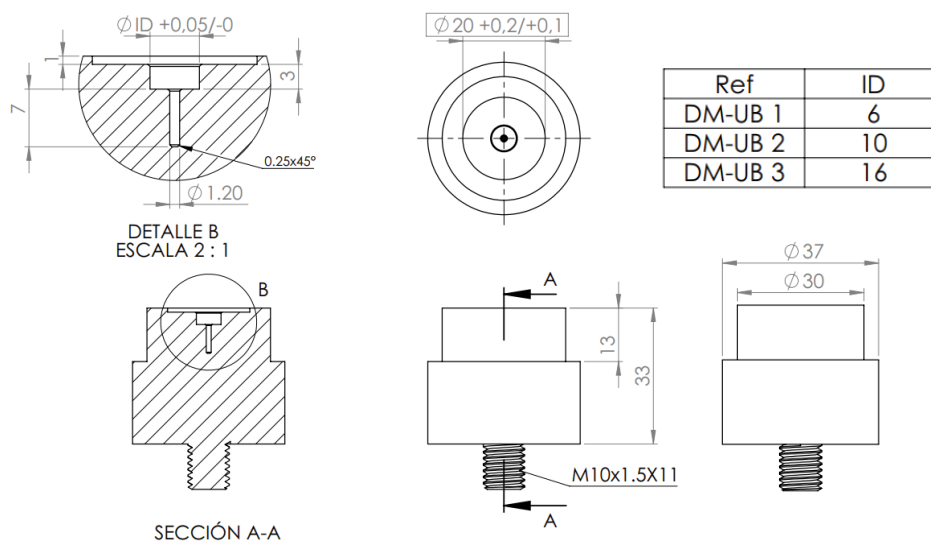


Figura 3.4.6. Plano del molde para ensayos de presión en la pieza de 6 mm

Según estos útiles, el ensayo determina la fuerza de rotura del vidrio, aplicando un aumento de desplazamiento mediante el útil superior. Al calcular la rotura del vidrio, se determina la fuerza que opone el vidrio a ser deformado y, por tanto, a romper la unión del vidrio con el metal, principalmente con la base. El útil superior baja, mientras el equipo va aumentando el desplazamiento, a lo que el vidrio se opone incrementando su resistencia. Cuando el vidrio no resiste más se agrieta o se rompe, provocando una disminución repentina de la fuerza. En ese momento, se para el experimento y se anota la fuerza máxima, como la correspondiente a la fuerza de rotura de la unión. En la figura 3.4.7 se muestra una imagen del montaje que se utiliza con los útiles

unidos al equipo, mientras que en la figura 3.4.8 se muestra el detalle ampliado de la zona de la muestra junto el contacto con los dos útiles, el superior y el inferior.



Figura 3.4.7. Imagen del equipo con los útiles para el ensayo de presión

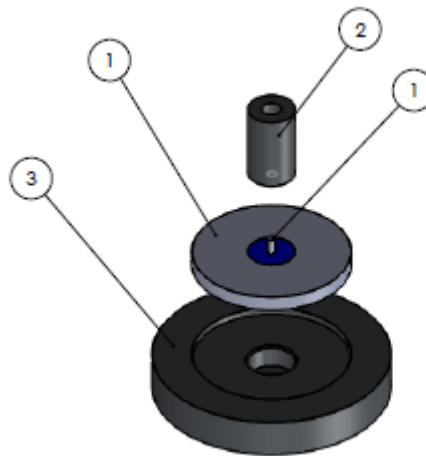


Figura 3.4.8. Ampliación del montaje para el ensayo de presión en la pieza

Una vez obtenido el valor de fuerza de rotura para cada una de las geometrías y combinaciones de materiales, se hace una conversión de fuerza a presión soportada según la superficie de contacto para cada una de las muestras. La ecuación 3.4.1 presenta la fórmula de cálculo para convertir dichos valores de fuerza a presión:

$$\text{Presión (MPa)} = \frac{\text{Fuerza (N)}}{\text{Superficie (mm}^2\text{)}} \quad (3.4.1)$$

La superficie de la ecuación 3.4.1 corresponde a la superficie de contacto entre el vidrio y la base metálica, calculada según la ecuación 3.4.2.

$$Superficie (mm^2) = 2 \cdot \pi \cdot Radio\ del\ vidrio (mm) \cdot Altura\ de\ vidrio (mm) \quad (3.4.2)$$

Para realizar estos ensayos se promedian 5 muestras para cada combinación de materiales y geometrías, calculando con los datos un error asociado, y obteniendo un estudio de repetibilidad. En la figura 3.4.9 se muestra el gráfico correspondiente al registro de datos durante un ensayo de compresión. Tal como se explica anteriormente, la fuerza aumenta a la vez que el desplazamiento, debido a que el útil va bajando en el eje Y. Este incremento de fuerza se produce hasta que el vidrio se agrieta o se rompe, momento en que el valor de la fuerza disminuye bruscamente, siendo ese punto máximo el valor de fuerza de rotura.

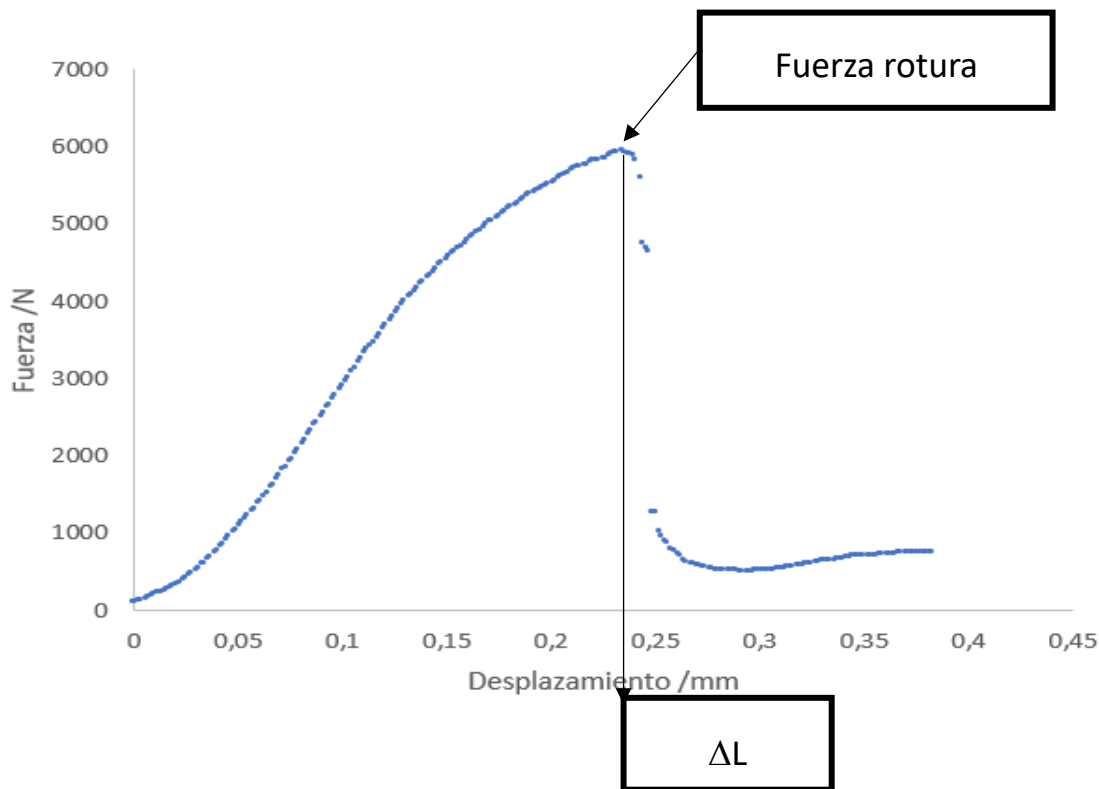


Figura 3.4.9. Ejemplo de datos obtenidos en los ensayos de presión durante la rotura del vidrio

3.5. Simulaciones

Durante esta tesis se realizó también un estudio de simulación numérica mediante elementos finitos para obtener las constantes de rigidez de la unión vidrio – metal, así como la presión máxima que resiste la unión. Este estudio se realizó en la Universitat Politècnica de Catalunya, y se registraron los resultados en un informe realizado para la empresa VAC-TRON S.A. En este trabajo se recoge la metodología utilizada y los resultados obtenidos.

En la tabla 3.5.1 se presentan las propiedades de las bases metálicas utilizadas en las muestras estudiadas de GTMS. Los datos presentados en las cinco primeras columnas se extraen de los certificados de material presentados en 7.3. ANNEXO C, o bien, aquellos datos marcados con un asterisco (*) se han obtenido bibliográficamente mediante *matweb – Material Property Data*. Por otro lado, las constantes K y n se calculan mediante el programa de simulación basándose en la ecuación de Ludwick, ecuación 3.5.6, presentada a continuación. Una vez determinados los valores de K y n, se consiguen las propiedades necesarias para calcular los coeficientes de rigidez de cada una de las piezas escogidas mediante el programa de simulación.

Tabla 3.5.1. Propiedades de los materiales metálicos

Material	Módulo de elasticidad /GPa	Límite elástico /MPa	Resistencia a la tracción /MPa	Alargamiento a la rotura /%	ρ /kg·m ⁻³	K /MPa	n
AISI316L	193*	615	720	32	8.000*	290	0,23
11SMnPb30 (AISI 12L13)	200*	468	498	9.6	7.870*	105	0,23
Kovar®	138*	345	724	30*	8.360*	872	0,29

El primer objetivo de este estudio es determinar las constantes de rigidez de la unión. Para ello se utiliza el software Abaqus, empleando la formulación de contacto para comportamiento cohesivo entre superficies [KLE74, OLD71]. El comportamiento seleccionado se define como una propiedad de interacción entre las diferentes superficies que se encuentran en contacto. Este modelo asume, según la ley de tracción – separación, un comportamiento lineal elástico seguido del inicio y evolución del daño en la unión o inicio de la rotura. Para definir el comportamiento elástico de la unión se utiliza la matriz de rigidez, que relaciona el esfuerzo normal y cortante con la separación normal y cortante en la interacción, según la ecuación 3.5.1:

$$\vec{t} = \begin{Bmatrix} t_n \\ t_s \\ t_t \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} K_{nn} & K_{ns} & K_{nt} \\ K_{ns} & K_{ss} & K_{st} \\ K_{nt} & K_{st} & K_{tt} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \delta_n \\ \delta_s \\ \delta_t \end{Bmatrix} = \mathbf{K} \boldsymbol{\delta} \quad (3.5.1)$$

El vector de tensiones \vec{t} consta de tres componentes: t_n , t_s y t_t , que representan las direcciones normales y las dos direcciones cortantes, respectivamente. Por otro lado, el vector con las componentes δ_n , δ_s y δ_t corresponde a la separación generada.

Para utilizar este modelo, la especificación más simple del comportamiento cohesivo entre dos superficies impone una restricción cohesiva en las direcciones normales y tangenciales de manera individual. Los datos utilizados para la simulación resultan de los ensayos de compresión realizados en el componente de vidrio, tal como se describe en el apartado 3.4.6. Estos ensayos generan la separación de los componentes únicamente en la dirección tangencial y, por ello, se formula el problema de manera desacoplada, es decir, que la separación en la dirección normal no da lugar a fuerzas en la dirección cortante, y viceversa. Para el comportamiento desacoplado únicamente se tiene que definir de la matriz de rigidez de la ecuación 3.5.1 los términos K_{nn} , K_{ss} y K_{tt} . Sin embargo, si solo se aplican restricciones cohesivas tangenciales, el término de rigidez normal K_{nn} se establece como cero, de forma que las separaciones normales no están restringidas.

El inicio del daño en la unión equivale al inicio de la degradación del comportamiento cohesivo de la superficie en un punto de contacto, es decir, cuando el vidrio y el metal comienzan a separarse. El proceso de degradación comienza cuando el esfuerzo en la unión satisface el criterio de iniciación de daño. En este estudio el criterio empleado corresponde al de máximo esfuerzo, definido en la ecuación 3.5.2:

$$\max \left\{ \frac{\langle t_n \rangle}{t_n^0}, \frac{t_s}{t_s^0}, \frac{t_t}{t_t^0} \right\} = 1 \quad (3.5.2)$$

Los valores t_n^0 , t_s^0 y t_t^0 representan la tensión máxima de contacto cuando la separación es puramente normal o cortante. Por otro lado, el símbolo $\langle \rangle$ representa que las tensiones de compresión no se toman en cuenta.

Según las especificaciones detalladas y la naturaleza de los ensayos de compresión, se asume entonces que la constante de rigidez en la dirección normal no tiene un efecto considerable para la simulación. Además, debido a la simetría de la pieza, se asume que la dirección cortante uno y dos son iguales. Por tanto, según todo lo mencionado anteriormente y la ecuación 3.5.1, se trabaja con la siguiente simplificación:

$$\vec{t} = \begin{Bmatrix} t_n \\ t_s \\ t_t \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & K_{ss} & 0 \\ 0 & 0 & K_{tt} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \delta_n \\ \delta_s \\ \delta_t \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 0 \\ K_{ss} \cdot \delta_s \\ K_{tt} \cdot \delta_t \end{Bmatrix} \quad (3.5.3)$$

Según la ecuación 3.5.3 se realiza un cálculo aproximado de los valores K_{ss} y K_{tt} para comenzar la calibración de las simulaciones, siendo el cálculo presentado en la siguiente ecuación:

$$K_{ss,tt} = \frac{t_{ss,tt}}{\delta_{ss,tt}} \quad (3.5.4)$$

Obtenido un primer valor, se realizan simulaciones en 3D para cada combinación de materiales y dimensiones, según los apartados 3.3.1 y 3.3.2, para calibrar la constante de rigidez a cortante. En este estudio se considera el utillaje discretamente rígido con elementos tipo R3D4 con cuatro nodos por elemento. La malla del utillaje se selecciona con elementos de tipo quad-dominated con 914 y 5542 elementos para el utillaje superior e inferior, respectivamente. El vidrio y la base metálica se consideran deformables con elementos tipo C3D8R con 8 nodos por elemento. Por último, la malla de las piezas deformables se selecciona con elementos de tipo quad con 6272 y 28970 elementos para el vidrio y la base metálica, respectivamente.

Según los análisis realizados, el comportamiento mecánico del vidrio se considera elástico, mientras que para la base metálica se considera elasto – plástico según la relación de Ludwick (ecuación 3.5.6) para la parte plástica [KLE74]. Dicha relación parte inicialmente de la relación de Hollomon (ecuación 3.5.5), incluyendo como parámetro adicional el límite elástico en la ecuación. Por un lado, la ecuación 3.5.5 muestra la ecuación de Hollomon, mientras que la ecuación 3.5.6 muestra la relación de Ludwick incluyendo un parámetro adicional, el límite elástico (σ_0). De esta forma, el programa de simulación Abaqus, mediante la relación de Ludwick y los parámetros de límite elástico y resistencia a la tracción de la tabla 3.5.1, calcula los parámetros de K y n, obteniendo una curva aproximada del esfuerzo real versus a la deformación real. Los valores resultantes de K y n utilizados para el cálculo se muestran en la tabla 3.5.1.

$$\sigma = K\varepsilon^n \quad (3.5.5)$$

$$\sigma = \sigma_0 + K\varepsilon^n \quad (3.5.6)$$

En el útil inferior se restringe el movimiento en las direcciones x, y, z y las rotaciones en los tres ejes, tal como se realiza el ensayo de obtención de datos. Por otro lado, el utillaje superior se desplaza verticalmente, en el eje y, hasta alcanzar la separación en la unión vidrio – metal, tal como se observa en la figura 3.5.1. En esta figura se muestra cada componente nombrado a que zona de la pieza corresponde.

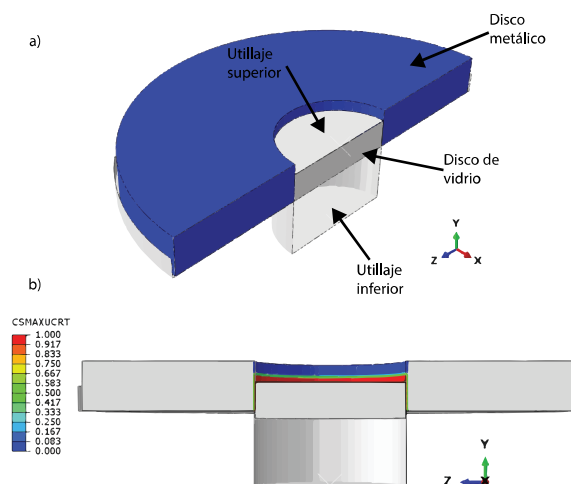


Figura 3.5.1. a) Ensamblaje de piezas en modelo 3D. b) Momento de separación de la unión de acuerdo con el criterio de máximo esfuerzo

El segundo objetivo de este estudio es determinar la presión máxima que soporta la pieza antes de presentar deformación plástica y/o separación del vidrio – metal en la unión, es decir, el inicio de rotura. Este análisis se realiza mediante la simulación numérica para cada combinación de materiales y geometrías.

En estas simulaciones se restringe el movimiento de la cara externa de la base metálica y se aplica una rampa de presión en función del tiempo en la superficie del ensamblaje, según la figura 3.5.2. La rampa de presión utilizada se muestra en la ecuación 3.5.7:

$$P(t) = 600 \cdot t \text{ [MPa]} \quad (3.5.7)$$

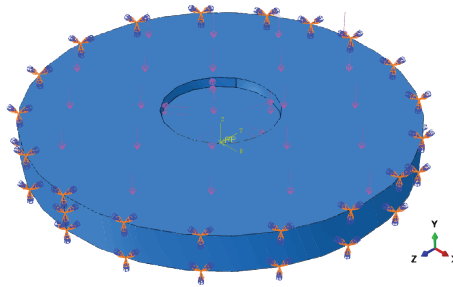


Figura 3.5.2. Condiciones de frontera empleadas en el modelo 3D para aplicar rampa de presión

El modelo seleccionado para obtener las presiones máximas soportadas asume que el ensamblaje presenta flexión y, por tanto, que en la unión se considera también la posible separación en la dirección normal, asumiendo en este caso que la ecuación 3.5.1 se reduce a lo siguiente.

$$\vec{t} = \begin{Bmatrix} t_n \\ t_s \\ t_t \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} K_{nn} & 0 & 0 \\ 0 & K_{ss} & 0 \\ 0 & 0 & K_{tt} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \delta_n \\ \delta_s \\ \delta_t \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} K_{nn} \cdot \delta_n \\ K_{ss} \cdot \delta_s \\ K_{tt} \cdot \delta_t \end{Bmatrix} \quad (3.5.8)$$

Debido a la dificultad para realizar la calibración experimental y determinar el coeficiente de rigidez en la unión para la dirección normal (K_{nn}), se calcula dicho valor de manera teórica. Para este cálculo se asume que se trabaja con materiales isótropos y homogéneos, utilizando la relación presentada en la ecuación 3.5.9 [OLI02], y asumiendo un valor medio del coeficiente de Poisson para todos los materiales de 0,3 [MON14]:

$$K_{ss} = \frac{K_{nn}}{2(1+\nu)} ; \nu = 0.33 \quad (3.5.9)$$

De la misma manera que se calcula el valor de K_{nn} , la tensión normal máxima en la unión se calcula según la relación de Von-Mises en la condición de cortante puro según la siguiente relación:

$$t_n = \sqrt{3} \cdot t_s \quad (3.5.10)$$

La presión máxima especificada en este ensayo se determina en dos condiciones distintas. Por un lado, según la figura 3.5.3 parte superior, cuando la parte metálica presenta inicio de deformación plástica, mientras que en la parte inferior de la figura 3.5.3, cuando la unión se separa completamente de la parte inferior, correspondiendo al inicio de rotura.

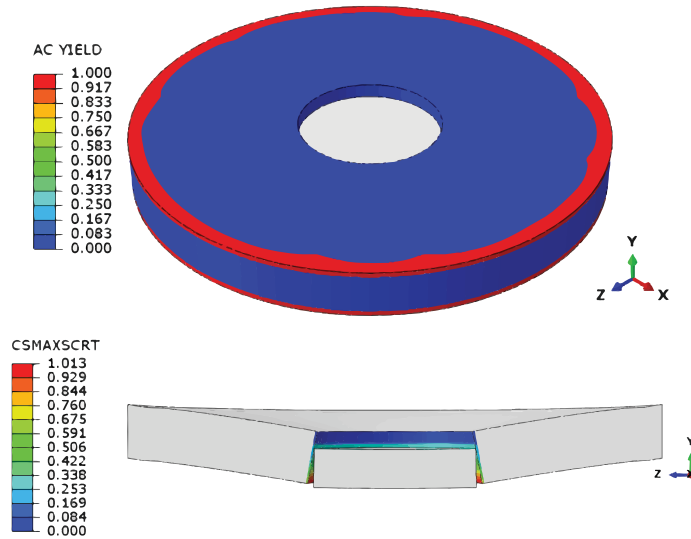


Figura 3.5.3. Imagen superior: Momento en que la base metálica presenta deformación plástica.
Imagen inferior: Momento en que la parte inferior de la unión se separa

3.6. Métodos de fabricación aditiva

Según se presenta en el apartado 1.5, los métodos de fabricación aditiva pueden ser una posible solución para evitar la pérdida de material por viruta generada en el mecanizado. En su contra, en estos métodos se ha de tener en cuenta la porosidad final de la muestra, siendo una limitación para la hermeticidad de la pieza resultante.

Una vez determinados aquellos resultados viables en cuanto a uniones herméticas, si se da dicho caso, se estudia la viabilidad económica frente al mecanizado de las bases metálicas.

3.6.1. Pulvimetalurgia

Las piezas obtenidas para los ensayos de pulvimetalurgia fueron proporcionadas por la empresa AMES S.A. La fabricación de estas piezas sigue un proceso convencional de sinterizado como el que se explica a continuación. Se empieza con la compactación de una mezcla de polvos metálicos, aditivos y lubricantes mediante una prensa axial. Según el diseño seleccionado, se aplican cargas entre 500 MPa y 599 MPa. Una vez compactada la pieza, se extrae del utillaje y pasa a la fase de sinterizado. En esta fase, primero se realiza un proceso de calentamiento para eliminar el lubricante, facilitando la compactación y consiguiendo una buena homogeneidad en la muestra. Posteriormente, se realiza la sinterización en presencia de una atmósfera reductora aproximadamente a 1100 °C, según el material y las propiedades finales especificadas. Por último, en la etapa de enfriamiento se deben evitar posibles oxidaciones en la pieza [CDTI].

En la figura 3.6.1 se presentan las dos muestras a estudiar. La muestra izquierda corresponde a una muestra de acero de bajo carbono, mientras que la muestra derecha de la imagen, es un acero de bajo carbono aleado con cobre. Ambas muestras se sometieron a un proceso de desgasificado antes de realizar el sellado para eliminar los residuos que puedan tener. Durante la sinterización la muestra de cobre presenta cambio de color debido a la reacción de reducción que sufre el cobre en este proceso de desgasificado, presentando un color naranja.



Figura 3.6.1. Piezas fabricadas mediante pulvimetalurgia en la empresa AMES S.A. Izq) Acero bajo en carbono. Dcha) Acero de bajo carbono aleado con cobre

En las figuras 3.6.2 y 3.6.3 se muestra el análisis químico de los componentes que presentan cada una de las bases. El análisis químico de las muestras consiste en un análisis cualitativo, obteniendo el espectro de componentes, y se ha realizado con un equipo XUL-XYm de la marca Fischerscope. La primera figura corresponde a la base de pulvimetalurgia de un acero bajo en carbono, detectando prácticamente sólo hierro. Por otro lado, la figura 3.6.3 corresponde a la pieza anaranjada, que presenta un segundo pico correspondiente al cobre presente en su estructura.

Debido a que se trata de aceros de bajo carbono, según el CTE que presentan, el sellado de estas muestras se realiza con vidrio SO5 y pasadores de Alloy 52, generando una unión a compresión.

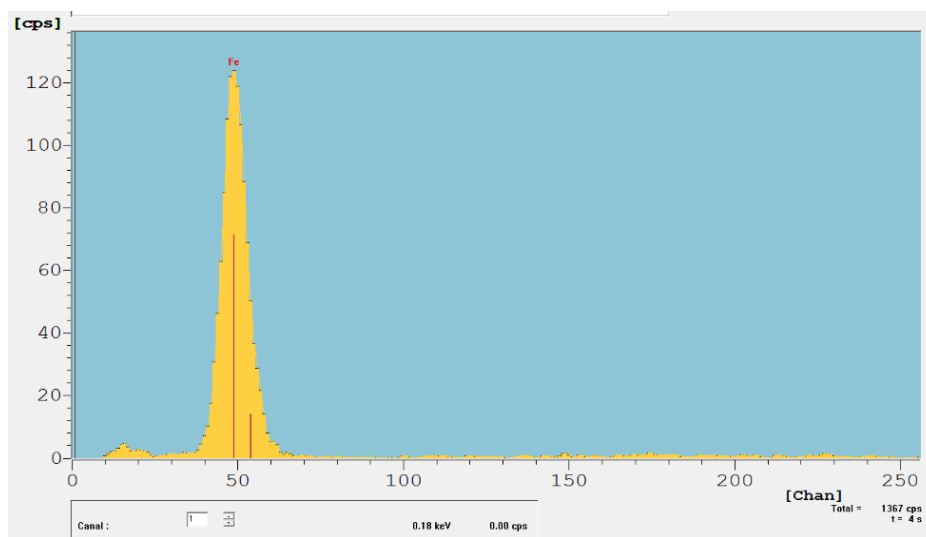


Figura 3.6.2. Análisis químico de la pieza de acero de bajo carbono obtenida por pulvimetalurgia, correspondiente a la pieza izquierda de la figura 3.6.1.

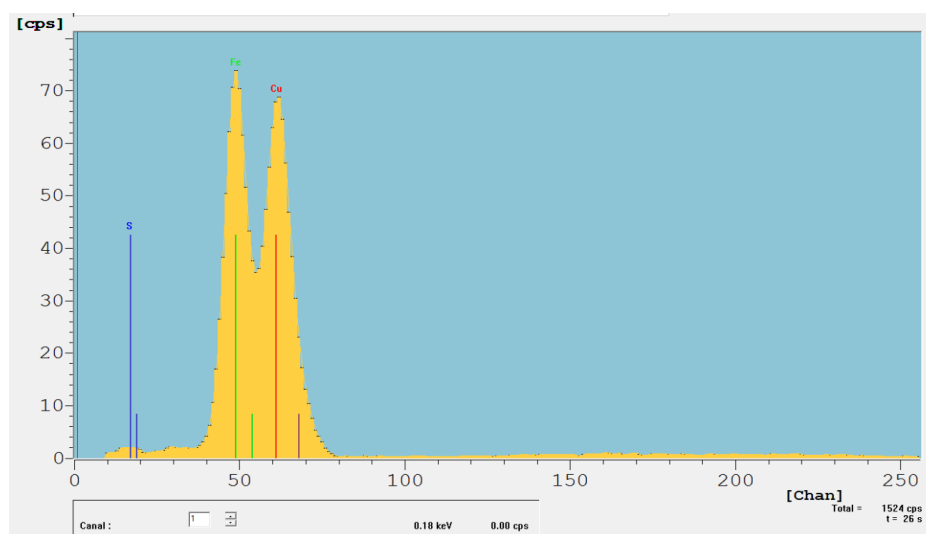


Figura 3.6.3. Análisis químico de la pieza de acero con cobre obtenida por pulvimetalurgia, correspondiente a la pieza derecha de la figura 3.6.1.

3.6.2. Moldeo por Inyección (MIM)

Tal como se expone en el apartado 1.5.2, además de utilizar bases metálicas a partir de piezas obtenidas con pulvimetalurgia, se utilizaron piezas obtenidas mediante el proceso MIM. En este caso la empresa que proporcionó las muestras es Indo-MIM [INDO20].

Las muestras proporcionadas, igual que en pulvimetalurgia, son muestras de acero de bajo carbono, tal como se presenta en la figura 3.6.4, según los resultados obtenidos del análisis químico de la muestra mediante el equipo de rayos-X, XUL-XYm de Fischerscope. La referencia del metal proporcionada por el proveedor corresponde a MIM 4140.

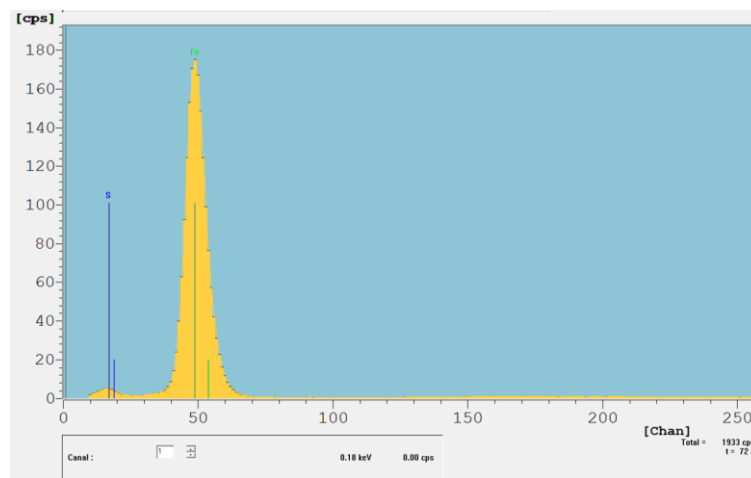


Figura 3.6.4. Análisis químico de la muestra proporcionada por MIM 4140

Para la fabricación de las muestras, el proveedor sigue el siguiente proceso: se escoge un polvo metálico con un tamaño menor a $20\ \mu\text{m}$ y se mezcla con aglomerantes termoplásticos y de cera en las cantidades precisas, siendo aproximadamente la relación 60:40 en volumen. La mezcla se calienta hasta conseguir que los ligantes se derritan y unifiquen todos los componentes. Cuando se consigue una masa uniforme, se enfría y se granula para obtener la materia prima para realizar la inyección de la mezcla metal/polímero.

Una vez obtenida la materia prima para la inyección, se inyecta en un molde a alta presión, obteniendo la pieza “*en verde*”. La muestra se deja enfriar y se extrae del molde. Este proceso se realiza a $200\ ^\circ\text{C}$ aproximadamente, temperatura suficiente para fundir los aglutinantes. En la fabricación de estas piezas, la empresa Indo-MIM dispone de moldes con un tamaño aproximadamente un 20% mayor que las dimensiones finales, para compensar la contracción que se produce posteriormente en la sinterización.

Tal como se comenta en la introducción, antes de realizar el sinterizado se elimina el aglutinante. Una vez eliminado dicho componente, se introducen las piezas en un horno de sinterización, controlando la atmósfera y la temperatura. El resto de aglutinante se evapora y las partículas metálicas se sueldan entre ellas, obteniendo la pieza final sinterizada.

3.6.3. Fabricación Aditiva por extrusión de metal (MEAM)

Las muestras fabricadas según la técnica de MEAM se han desarrollado en paralelo en un trabajo de final de grado (TFG) llevado a cabo en la Universitat Politècnica de Catalunya. En dicho trabajo, “*Estudi de la tècnica de MEAM utilitzant pellets de MIM aplicada a productes comercials - Escola Tècnica Superior d’Enginyeria Industrial de Barcelona*” [ALF20], se detalla el estudio de las características que afectan al sistema de fabricación.

Para la fabricación mediante MEAM se tomó una muestra de referencia, la muestra M01 del apartado 3.3.1, utilizando como material un acero inoxidable 316L suministrado por la empresa PolyMIM GmbH. Tal como se detalla en el trabajo [ALF20], el sistema de impresión utilizado cuenta con una impresora Prusa i3 MK3 de la empresa Prusa Research S.R.O., mientras que el extrusor de pellets utilizado corresponde a la empresa Direct3D. Además, sobre la plataforma de la impresora se utiliza un material polimérico de la empresa GekoTek que facilita la unión de dicha muestra a la base. En la figura 3.6.5 se muestra el montaje final del sistema de impresión utilizado.

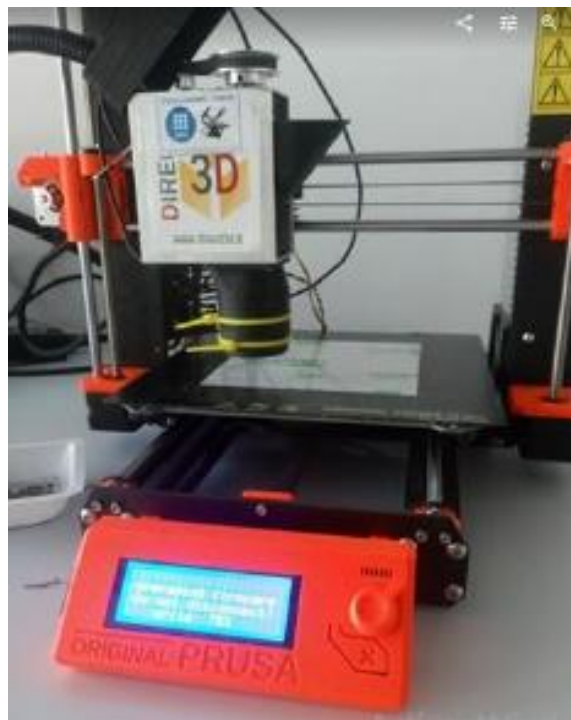


Figura 3.6.5. Sistema de impresión para la fabricación de muestras por MEAM. [ALF20]

Las muestras fabricadas en dicho TFG siguen dos tipos de patrones: rectilíneo y concéntrico, siendo el primero el que se utiliza finalmente en las muestras de estudio en el sellado vidrio-metal. En la figura 3.6.6 se muestran ambas opciones de patrón.

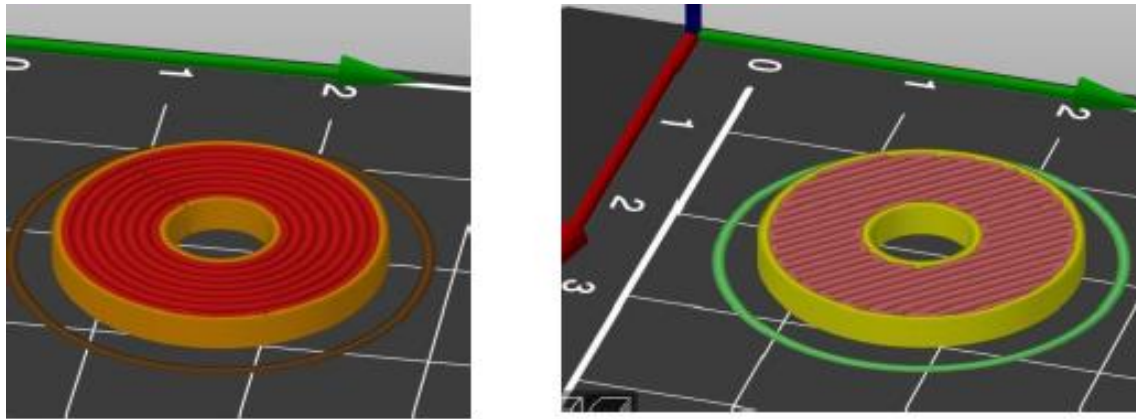


Figura 3.6.6. Izquierda: Patrón concéntrico. Derecha: Patrón Rectilíneo. [ALF20]

Tal como se explica en el apartado 1.5.3, el proceso de fabricación de las muestras cuenta con tres etapas:

1. En la fabricación se utilizan pellets compuestos de un polvo metálico de acero inoxidable 316L, mientras que el aglutinante principal es el polietilenglicol. Este aglutinante es soluble en agua, hecho que facilita su posterior eliminación. En la tabla 3.6.1 se muestran los parámetros seleccionados para la impresión de dichas muestras.

Tabla 3.6.1. Parámetros de impresión

Parámetros	Valor
Velocidad de avance	10 mm·s ⁻¹
Velocidad de avance de la primera capa	5 mm·s ⁻¹
Superposición	50 %
Temperatura de inyección	180 °C
Temperatura de la base	105 °C
Parámetro de flujo	10 mm·rev ⁻¹

2. La eliminación del polímero se lleva a cabo en un vaso de precipitado con agua destilada a una temperatura de 60 °C. El tiempo total de este proceso debe ser el necesario para garantizar la eliminación prácticamente total del aglutinante principal. Este tiempo depende del grosor que tenga la pieza fabricada, siendo en este caso de 14 horas.
3. El proceso de sinterizado se realiza en un horno tubular en atmósfera de argón. Esta fase se divide en varias etapas, tal como se muestra en la figura 3.6.7, proporcionada por el proveedor de pellets.

Primero, se realiza una etapa previa que asegura la eliminación del aglutinante secundario, aumentando la temperatura del horno hasta 600 °C a una velocidad de 3 °C·min⁻¹ y manteniendo esta temperatura durante 2 horas. Una vez eliminado dicho aglutinante, se aumenta la temperatura a razón de 5 °C·min⁻¹ hasta alcanzar 1380 °C, temperatura de sinterización, y se mantiene durante tres horas.

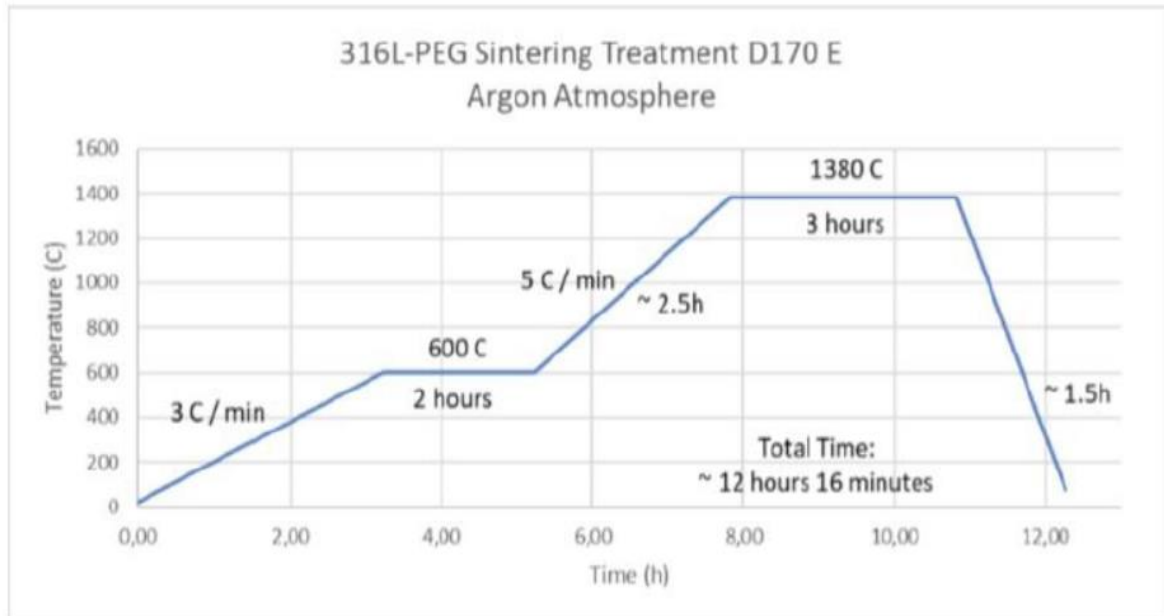


Figura 3.6.7. Gráfico del ciclo de sinterización aplicado en las muestras de MEAM. [ALF20]

En el correspondiente TFG se recogen los valores de las piezas una vez fabricados en la impresora, pieza “*en verde*”, respecto a la pieza “*en marrón*”, es decir una vez sinterizada. En ese trabajo se muestran los porcentajes de reducción de dimensiones y de masa para cada una de las muestras estudiadas.



Figura 3.6.8. Muestras una vez sinterizadas

En la figura 3.6.8 se muestran las piezas entregadas para poder realizar el sellado GTMS. Se observa como el diámetro interior presenta una rugosidad elevada, así como un elevado grado de protuberancias. Este hecho puede conllevar problemas en el sellado, impidiendo que se genere una buena unión y que posteriormente haya fugas. Para evitar este aspecto, se realiza una operación secundaria que consiste en el pulido de ese diámetro interno para generar una superficie lisa. El resultado de esta operación se muestra en la figura 3.6.9.



Figura 3.6.9. Muestras sinterizadas con un pulido en el diámetro interior

Por otro lado, para facilitar la comprobación de la hermeticidad según el proceso detallado en el apartado 3.4.2, se fabrican nuevas muestras y se realiza la misma operación secundaria de pulido, pero en este caso en toda la pieza. Esta operación se realiza ya que, al unir la pieza con la goma en la verificación de la hermeticidad, cuanta menor rugosidad presente la superficie, menor posibilidad de obtener falsos negativos en los resultados.

CAPÍTULO 4.

RESULTADOS

4.1. Caracterización de los vidrios

Tal como se explicó en la sección de metodología, para el estudio y análisis de las propiedades de los vidrios se realizó una estancia de cuatro meses en el *Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV)*, Madrid. Allí se analizaron los vidrios de borosilicato (BO2), los de sodalime (SO5), el vidrio MLT19, estudiado para el sellado con titanio, y el MLT16 para el sellado con aluminio.

El estudio y análisis de los vidrios se centró fundamentalmente en los utilizados actualmente en la empresa y más usuales, el SO5 y el BO2, y en menor medida en los vidrios para sellar con titanio y con aluminio

Todos los vidrios fueron proporcionados por el proveedor inglés de vidrio Mansol Preforms [MAN15].

4.1.1. Análisis Químico

Según la metodología explicada, se determinó la composición de los vidrios según sus óxidos formadores. Se estudiaron dos vidrios de borosilicato (BO2), uno de color verde y otro marrón; dos de sodalime (SO5), azul y negro; se analizaron adicionalmente el vidrio MLT19 para el GTMS con titanio, y el vidrio MLT16 para el GTMS con aluminio. En las tablas 4.1.1 y 4.1.2 se muestran las composiciones porcentuales en masa de cada uno de los óxidos detectados en los vidrios analizados.

De la tabla 4.1.1 se aprecian las siguientes observaciones, tanto al comparar el mismo tipo de vidrio según el color, como al comparar el vidrio BO2 con SO5. Las dos clases de vidrio presentan dentro de sus componentes principales óxido de silicio (SiO_2), alúmina (Al_2O_3) y óxido de boro (B_2O_3), como compuestos vitrificantes. Estos tres componentes son responsables de formar la red vítrea del vidrio, mientras que el resto de componentes tienen la función de romper la red vítrea, es decir, se clasifican como fundentes o bien son componentes secundarios.

Tabla 4.1.1. Composición porcentual en masa de los óxidos que forman los vidrios BO2 y SO5

	BO2 Marrón / %	BO2 Verde / %	SO5 Negro / %	SO5 Azul / %
Na ₂ O	3,76	3,40	4,40	7,00
Al ₂ O ₃	6,50	6,70	4,60	5,40
SiO ₂	61,0	62,0	56,8	57,3
K ₂ O	3,32	3,23	5,27	4,80
CaO	0,78	0,40	1,81	1,77
Cr ₂ O ₃	0,24	0,93	0,23	0,14
Fe ₂ O ₃	0,41	-	1,48	-
ZnO	2,36	1,95	1,16	1,27
BaO	2,80	2,15	13,1	12,4
CoO	-	-	0,57	0,40
B ₂ O ₃	13,0	13,0	5,00	5,42
P.C. ⁷	5,00	6,00	5,00	3,80

- Los vidrios BO2 presentan mayor concentración de los elementos vitrificantes respecto al vidrio SO5, alcanzando la suma de ellos aproximadamente el 80% del vidrio, mientras que en el caso del SO5 alcanzan el 70% aproximadamente. Este menor porcentaje de vitrificantes comporta una mayor proporción de fundentes, hecho que conlleva, y se demuestra en los siguientes apartados, que las temperaturas características del vidrio SO5 son menores en comparación con las del vidrio BO2.
- El nombre de ambos tipos de vidrios, borosilicato y sodalime, proviene de sus composiciones características. En el caso del BO2, de los tres vitrificantes, el B₂O₃ presenta mayor diferencia en porcentaje entre los dos tipos de vidrios, siendo en el caso del BO2 cercano al 13% (por ello es un vidrio de borosilicato). Por otro lado, el SO5 presenta mayor proporción de óxidos alcalinos y alcalinotérreos, y de ahí el nombre de sodalime.
- Los dos tipos de vidrios presentan los mismos óxidos alcalinos y alcalinotérreos, aunque en proporciones distintas. Destaca la presencia de óxidos de sodio, potasio, bario, calcio y zinc, siendo este último minoritario. En el caso del SO5, el óxido de bario se encuentra en mayor proporción, siendo este óxido el principal responsable de romper la estructura de red vítrea y disminuir las temperaturas de trabajo.
- Por último, estos vidrios contienen tres componentes secundarios distintos: óxidos de cromo, de cobalto y de hierro. La función de estos tres óxidos es aportar color.

⁷ P.C.: Pérdida por calcinación, realizado en una mufla a 1.000°C durante 2 horas

- El Cr_2O_3 , principalmente presentado con un característico color verde, aparece en pequeñas cantidades en los cuatro vidrios, aunque se observa que en el vidrio verde esta proporción es más de tres veces superior al resto.
- El Fe_2O_3 , generalmente óxido de color rojo, solo se detecta en los vidrios marrones y negros.
- El CoO , con un característico color negro – grisáceo, se encuentra en los colores más parecidos al gris, siendo éstos el azul y el negro.

Por otro lado, en la tabla 4.1.2 se muestran las composiciones de dos vidrios aportados para el sellado de bases de titanio y aluminio. Son dos vidrios totalmente distintos que no presentan ninguna similitud entre ellos.

- El vidrio MLT19, destinado al sellado de bases de titanio, es un vidrio constituido principalmente (50%) por óxido de estroncio. Este vidrio no contiene prácticamente SiO_2 , ya que los vidrios de silicato generan reacciones en la interfase con titanio que no permiten una adecuada unión, tal como ya se explicó. Por otro lado, la elevada presencia de SrO junto con B_2O_3 , corroboran que se trata de un vidrio de boroaluminato de la familia del SRBAL.
- El vidrio MLT16 presenta un 80% de óxido de plomo. Este compuesto, tal y como se detalló en el capítulo de introducción, permite aumentar el CTE a la vez que reduce las temperaturas características del vidrio, permitiendo ser una buena opción para sellar las bases de aluminio. El uso de este tipo de vidrios ha de ser controlado para evitar sobrepasar la cantidad permitida de plomo según la normativa RoHS [RoHS].

Tabla 4.1.2. Composición porcentual en peso de los componentes de vidrios para sellar bases de titanio y aluminio

	MLT19 / %	MLT16 / %
Al_2O_3	12,5	1,21
SiO_2	0,70	3,80
BaO	0,41	-
SrO	50,0	-
PbO	-	80,0
B_2O_3	36,0	8,30
P.C.	0,35	6,50

4.1.2. Tamaño de partícula

Para el estudio del tamaño de partícula se tomaron muestras de los dos tipos de vidrios, el BO2 y el SO5, con los dos colores de cada uno de ellos, marrón y verde para el BO2, y azul y negro para el SO5. Además, se analizaron también el tamaño de partícula de los vidrios MLT19 y MLT16.

Para hacer este análisis fue necesario mezclar el polvo de vidrio con agua e introducir en el equipo la disolución correspondiente. En el caso de los vidrios MLT19 y MLT16, al mezclarlos con agua se forma un aglomerado, creando partículas de mayor tamaño y, por tanto, falseando los resultados. Para evitar este aglomerado, la disolución de estos vidrios se hizo en etanol (EtOH).

En la tabla 4.1.3 se muestran los valores característicos obtenidos para los cuatro vidrios: dos BO2 y dos SO5. Además, en la figura 4.1.1 se muestra la distribución de tamaños de partícula, al representar la cantidad de partículas con un diámetro determinado frente al porcentaje de volumen evaluado de la disolución. En el gráfico se muestra para los cuatro vidrios las áreas de porcentaje de volumen.

Tabla 4.1.3. Tamaños de partícula de los vidrios BO2 y SO5

	BO2 verde /%	BO2 marrón /%	SO5 azul /%	SO5 negro /%
D (v; 0,1) /μm	1,83	1,87	1,90	2,00
D (v; 0,5) /μm	12,90	14,49	16,54	16,53
D (v; 0,9) /μm	58,29	58,58	63,57	69,84

Si se comparan los datos de la tabla 4.1.3 y las áreas de las curvas en la figura 4.1.1, se aprecia que los dos tipos de vidrios, con sus diferentes variaciones de color, presentan distribuciones de tamaño de partícula similares, y en consecuencia los valores característicos son similares.

Según los datos de la citada tabla, los vidrios BO2 y SO5 presentan un 50% de las partículas con un diámetro inferior a 17 μm , mientras que prácticamente el 90% de estas partículas se encuentra por debajo de 70 μm . Con estos datos y las distribuciones mostradas en la figura 4.1.1, se determina que los polvos de vidrio suministrados por el proveedor presentan una amplia distribución de tamaños de partículas, y una alta proporción de partículas finas. Este hecho permite que la compactación del vidrio en el momento del prensado y al realizar las preformas sea mejor, lo que también facilita una mejor sinterización de las preformas. Estas características permiten una mejor fluencia del vidrio en la etapa de sellado con el metal.

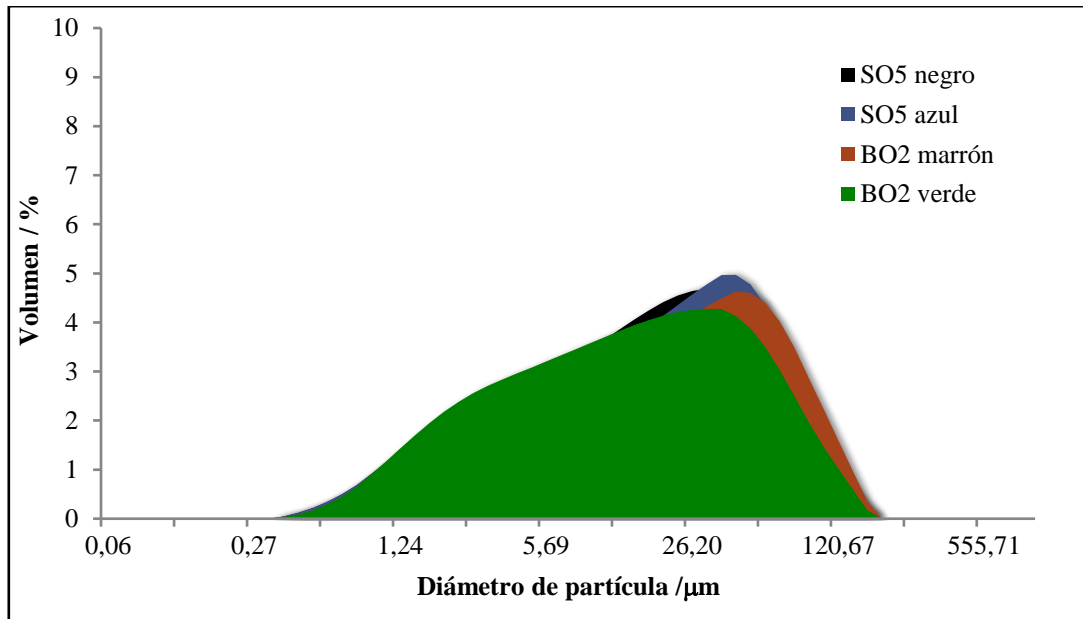


Figura 4.1.1. Distribución de tamaños de partícula en los vidrios BO2 y SO5

En el caso del MLT19, según se muestra en la tabla 4.1.4, los valores presentados son similares a los expuestos para los vidrios BO2 y SO5, con distribuciones similares en los tres puntos estudiados. Por el contrario, el vidrio MLT16 presenta partículas de tamaño menor, pues el 50% de las partículas tienen un diámetro menor a 10 μm, mientras que el 90% se encuentra a la mitad de tamaño que el resto de los vidrios, es decir, por debajo de 40 μm. En las figuras 4.1.2 y 4.1.3 se detallan las distribuciones de estos dos últimos vidrios.

Tabla 4.1.4. Tamaños de partícula de los vidrios MLT19 y MLT16

	MLT19 (EtOH) /%	MLT16 (EtOH) /%
D (v; 0,1) /μm	1,69	0,81
D (v; 0,5) /μm	13,77	9,57
D (v; 0,9) /μm	65,66	37,33

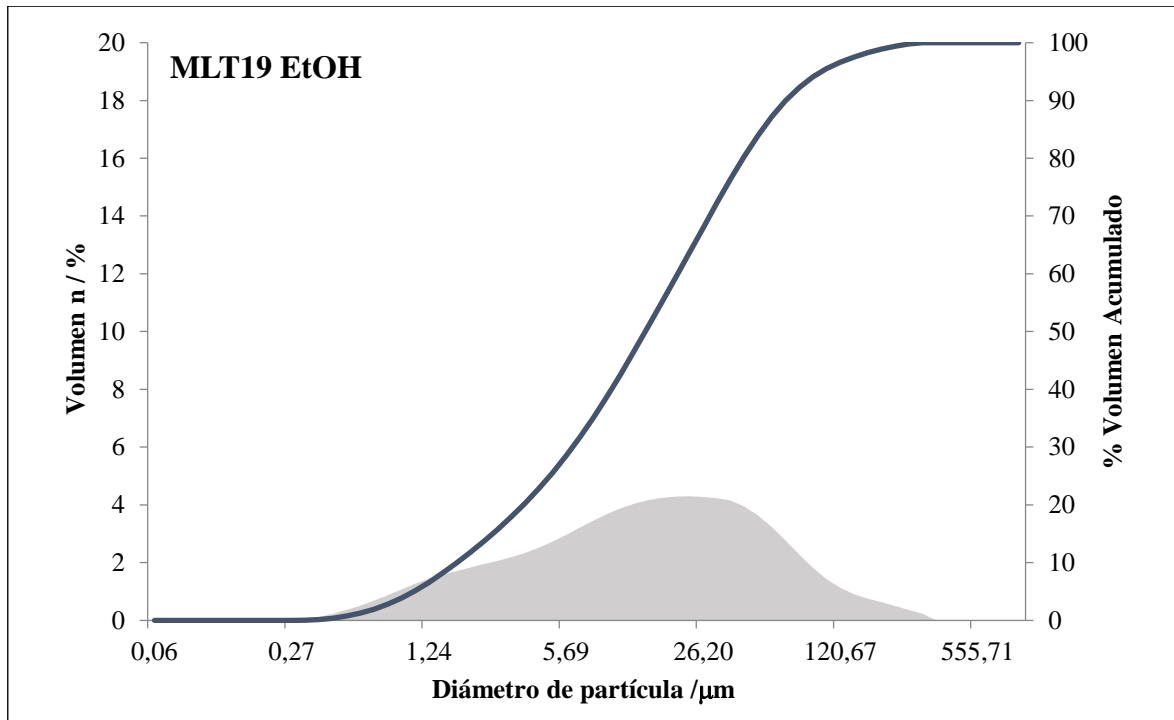


Figura 4.1.2. Distribución de tamaños de partícula en el vidrio MLT19

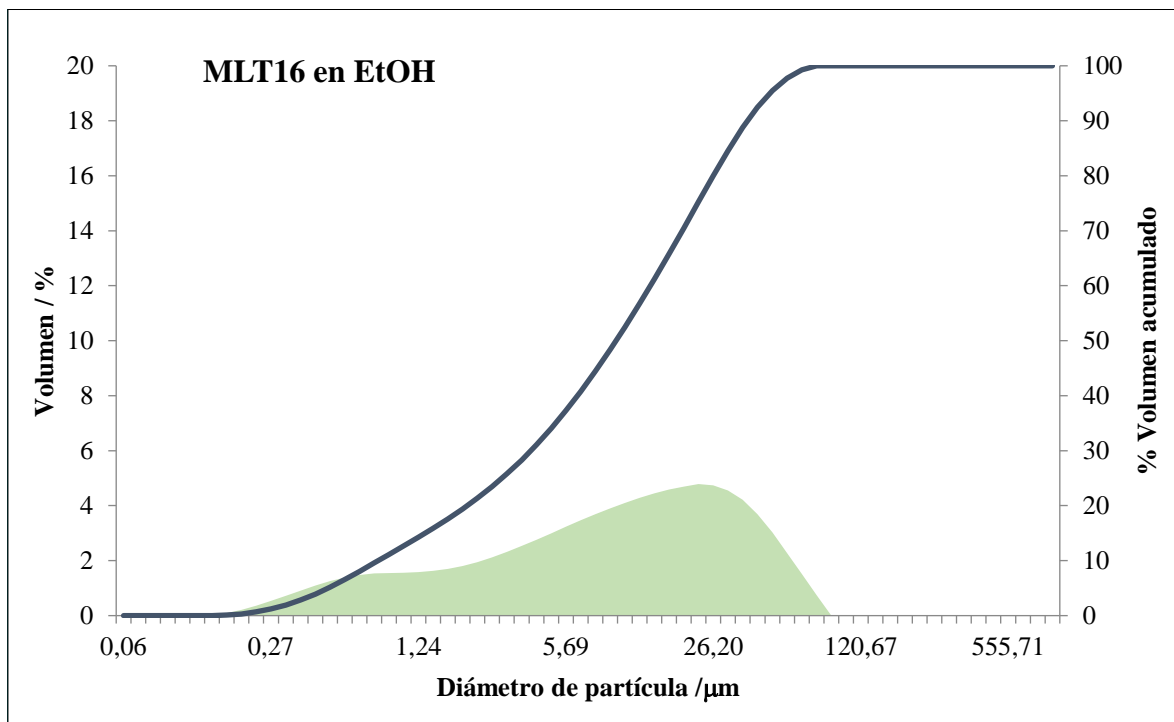


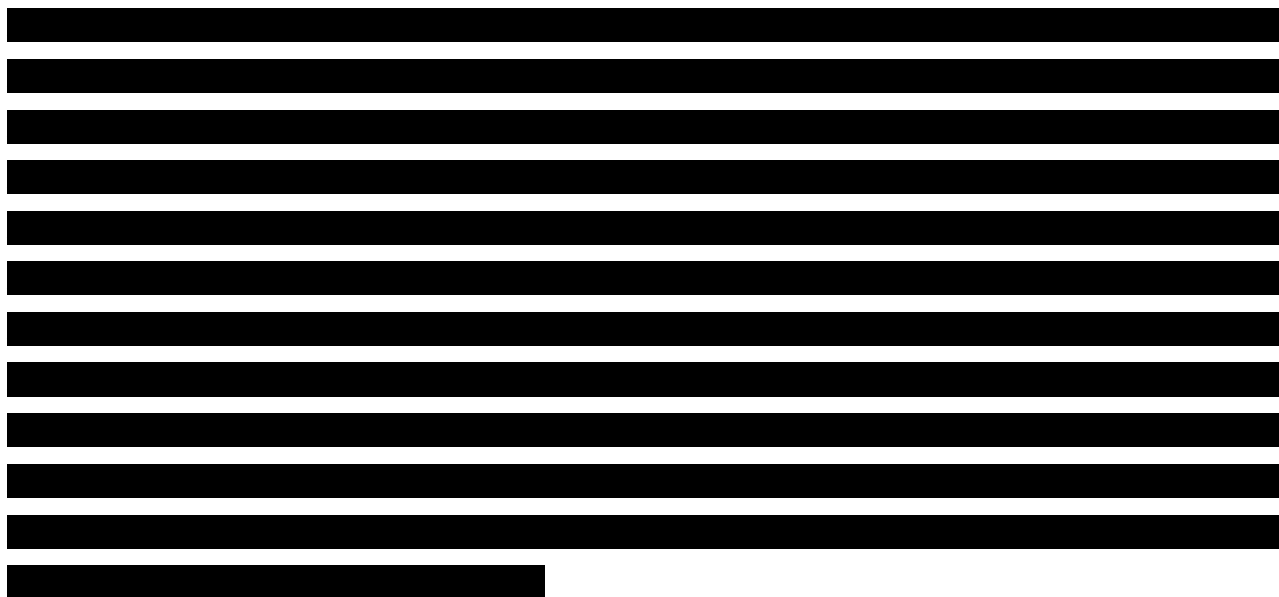
Figura 4.1.3. Distribución de tamaños de partícula en el vidrio MLT16

La comparación de los tamaños máximos de partículas que se encuentran en los seis vidrios, permite clasificarlos en tres grupos. Por un lado, los vidrios BO2 y SO5 que tienen las partículas por debajo de 170 μm . Por otro lado, el vidrio MLT16 con un tamaño máximo de partícula igual a la mitad a los anteriores, es decir, de aproximadamente 80 μm . Por último, el vidrio MLT19 con un tamaño máximo de partícula de 300 μm .

Se aprecia que los seis casos presentan distribuciones de partículas grandes y finas, facilitando la compactación, el sinterizado y la posterior fluencia en el sellado. Es importante conocer este hecho, ya que, si en un futuro la empresa quiere fabricar el vidrio desde la materia prima inicial, ha de tener en cuenta que antes de prensarlo y sinterizarlo, debe moler el vidrio para obtener tamaños de partícula finos, tamizando a ser posible por debajo de las 60 μm – 80 μm la mitad del polvo de vidrio, mientras que el resto se encuentre por debajo de 200 μm .

4.1.3. Temperaturas características del vidrio

Mediante la microscopía de calefacción fue posible determinar las temperaturas características de los vidrios según se detalla en el apartado 3.1.3, así como la mojabilidad que presenta cada vidrio y, posteriormente, tal como se explica en el siguiente apartado, la dependencia de la viscosidad respecto la temperatura.



Además del cálculo de las temperaturas características, se utilizó la microscopía de calefacción para el estudio del ángulo de contacto de los vidrios. Para este estudio se mantuvo el vidrio durante una hora a la temperatura de sellado. Con estos resultados se determina el ángulo de mojabilidad que presenta el vidrio cuando se mantiene durante este tiempo a la temperatura que se realizará el sellado, así como el comportamiento que presenta frente a la variación de temperatura. Se debe tener en cuenta que el ángulo de mojabilidad viene determinado por la naturaleza del sustrato de unión, su acabado superficial, y grado de oxidación.

Empezando con el estudio de las temperaturas características, los resultados se pueden agrupar en dos partes. Por un lado, se muestran los valores para las cuatro variaciones de vidrios SO5 y BO2. Por otro lado, y debido a su comportamiento distinto, se muestran los valores para los vidrios MLT19 y MLT16.

Para la elección de las temperaturas características, se parte de la figura 3.1.3 que muestra la variación del área del vidrio con el aumento de la temperatura. Se muestra un ejemplo en el apartado ANNEXO A – INFORME MICROSCOPIA DE CALEFACCIÓN. Con estos datos, se representa la reducción del área frente a la temperatura, obteniendo los puntos característicos como se ilustra en la figura 4.1.4.

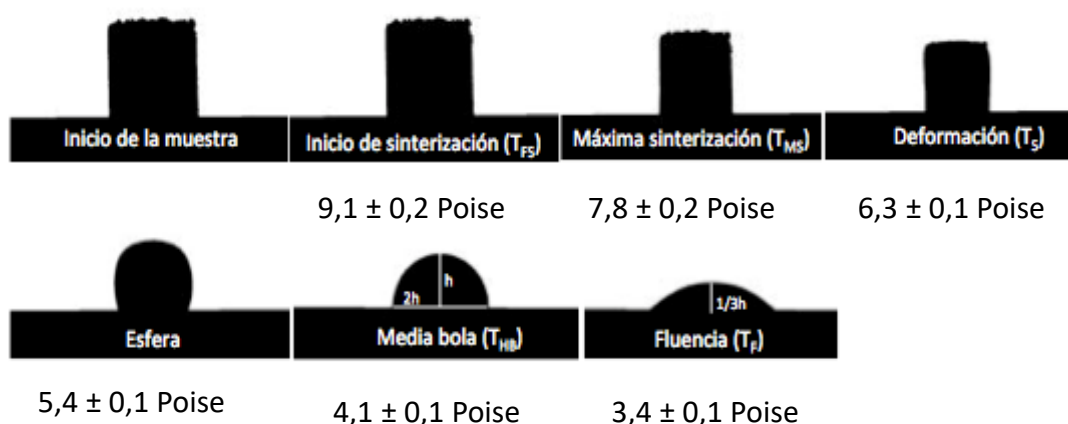


Figura 4.1.4. Variación del área de la muestra en función de la temperatura medida mediante microscopía de calefacción y los valores correspondientes de viscosidad según [PAS05]

En la tabla 4.1.5 se muestran las temperaturas características de los cuatro vidrios BO2 y SO5, mientras que en la figura 4.1.5 se muestra la reducción del área frente al aumento de temperatura. Estos resultados corresponden a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tabla 4.1.5. Temperaturas características de los vidrios SO5 y BO2 a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de velocidad de calentamiento

$\log \eta \pm \sigma / P$		SO5 negro	SO5 azul	BO2 marrón	BO2 verde
$9,1 \pm 0,1$	$T_{FS} / ^{\circ}\text{C}$	617	618	616	621
$7,8 \pm 0,1$	$T_{MS} / ^{\circ}\text{C}$	691	691	717	724
$6,3 \pm 0,1$	$T_S / ^{\circ}\text{C}$	744	760	776	801
$5,4 \pm 0,1$	$T_B / ^{\circ}\text{C}$	827	815	858	865
$4,1 \pm 0,1$	$T_{HB} / ^{\circ}\text{C}$	947	952	1.015	1.216
$3,4 \pm 0,1$	$T_F / ^{\circ}\text{C}$	1.120	1.180	1.290	1.400

Al comparar los valores registrados en la tabla 4.1.5, se puede observar que, en el caso de un mismo vidrio con diferentes colores, las diferencias son mínimas. Las mayores diferencias de esta comparación se presentan a temperaturas altas, es decir, entre temperaturas de media bola (T_{HB}) y fluencia (T_F). Por otro lado, si se comparan los dos tipos de vidrios entre sí, se observa como ambos tienen temperaturas de sinterización parecidas, pero a medida que aumenta la temperatura, para una misma viscosidad característica, el BO2 presenta temperaturas características mayores. Como ya se ha mencionado en el apartado del análisis de la composición, el SO5 presenta mayor cantidad de óxidos alcalinos y alcalinotérreos, responsables de romper la red vítrea, y disminuyendo a su vez las temperaturas características en cada punto de viscosidad determinado, presentando el SO5 mayor fluencia. Este aspecto se refleja en una mayor temperatura de sellado en el BO2, que se demuestra mejor en los resultados obtenidos para una velocidad de calentamiento de $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. En la figura 4.1.5 se representan de forma conjunta los datos de estos cuatro vidrios. Se observa, como ya se ha explicado, que el BO2 es un vidrio con temperaturas características más elevadas, convirtiéndolo de esta forma en un vidrio más “lento”, ya que su fluencia a medida que aumenta la temperatura es precisamente más lenta.

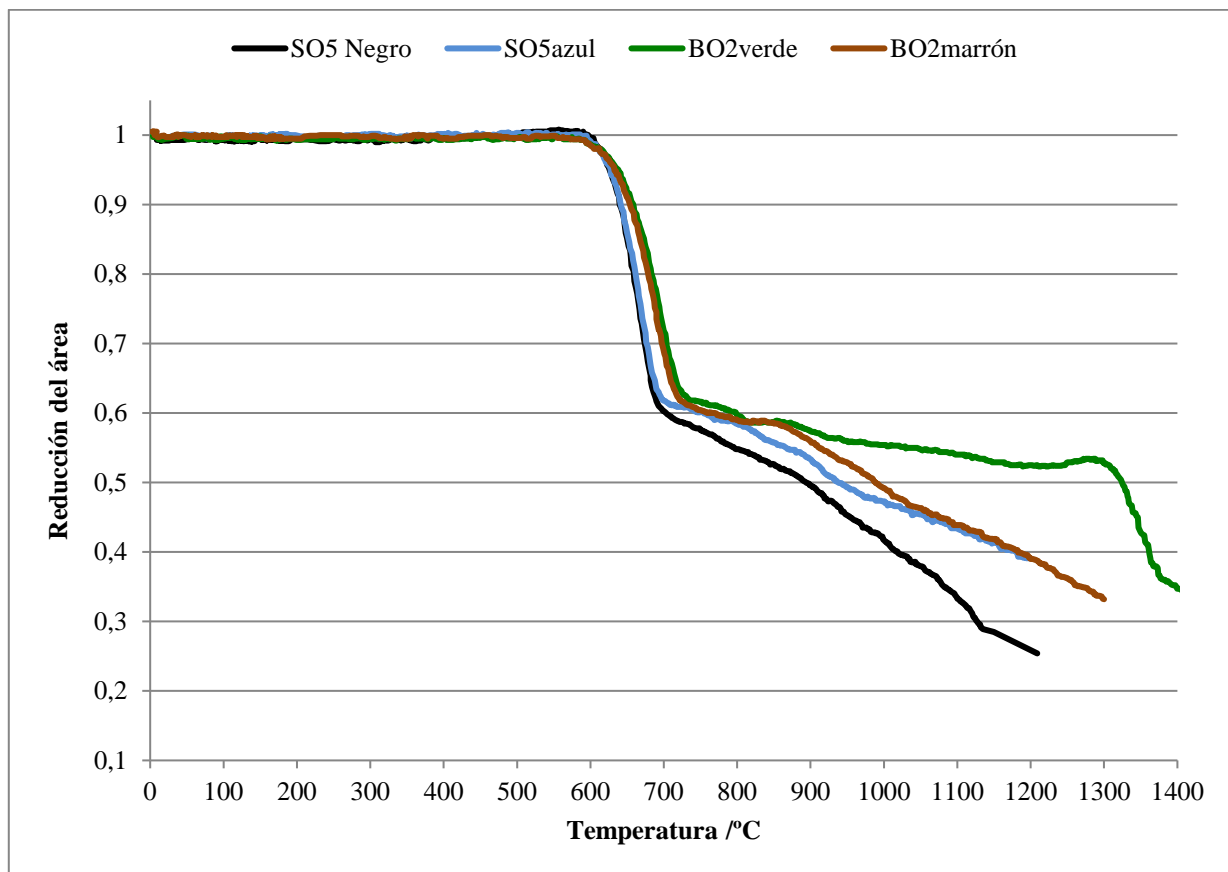


Figura 4.1.5. Representación de los resultados de Microscopía de calefacción a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para los vidrios BO2 y SO5

Los datos de los vidrios BO2 y SO5 permiten determinar las diferencias de comportamiento entre cada tipo de vidrio y los valores de temperatura y viscosidades características que se utilizan para ajustar a la ecuación 3.1.1. Para comparar los valores con los correspondientes a la fabricación de piezas mediante la tecnología GTMS, se utilizan los datos obtenidos a mayor velocidad de calentamiento, $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A continuación, se muestra la tabla con los datos registrados a esta velocidad de calentamiento, así como los datos anteriores a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, comparando así la influencia de la velocidad de calentamiento en el comportamiento del vidrio.

Tabla 4.1.6. Temperaturas características de los vidrios SO5 y BO2 a velocidades de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

$\log\eta \pm \sigma / P$		SO5 negro		SO5 azul		BO2 marrón		BO2 verde	
		10	40	10	40	10	40	10	40
	$v_{\text{calentamiento}} / ^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1} \rightarrow$								
$9,1 \pm 0,1$	$T_{FS} / ^{\circ}\text{C}$	617	650	618	653	616	720	621	710
$7,8 \pm 0,1$	$T_{MS} / ^{\circ}\text{C}$	691	712	691	711	717	782	724	771
$6,3 \pm 0,1$	$T_S / ^{\circ}\text{C}$	744	830	760	821	776	899	801	849
$5,4 \pm 0,1$	$T_B / ^{\circ}\text{C}$	827	870	815	862	858	933	865	923
$4,1 \pm 0,1$	$T_{HB} / ^{\circ}\text{C}$	947	1.002	952	958	1.015	1.100	1.216	-
$3,4 \pm 0,1$	$T_F / ^{\circ}\text{C}$	1.120	-	1.180	-	1.290		1.400	-

Según los datos mostrados en la tabla 4.1.6, se observa como al aumentar la velocidad de calentamiento, las temperaturas características también aumentan en cada uno de los puntos de viscosidad de la figura 4.1.4. Este aumento de la temperatura con el aumento de la velocidad de calentamiento corrobora lo detallado en la bibliografía utilizada en el estudio de microscopía de calefacción y puntos característicos [PAS05]. Debido a que la velocidad de calentamiento es más rápida, dificulta el proceso de difusión de las partículas y, por tanto, dificulta los cambios de comportamiento del vidrio necesitando más tiempo para que se lleven a cabo. De esta forma, al no dar tiempo a la difusión, los diferentes puntos característicos del vidrio ocurren a temperaturas más elevadas. Además, al aumentar la velocidad, debido a la limitación de temperatura máxima del equipo, no se pueden determinar las temperaturas de fluencia, ni tampoco la temperatura de media bola (T_{HB}) para el BO2.

Al comparar las dos velocidades de calentamientos de los vidrios, en el caso del SO5, la máxima diferencia se presenta en la temperatura de deformación (T_s), mientras que en los vidrios BO2 se presenta en la temperatura de inicio de sinterización (T_{FS}). El vidrio BO2, al ser un vidrio más “lento”, presenta una mayor diferencia de temperaturas entre los valores registrados a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, respecto el SO5.

En el apartado 7.2 ANNEXO B – MICROSCOPIAS DE CALEFACCIÓN, se muestran los gráficos correspondientes a la microscopía de calefacción de los cuatro vidrios, mostrando la variación entre la velocidad de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Igual que en los vidrios SO5 y BO2, se estudió la microscopía de calefacción en los vidrios especiales MLT19 y MLT16. Se estudiaron los puntos detallados por microscopía de calefacción tanto a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ como a $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. En la tabla 4.1.7 se presentan los resultados para ambas velocidades de calentamiento, mientras que en las figuras 4.1.6 y 4.1.7 se representa la reducción del área frente a la temperatura de ambos vidrios.

Si se comparan los valores de los vidrios MLT19 y MLT16 para las dos velocidades de calentamiento distintas, se observa un comportamiento también distinto respecto a los vidrios anteriores. En el caso del MLT19 cada punto característico hasta la temperatura de deformación presenta una temperatura mayor para la velocidad de $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A partir de la temperatura de bola (T_B), las temperaturas características a la velocidad de calentamiento alta ($40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) son menores en cada punto de viscosidad. Este hecho es debido, tal como se expone en los próximos apartados, a que el MLT19 presenta cristalización en su estructura a partir de 743°C . Cuando la velocidad de calentamiento es menor, el proceso de cristalización se presenta con mayor facilidad, y permite alcanzar las temperaturas características más lentamente, debido a que facilita en primer lugar el proceso de cristalización. En cambio, a $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, la velocidad de calentamiento permite aumentar la temperatura de manera más rápida, generando un proceso de cristalización mucho más lento. En este vidrio, la temperatura de sellado se encuentra entre la temperatura de media bola (T_{HB}) y fluencia (T_F).

El vidrio MLT16 tampoco presenta un perfil similar a los vidrios BO2 y SO5. En este caso, las temperaturas de trabajo son menores debido a que se trata de un vidrio para sellar bases de aluminio. Además, este vidrio presenta cristalización aproximadamente a 400°C .

Tabla 4.1.7. Temperaturas características de los vidrios MLT19 y MLT16 a velocidades de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

$\log\eta \pm \sigma / P$	$v_{\text{calentamiento}} / ^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1} \rightarrow$	MLT19		MLT16	
		10	40	10	40
$9,1 \pm 0,1$	$T_{FS} / ^{\circ}\text{C}$	617	639	308	313
$7,8 \pm 0,1$	$T_{MS} / ^{\circ}\text{C}$	630	656	320	343
$6,3 \pm 0,1$	$T_S / ^{\circ}\text{C}$	675	682	354	328
$5,4 \pm 0,1$	$T_B / ^{\circ}\text{C}$	699	695	377	391
$4,1 \pm 0,1$	$T_{HB} / ^{\circ}\text{C}$	770	746	420	442
$3,4 \pm 0,1$	$T_F / ^{\circ}\text{C}$	930	800	475	496

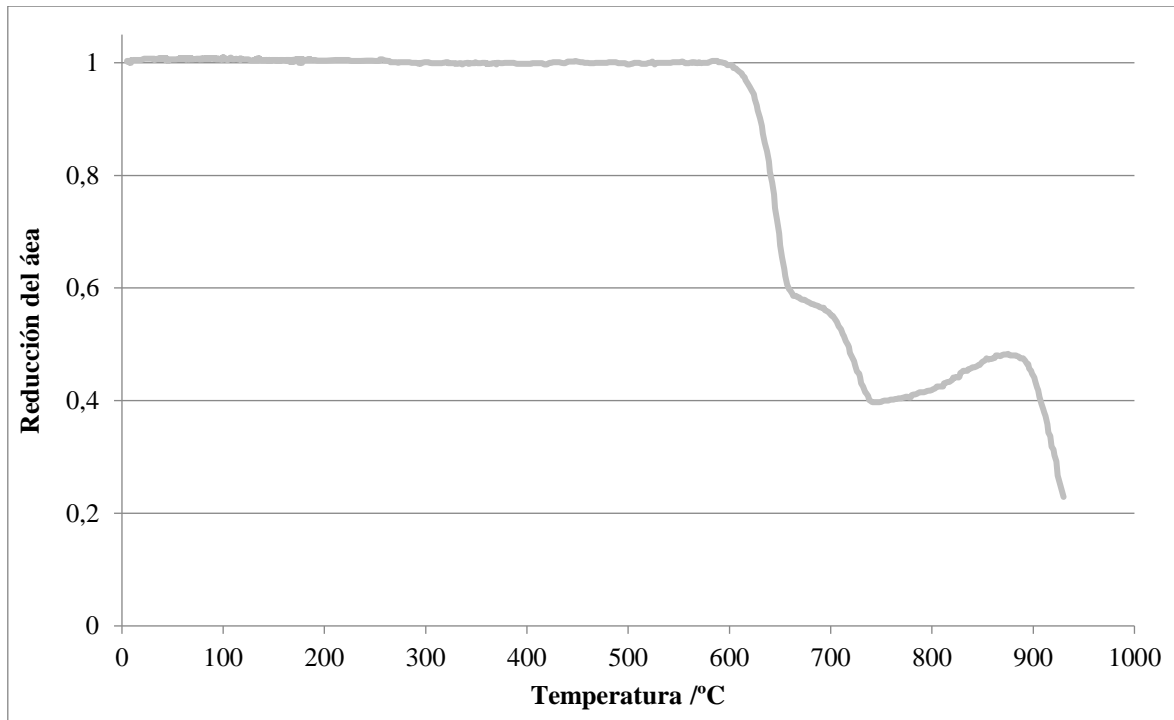


Figura 4.1.6. Representación de los resultados de microscopía de calefacción a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para el vidrio MLT19

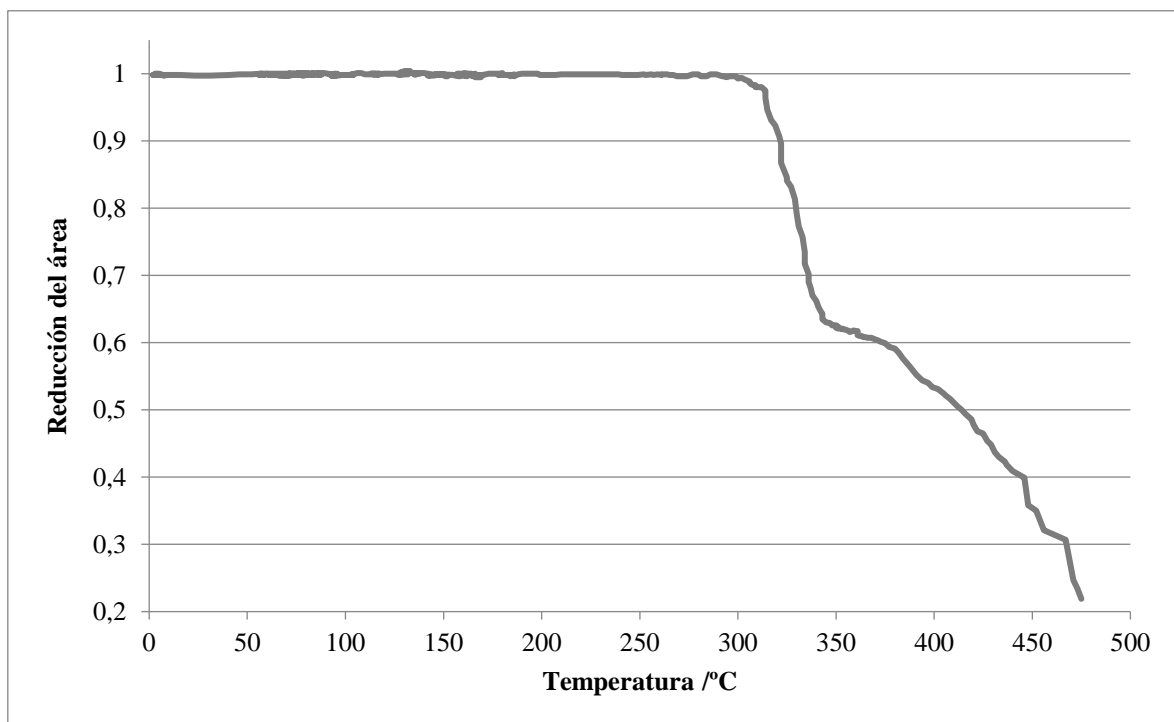


Figura 4.1.7. Representación de los resultados de microscopía de calefacción a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para el vidrio MLT16

Mojabilidad

La microscopía de calefacción, además de determinar las temperaturas asociadas a los seis puntos característicos [PAS05], permite estudiar el ángulo de contacto de un vidrio cuando se somete durante un tiempo a un intervalo de temperatura.

En la tabla 4.1.8 se muestran los ángulos de contacto inicial y final al someter los cuatro vidrios, SO5 y BO2, al intervalo de temperatura indicado durante 1 hora. De los cuatro vidrios, se observa que el vidrio SO5 negro es el vidrio con mejor mojabilidad sobre el sustrato empleado, en este caso, alúmina, ya que presenta una mayor disminución del ángulo de contacto en este intervalo. También, se puede corroborar que el BO2 es un vidrio más “lento” y, por tanto, frente a unas mismas condiciones, presenta una menor mojabilidad respecto al vidrio SO5.

Dado que el sellado de estos vidrios se conoce y se realiza en la empresa y, según su CTE, la unión vidrio – metal se realiza con un metal determinado para cada vidrio, en este caso, no se busca conocer la mojabilidad de cada uno de los vidrios con los diferentes metales, sino el comportamiento de cada vidrio al someterlo a unas condiciones similares de trabajo, para así comparar el comportamiento de los cuatro vidrios. Por tanto, el análisis de los vidrios BO2 y SO5 se realizó sobre un sustrato de alúmina. Se analizó la forma que presentaba cada uno de los vidrios al someterlos a su temperatura de sellado durante 1 hora y, se comprobó si tenían un comportamiento más “rápido” o “lento” frente a la alúmina. Los resultados obtenidos permitieron además, comparar para cada uno de los vidrios, el comportamiento presentado con las temperaturas características de los vidrios, asimilando cada variación en el tiempo a una temperatura característica determinada.

Tabla 4.1.8. Ángulos de contacto inicial y final del lado izquierdo para los vidrios BO2 y SO5 en el intervalo de temperatura indicado en 1 hora de tiempo, sobre alúmina como sustrato.

TABLA 4.1.8 CONFIDENCIAL

En las figuras 4.1.8 y 4.1.9 se muestran los resultados obtenidos en la variación del ángulo izquierdo de contacto a medida que aumenta el tiempo, durante el intervalo de temperatura de sellado. En la figura 4.1.8 se muestra la forma que presenta el vidrio al inicio y final del ensayo. Por otro lado, en la figura 4.1.9, se presenta la variación del ángulo izquierdo de contacto durante todo el tiempo del ensayo. Dado que el ángulo derecho e izquierdo presentan perfiles similares, se presenta en la figura 4.1.9 únicamente el ángulo izquierdo. Cada ángulo inicial y final de la figura 4.1.8 está relacionado con un punto en el gráfico de la figura 4.1.9, mediante las letras indicadas. Se observa en la imagen que todos los vidrios empiezan el ensayo en forma de bola,

mientras que según la mojabilidad llegan a una forma de media bola, o en el caso del SO5 negro, con una mejor mojabilidad, llega al punto de fluencia del vidrio.

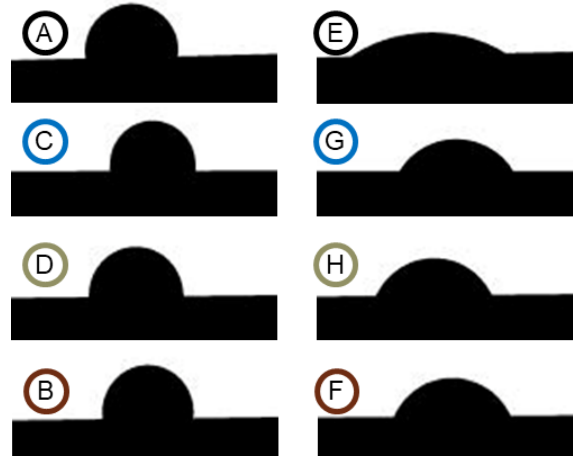


Figura 4.1.8. Forma del área de los vidrios en el estudio de ángulos de contacto

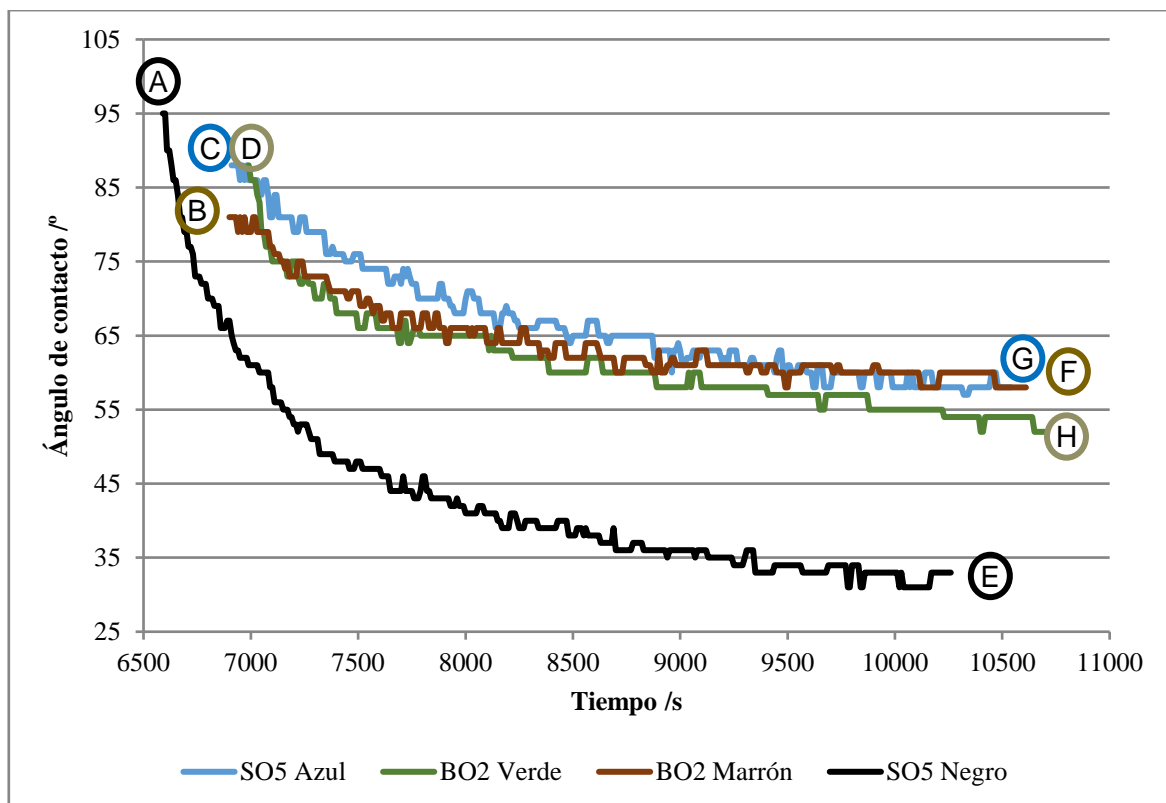


Figura 4.1.9. Ángulo de contacto de los vidrios BO2 y SO5 en función del tiempo a la temperatura de sellado, siendo para cada vidrio el intervalo de temperatura indicado en la tabla

4.1.8

Mientras que la figura 4.1.9 muestra el tramo de temperatura constante en el que se analiza el ángulo durante 1 hora, en las figuras 4.1.10 y 4.1.11 se muestra el ángulo de contacto del vidrio durante todo el ensayo, desde temperatura ambiente hasta el final del ensayo. En este caso, se muestra en cada figura un vidrio: en la figura 4.1.10 se muestran los dos vidrios SO5, con su ángulo izquierdo y derecho, mientras que en la figura 4.1.11 se muestra el mismo detalle de los dos vidrios BO2.

En las siguientes figuras se observa que el perfil que muestra el ángulo izquierdo y el ángulo derecho en el intervalo de temperatura de sellado, es decir a partir de 6500 segundos, es similar en cada tipo de vidrio estudiado. Además, se demuestra que a esta temperatura los vidrios BO2 presentan el mismo perfil sin tener en cuenta el color, mientras que en el caso del vidrio SO5 negro, el ángulo de contacto final es mejor que en el vidrio azul, aunque en ambos casos implique una buena mojabilidad frente al sustrato de alúmina. En las dos figuras se observa que el ángulo de contacto se mantiene constante hasta un tiempo determinado, tiempo en que la temperatura empieza a deformar el vidrio, siendo esa la temperatura de inicio de sinterización (T_{FS}). A medida que empieza a variar este ángulo, la mojabilidad empeora, hasta llegar a la temperatura de media bola (T_{HB}), temperatura cercana al sellado y a partir de ese punto el ángulo disminuye indicando una fluencia del vidrio y una mejora en la mojabilidad.

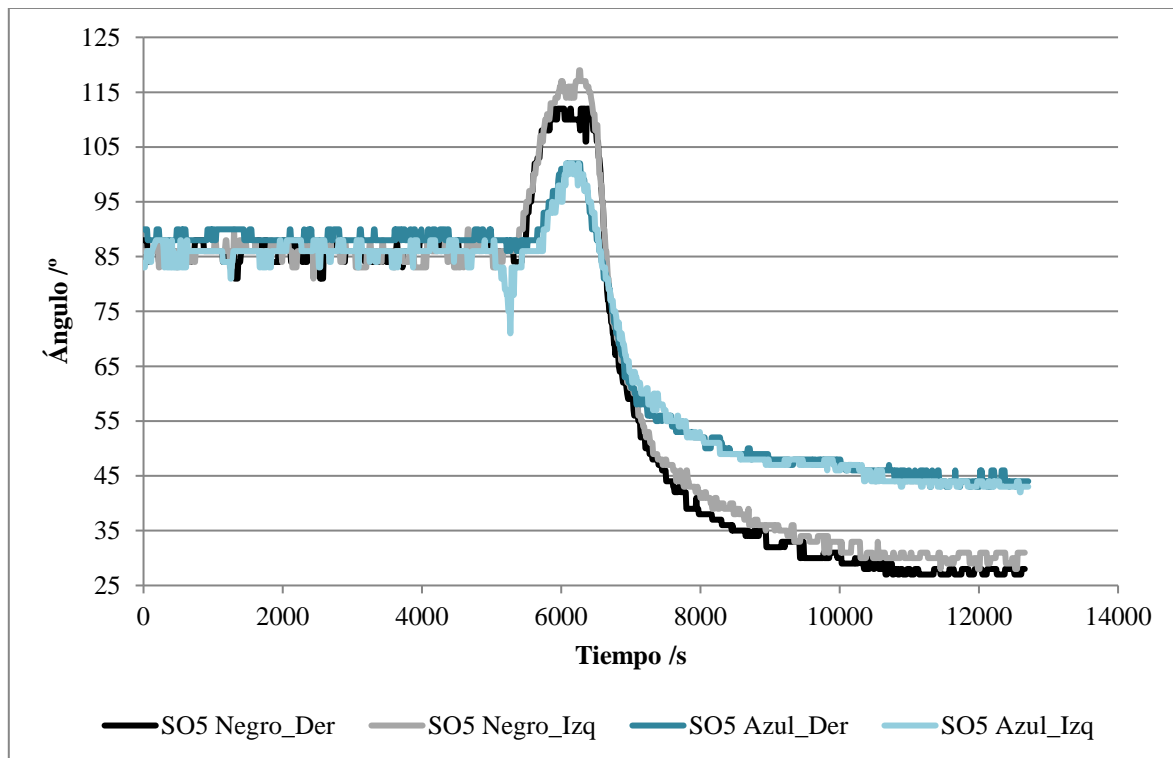


Figura 4.1.10. Ángulo de contacto derecho e izquierdo para el vidrio SO5 en función del tiempo a la temperatura de sellado

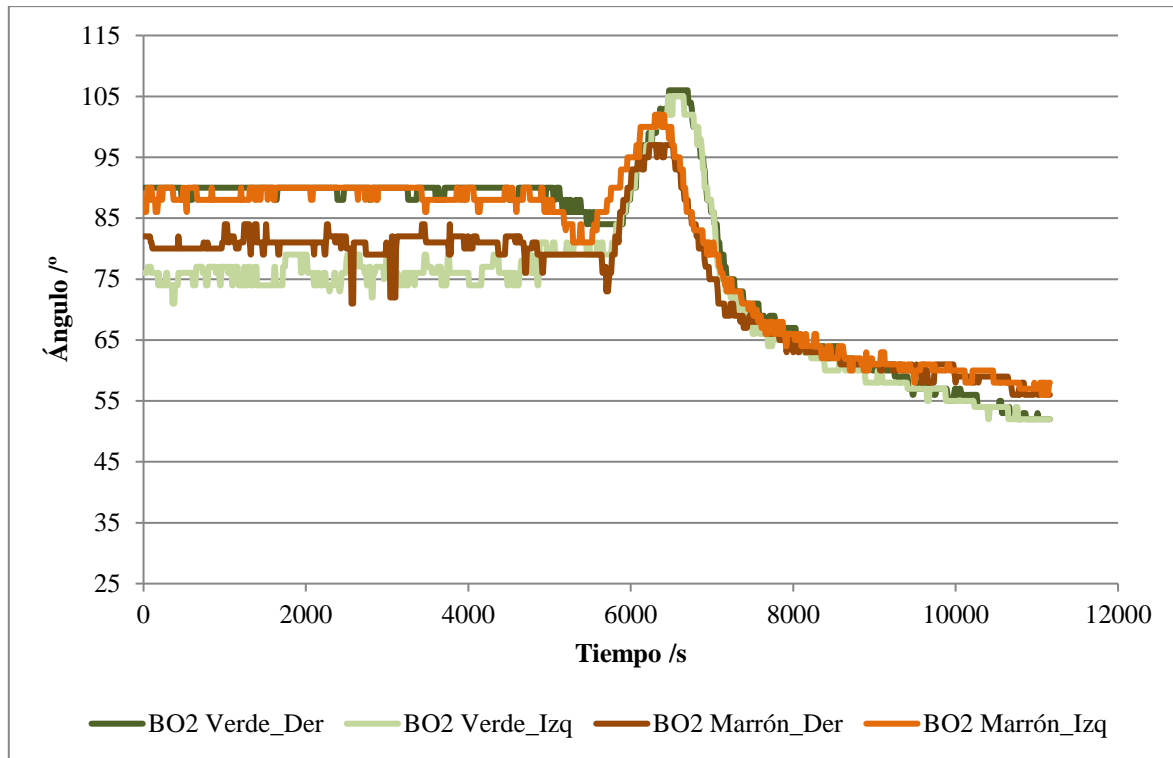


Figura 4.1.11 Ángulo de contacto derecho e izquierdo para el vidrio BO2 en función del tiempo, a la temperatura de sellado

Una vez presentados los resultados del ángulo de contacto frente al tiempo para los diferentes vidrios, se muestran en la figura 4.1.12 los mismos datos en función de la temperatura. En el mismo gráfico se indican los puntos característicos determinados mediante los ensayos de microscopía de calefacción a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$: la temperatura de deformación (T_S), la temperatura de bola (T_B) y la temperatura de media bola (T_{HB}).

Al representar estos puntos juntos, se observa que la temperatura de deformación corresponde al punto en que el ángulo de contacto empieza a crecer, conllevando una peor mojabilidad. A medida que aumenta la temperatura, se llega a la temperatura de bola, donde el ángulo se mantiene constante durante un cierto rango de temperatura. Por último, al alcanzar la temperatura de media bola, el ángulo disminuye mejorando la mojabilidad del vidrio, correspondiéndose a una temperatura cercana a la temperatura de sellado. Una vez se alcanza esta mojabilidad, y en cuanto el vidrio se enfría, éste queda adherido al sustrato. Tal como se comenta anteriormente, el vidrio SO5 negro presenta una mejor mojabilidad respecto al azul, presentando un ángulo final menor.

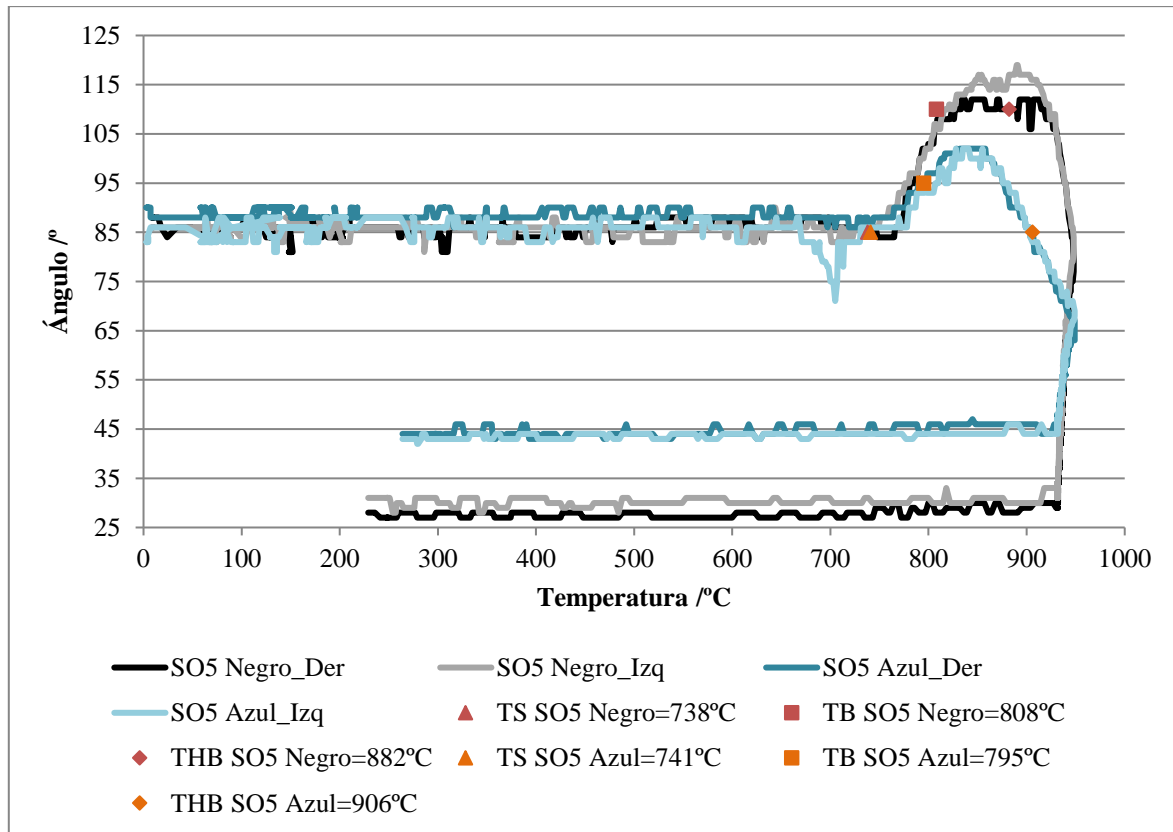


Figura 4.1.12. Ángulo de contacto derecho e izquierdo para el vidrio SO5 negro y marrón en función de la temperatura. Se indican las temperaturas de deformación T_S , de bola T_B y de media bola T_{HB}

En la figura 4.1.13 se muestra la misma variación del ángulo respecto la temperatura, pero en este caso para el BO2. En primer lugar, el ángulo de mojabilidad aumenta a partir de la temperatura de deformación del vidrio hasta llegar a la temperatura de bola (T_B). En ese punto el ángulo empieza a disminuir mejorando la mojabilidad que presenta el vidrio respecto al sustrato. Una vez alcanzada la mojabilidad, es decir, que el ángulo de contacto entre el vidrio y el sustrato es menor a 90° , presentando una mojabilidad buena, al enfriar el vidrio se mantiene constante el ángulo de contacto alcanzado.

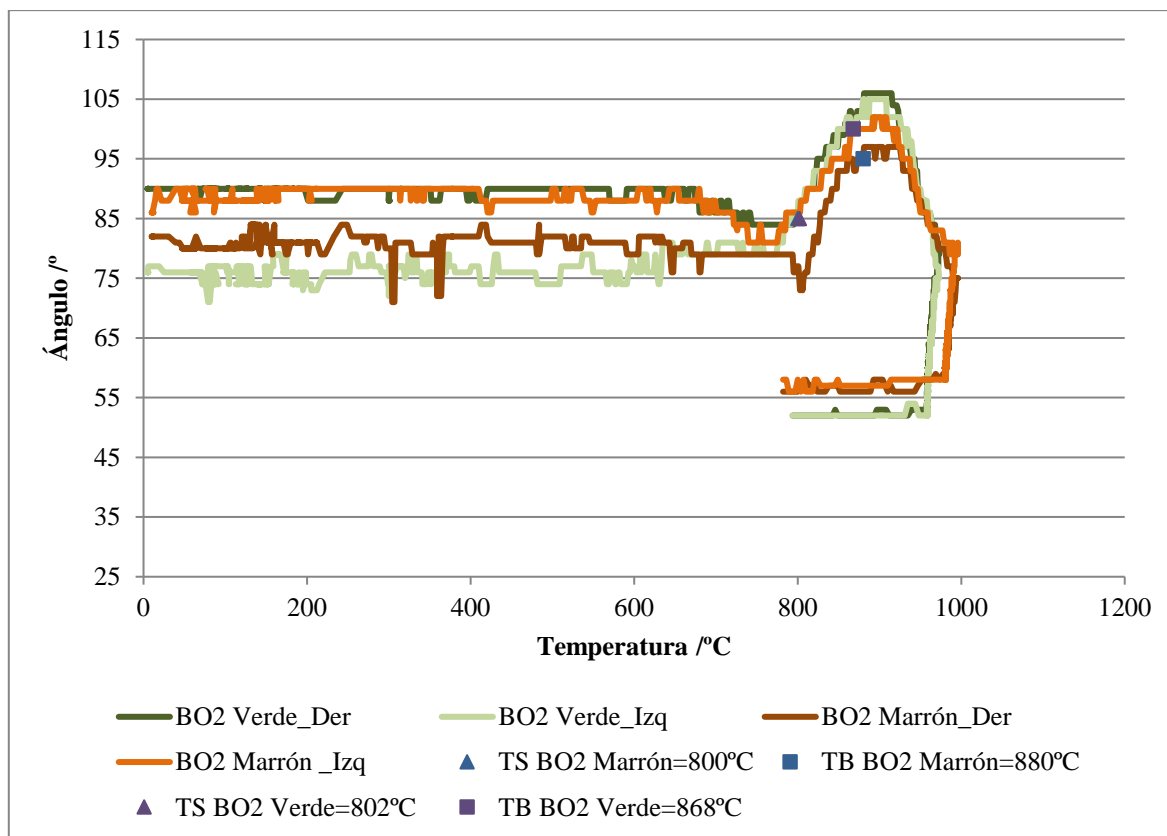


Figura 4.1.13. Ángulo de contacto derecho e izquierdo para el vidrio BO2 vidrio y marrón en función de la temperatura. Se indican las temperaturas de deformación T_S y de bola T_B

Una vez determinados los ángulos de contacto para los vidrios BO2 y SO5, se realizó el mismo estudio con los vidrios MLT19 y MLT16. En la tabla 4.1.9 se muestran los valores de ángulo inicial y final, izquierdo y derecho, para ambos vidrios. En las figuras 4.1.14 y 4.1.15 se observa su comportamiento. Se analiza la mojabilidad que presentan estos dos vidrios frente a alúmina para en primer lugar, comprobar si pudieran presentar similitudes con los vidrios BO2 y SO5. Al no presentar similitudes, se debe estudiar la mojabilidad de cada vidrio con el metal a realizar la unión.

En el caso del vidrio MLT16, la diferencia de ángulo de contacto inicial y final es muy baja, además de presentar un elevado ángulo de contacto final. Esto indica que este vidrio no presenta una buena mojabilidad en el sustrato del equipo. Debido a los resultados presentados y el comportamiento del vidrio, en el estudio de los vidrios con aluminio, apartado 4.3.1, se realiza el estudio de mojabilidad de los vidrios detallados para sellar con aluminio con el sustrato adecuado, es decir, una base de aluminio.

Por otro lado, el vidrio MLT19 tampoco presenta una disminución del ángulo de contacto al realizar el ensayo. Este hecho puede ser debido a dos motivos: por un lado, igual que en el caso del MLT16, a que el sustrato sobre el que se hace la prueba no es el adecuado, ya que no es titanio. Por otro lado, este resultado está influenciado debido a que a esta temperatura el vidrio cristaliza, y este proceso influye en el ángulo de contacto.

La mojabilidad de este vidrio frente al titanio se estudia en el momento de realizar la unión, ya que se debe comprobar que la cristalización no afecte a la unión, impidiendo un buen sellado.

Tabla 4.1.9. Ángulos de contacto inicial y final, así como izquierdo y derecho, para los vidrios MLT19 y MLT16, en el intervalo de temperatura indicado en 1 hora de tiempo, sobre sustrato de alúmina

	MLT19	MLT16
ΔT	782 °C – 758 °C	416 °C – 390 °C
θ_0 izquierdo	79°	102°
θ_f izquierdo	79°	74°
θ_0 derecho	84°	104°
θ_f derecho	86°	88°

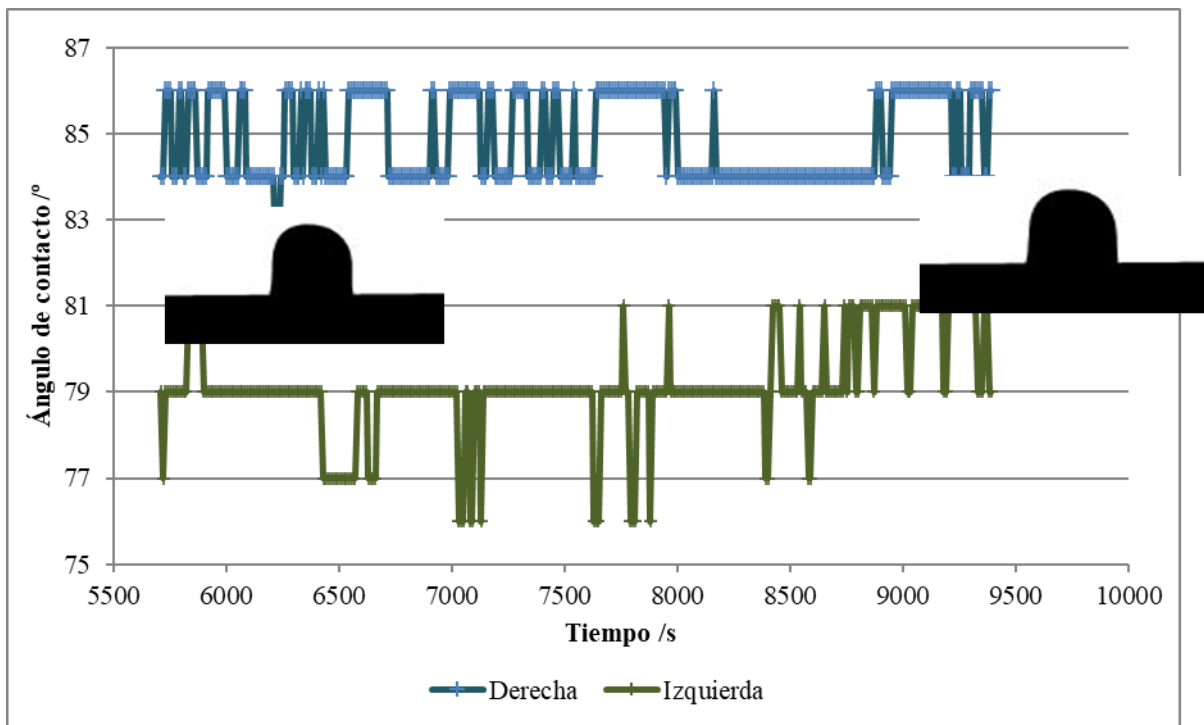


Figura 4.1.14. Ángulos de contacto izquierdo y derecho del vidrio MLT19 en función del tiempo durante la hora en que el vidrio se encuentra en un intervalo de temperaturas entre 758 °C y 782 °C

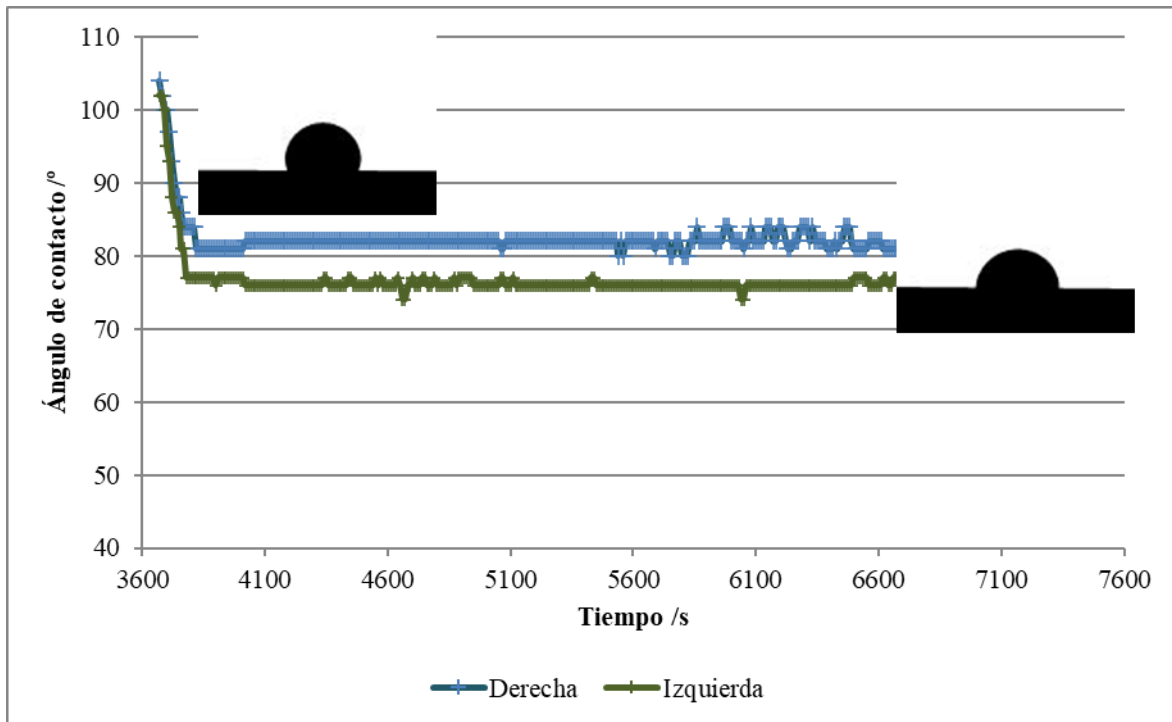


Figura 4.1.15. Ángulo de contacto izquierdo y derecho del vidrio MLT16 en función del tiempo, durante la hora en que el vidrio se encuentra en un intervalo de temperaturas entre 390 °C y 416 °C.

4.1.4. Viscosidad vs Temperatura

Utilizando los datos obtenidos en el apartado anterior, es posible ajustar las curvas de viscosidad – temperatura. Para hacer dicho ajuste se seleccionaron los datos obtenidos mediante la velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹ con los valores de viscosidades característicos [PAS05], figura 4.1.4.

Para realizar el ajuste se toman los datos de las tablas 4.1.5 y 4.1.6, junto con la ecuación 3.1.1, y se calculan los parámetros A_{VFT} , B_{VFT} y T_0 del modelo. Para realizar este ajuste se utiliza el programa MATLAB junto con el código programado en el apartado 7.3 ANNEXO C. Una vez obtenidos los tres parámetros del ajuste, se utiliza el modelo para determinar las temperaturas de otros puntos de viscosidad característica. Tal como indica el apartado 3.1.4, este modelo se utiliza para viscosidades comprendidas entre 10⁴ Poise y 10⁹ Poise, y no se puede extrapolar a otros valores como puede ser el cálculo de T_g , correspondiente a una viscosidad igual a 10¹² Poise.

En la tabla 4.1.10 se muestran las constantes calculadas al ajustar la curva viscosidad-temperatura a los datos obtenidos mediante microscopía de calefacción al calentar a 10 °C·min⁻¹.

Tabla 4.1.10. Constantes del modelo VFT para el ajuste de las curvas viscosidad – temperatura según la ecuación 3.1.1

	A_{VFT}	B_{VFT}	T_0
SO5 negro	-0,20	2960,00	298,89
SO5 azul	0,10	2772,00	310,00
BO2 verde	0,82	2913,10	268,99
BO2 marrón	0,52	2831,50	285,88
MLT19	1,67	626,90	532,62

En la figura 4.1.16 se presentan las curvas del modelo ajustado para los seis vidrios seleccionados. Por un lado, se demuestra que el vidrio BO2 presenta una curva similar al vidrio SO5 pero con una curva más larga, es decir, consiste en un vidrio más lento respecto al SO5, dado que presenta temperaturas características mayores en los diferentes puntos de viscosidad. Por todo esto, y repitiendo las conclusiones alcanzadas hasta ahora, la temperatura de sellado del vidrio BO2 será mayor que en el caso del SO5. Por otro lado, se representan en el mismo gráfico las curvas de los vidrios MLT16 y MLT19. Se trata de vidrio con temperaturas características en temperaturas más bajas y perfiles más cortos, es decir, alcanza las diferentes temperaturas características en un intervalo de temperatura menor que en los vidrios BO2 y SO5.

Mediante las seis curvas viscosidad – temperatura determinadas, es posible, para cualquier temperatura comprendida en el rango de estudio, determinar que viscosidad presenta el vidrio en cada instante.

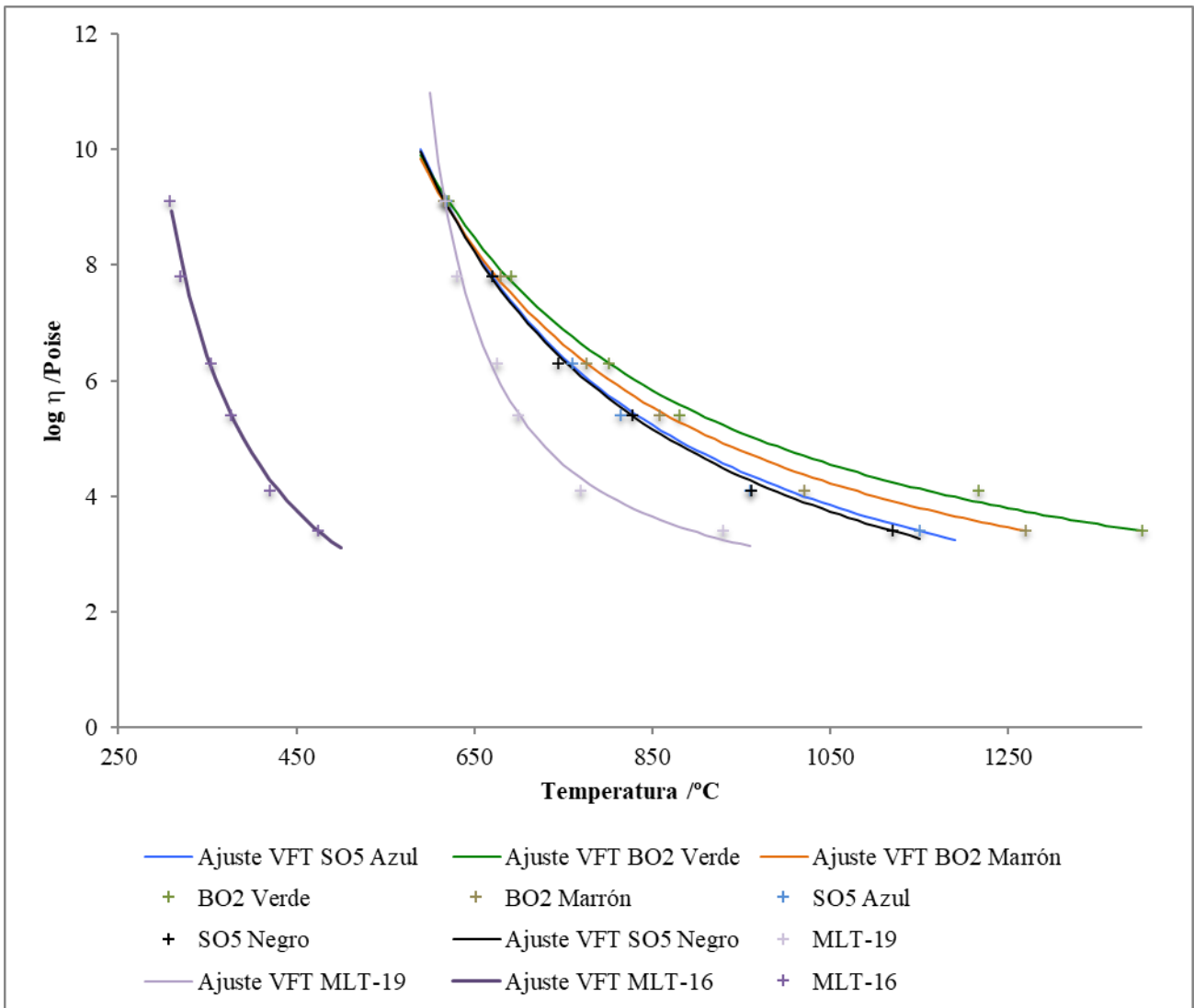


Figura 4.1.16. Ajuste de las curvas viscosidad-temperatura al modelo VFT (ec. 3.1.1) para los vidrios SO5, BO2, MLT16 y MLT19

4.1.5. Análisis Térmico Diferencial - Termogravimetría

Tal como se describe en el apartado 3.1.5, esta técnica permite determinar la temperatura de transición vítrea de los vidrios (T_g), y las posibles temperaturas de cristalización que puedan presentar.

En la figura 4.1.17 se muestra el primer ensayo realizado sobre un vidrio SO5 negro. Los datos que se presentan en el gráfico son equivalentes para todos los vidrios, observando una gran pérdida de masa por debajo de 300 °C. Esta pérdida se debe a compuestos orgánicos que los proveedores de vidrio utilizan para que el vidrio se aglomere mejor en el momento de fabricar la preforma. Debido a que esta pérdida de masa se encuentra por debajo de las temperaturas de estudio de los vidrios, se realizó un tratamiento térmico previo al ensayo ATD – TG sobre los cinco vidrios, los dos SO5 y BO2 y el MLT19, para eliminar estos compuestos y facilitar la obtención de datos del análisis. El proceso térmico realizado consistió en someter el polvo de vidrio a 350 °C durante una hora y media, para eliminar los compuestos orgánicos. Por otro lado, en el caso del vidrio MLT16, debido a sus menores temperaturas características, el tratamiento térmico se realizó a 200 °C durante una hora y media.

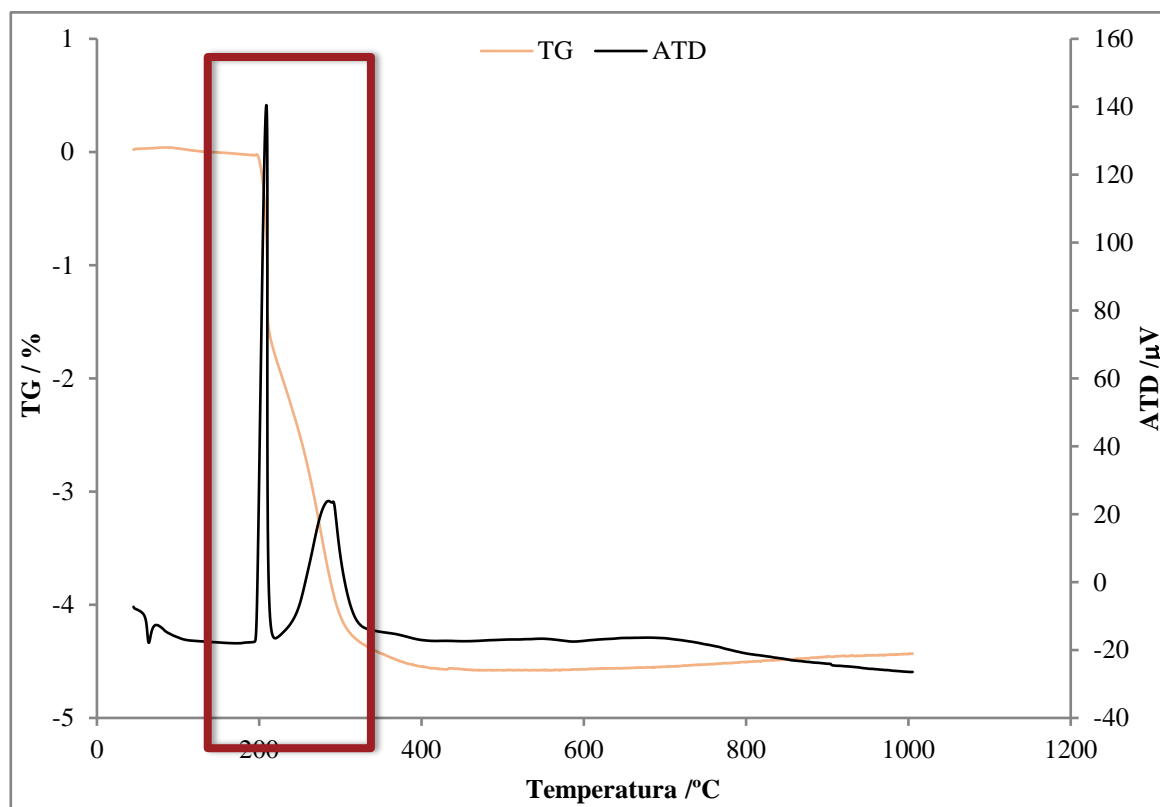


Figura 4.1.17. Resultado del análisis ATD-TG para el vidrio SO5 negro

Realizado el tratamiento térmico previo sobre los vidrios y eliminados los compuestos orgánicos, se realizó de nuevo el estudio ATD – TG. En la tabla 4.1.11 se muestran los resultados para los vidrios BO2 y SO5. Tal como se muestra posteriormente en los resultados de rayos X, estos vidrios no presentan cristalización y, por tanto, únicamente existe una diferencia entre la muestra y la muestra de referencia, T_g . Se observa en la tabla citada que estas temperaturas no están influidas por el color, siendo similares para los dos vidrios SO5, así como para los dos BO2. Por otro lado, al comparar los dos tipos de vidrios entre sí, presentan una diferencia entre 30 °C y 40 °C. Pese a que se ha comentado en los resultados de microscopía de calefacción que el vidrio BO2 es un vidrio más lento, alcanzando las temperaturas características en puntos más elevados, en el caso de la temperatura de transición vítrea ocurre lo contrario, ya que este vidrio presenta una temperatura T_g menor respecto al SO5. Por tanto, el vidrio BO2 presenta esta diferencia por encima de la temperatura de sinterización, es decir, cuando el vidrio empieza a variar su forma inicial, transformando primero en forma de semi-bola y posteriormente en bola.

Tabla 4.1.11. Valores de T_g para los vidrios BO2 y SO5

	$T_g / ^\circ\text{C}$
SO5 Negro	547,9
SO5 Azul	546,9
BO2 Verde	512,4
BO2 Marrón	505,7

Las figuras 4.1.18, 4.1.19, 4.1.20 y 4.1.21 muestran las curvas de ATD – TG para los cuatro vidrios BO2 y SO5, observándose que, al realizar el segundo ciclo térmico previo al análisis, ya no existe una pérdida de masa elevada por debajo de 300 °C.

En las figuras 4.1.22, 4.1.23, 4.1.24 y 4.1.25 se presenta el detalle entre 450 °C y 950 °C de los cuatro vidrios, ampliando la zona correspondiente al cálculo de T_g . Por un lado, se muestran las tangentes utilizadas que han dado lugar al cálculo de estos valores de T_g presentados en la tabla 4.1.11, y se observa, tal y como ya se ha dicho, que no existe cristalización en estos vidrios. Por otro lado, existe una segunda curva entre 650 °C y 750 °C, que corresponde a la temperatura de sinterización de las preformas de vidrio, donde el polvo de vidrio compacta para mantener la forma prensada sin romperse. Por ese motivo, al observar los gráficos, aparecen dos curvas: una correspondiente a la temperatura de transición vítrea, y otra para la temperatura de sinterización de las preformas.

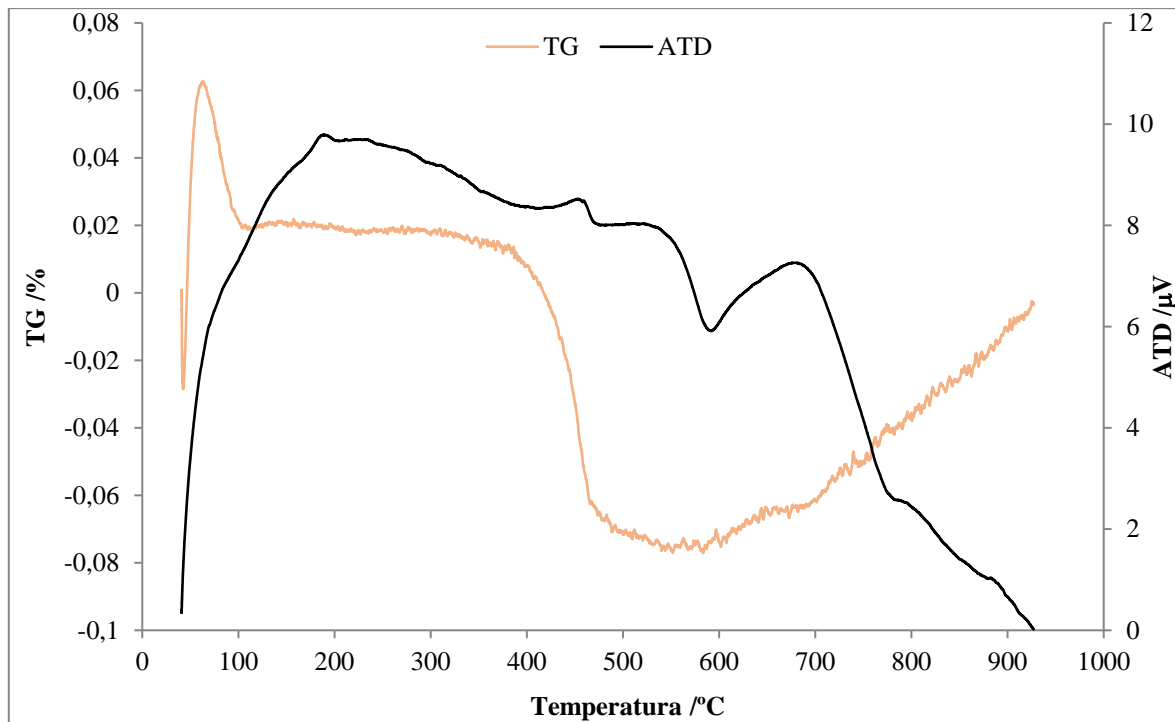


Figura 4.1.18. Resultado del estudio ATD - TG para el vidrio SO5 azul después de eliminar los compuestos presentes debajo de 350 °C

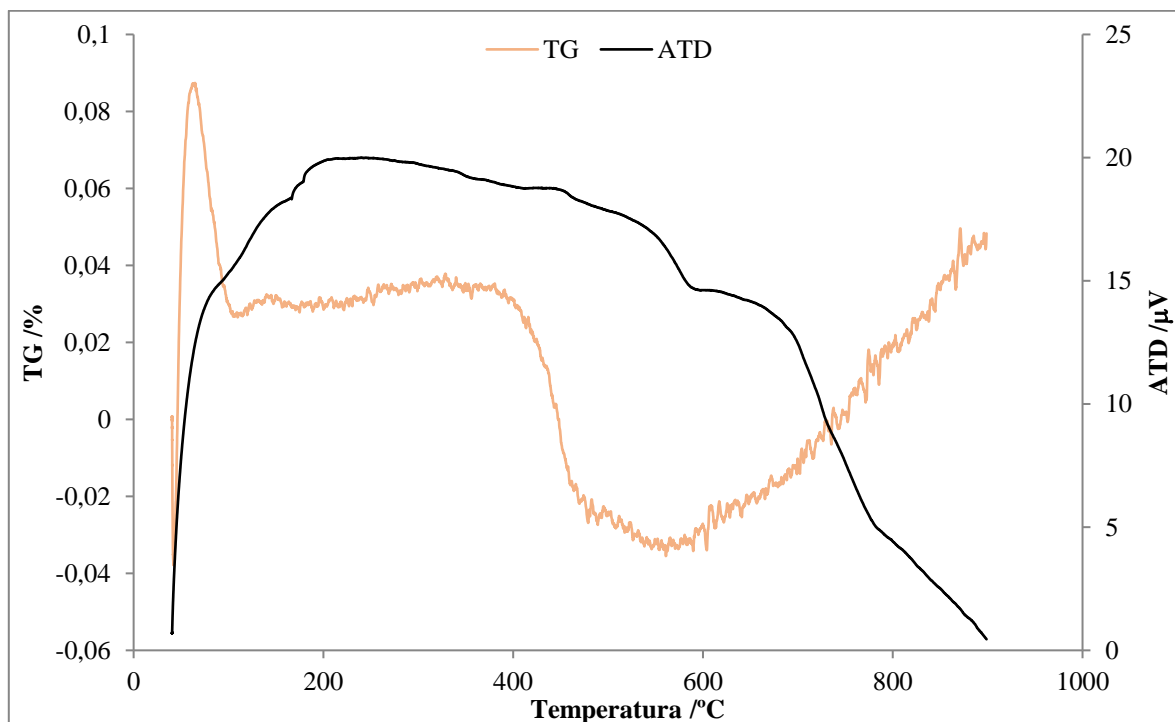


Figura 4.1.19. Resultado del estudio ATD - TG para el vidrio SO5 negro después de eliminar los compuestos presentes debajo de 350 °C

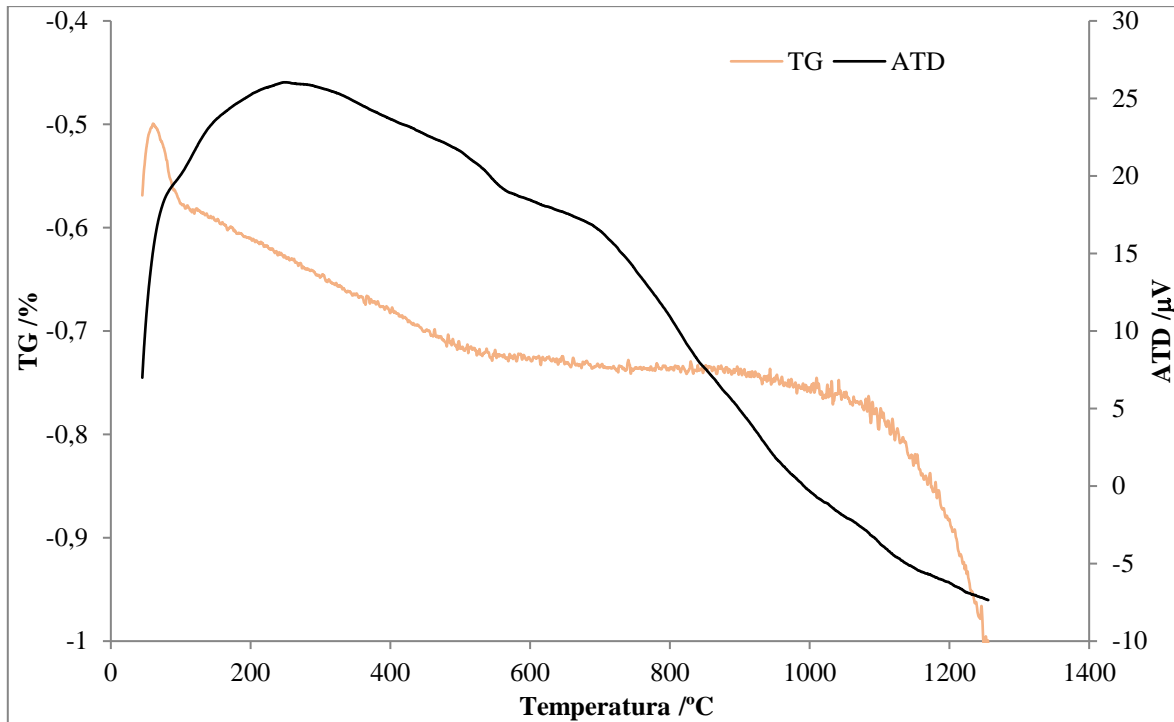


Figura 4.1.20. Resultado del estudio ATD - TG para el vidrio BO2 verde después de eliminar los compuestos presentes debajo de 350 °C

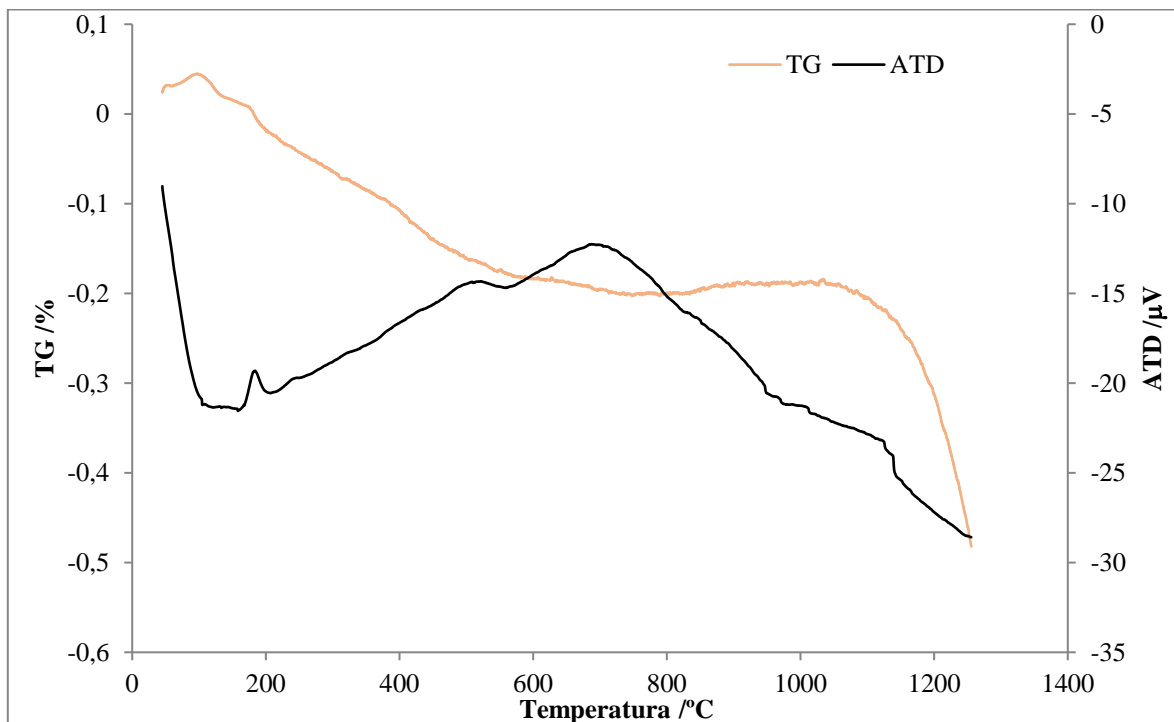


Figura 4.1.21. Resultado del estudio ATD - TG para el vidrio BO2 marrón después de eliminar los compuestos presentes debajo de 350 °C

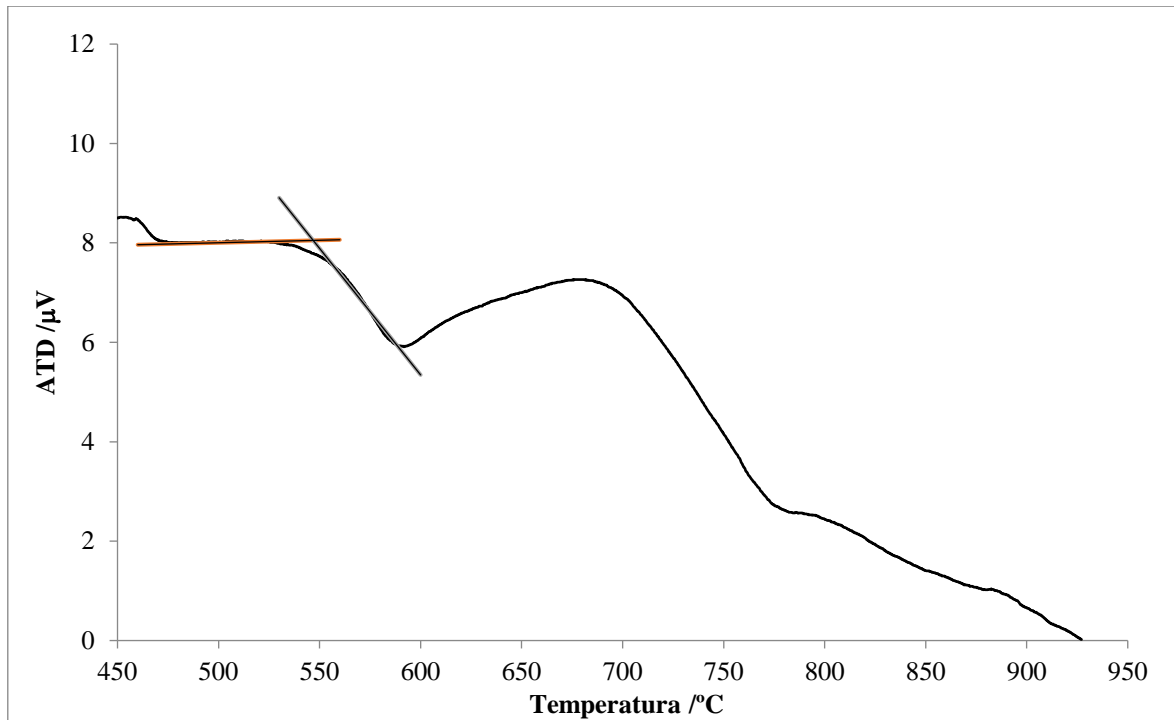


Figura 4.1.22. Anàlisi ATD - TG para el vidrio SO5 azul representando en el rango de temperaturas entre 450 °C a 950 °C

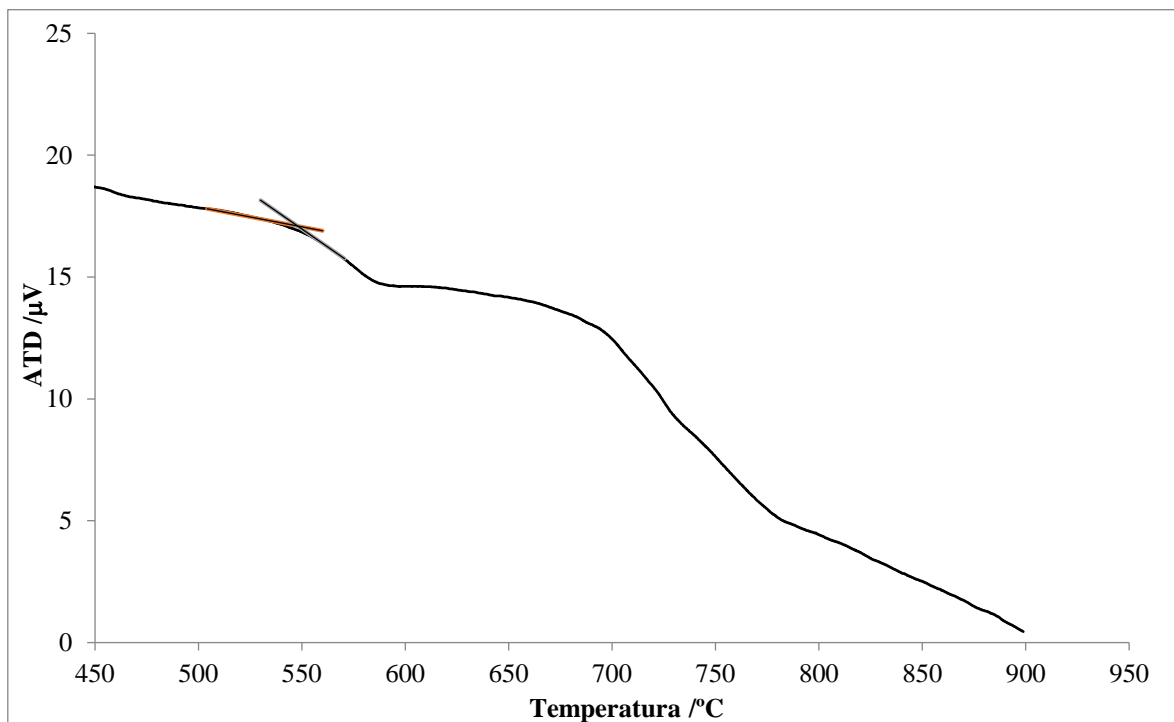


Figura 4.1.23. Anàlisi ATD - TG para el vidrio SO5 negro representando en el rango de temperaturas entre 450 °C a 950 °C

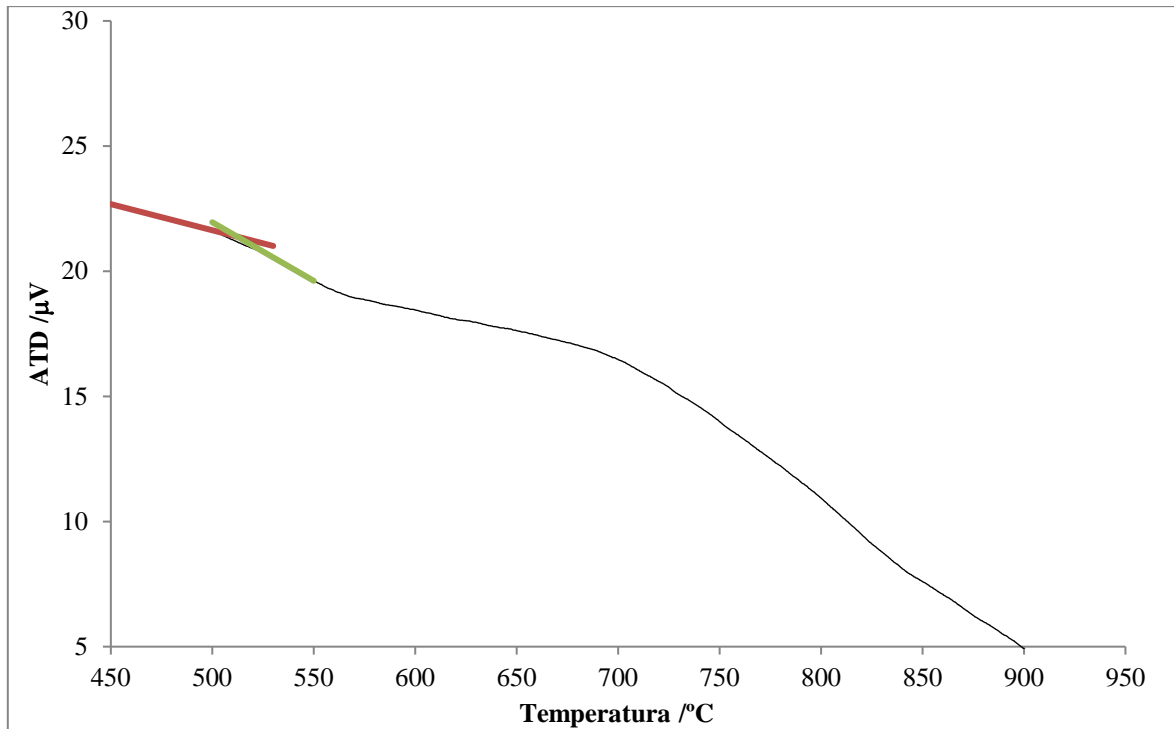


Figura 4.1.24. Anàlisi ATD - TG para el vidrio BO2 verde representando en el rango de temperaturas entre 450 °C a 950 °C

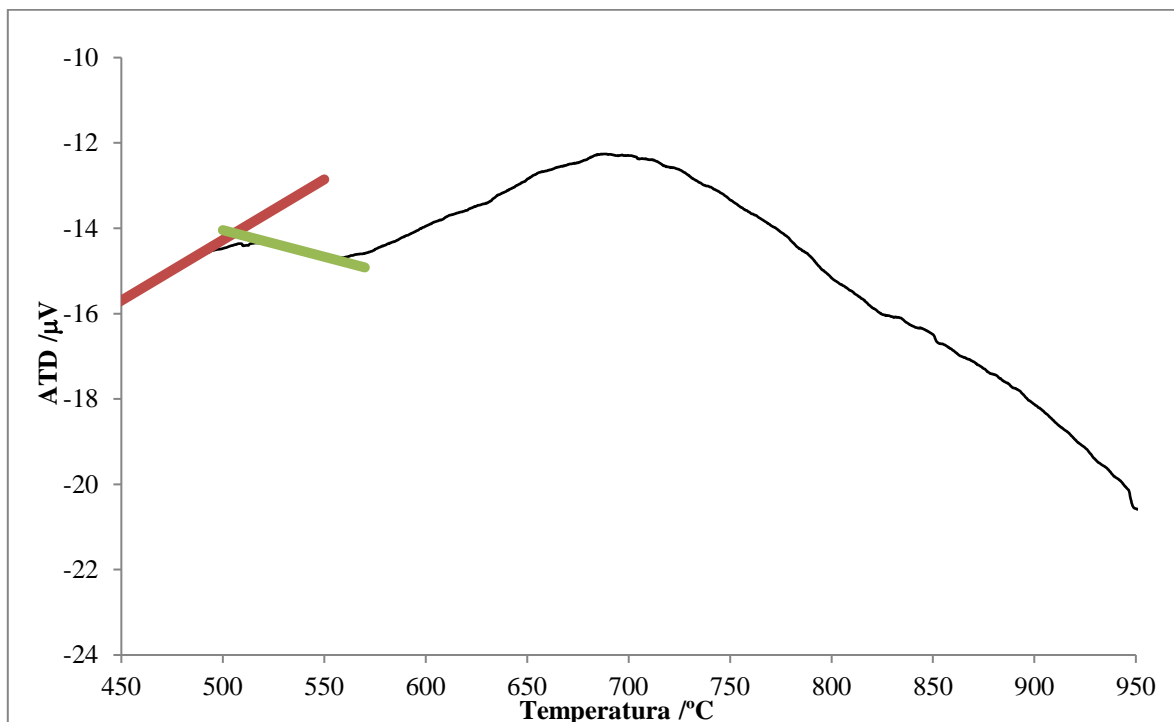


Figura 4.1.25. Anàlisi ATD - TG para el vidrio BO2 marrón representando en el rango de temperaturas entre 450 °C a 950 °C

Los vidrios MLT19 y MLT16, como ya se ha explicado, tienen un comportamiento distinto a los vidrios SO5 y BO2. Ambos vidrios presentan cristalización, tal y como se corrobora más adelante en el apartado 4.1.7. De esta forma, además de determinar el valor de T_g , se calculó la temperatura de inicio de cristalización (T_x) y la temperatura pico de cristalización (T_p). Por otro lado, en el caso del vidrio MLT-16, como es un vidrio de baja temperatura, se obtuvo también la temperatura de fusión (T_m). Los datos correspondientes a estos puntos de ambos vidrios se muestran en la tabla 4.1.12.

Tabla 4.1.12. Valores de temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de inicio de cristalización (T_x), temperatura de pico de cristalización (T_p) y temperatura de fusión (T_m) de los vidrios MLT19 y MLT16

	MLT19	MLT16
T_g /°C	498,9	303,6
T_x /°C	743,7	400,0
T_p /°C	784,4	425,7
T_m /°C	-	485,1

En el caso del vidrio MLT16, dado que la temperatura de sellado según la información del proveedor es cercana a los 400 °C, se debe vigilar que la cristalización no afecte a la unión. Por otro lado, el vidrio MLT19 presenta una temperatura de sellado entre 780 °C – 800 °C y, por tanto, la cristalización se debe encontrar por debajo de estas temperaturas. Como se observará posteriormente, las piezas fabricadas mediante este vidrio MLT19 muestran evidencias claras de cristalización. Aunque la temperatura de sellado sea mayor a la temperatura de cristalización, se debe comprobar que la formación de dichos cristales no afecta a la unión vidrio – metal, impidiendo la formación de una unión hermética y resistente.

En las figuras 4.1.26 y 4.1.27 se muestran los datos de los análisis ATD – TG, mientras que las figuras 4.1.28 y 4.1.29 muestran la ampliación de la zona para realizar el cálculo de las temperaturas mostradas en la tabla 4.1.12.

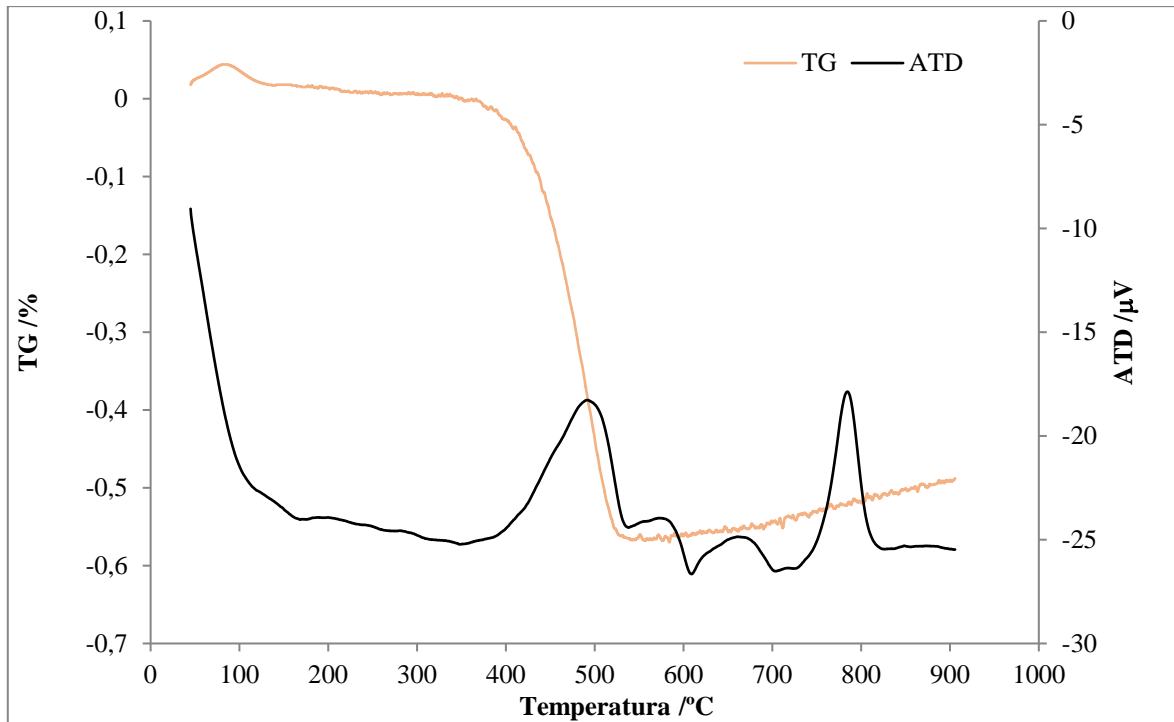


Figura 4.1.26. Resultados del estudio ATD - TG para el vidrio MLT19 después de eliminar los compuestos presentes debajo de 350 °C

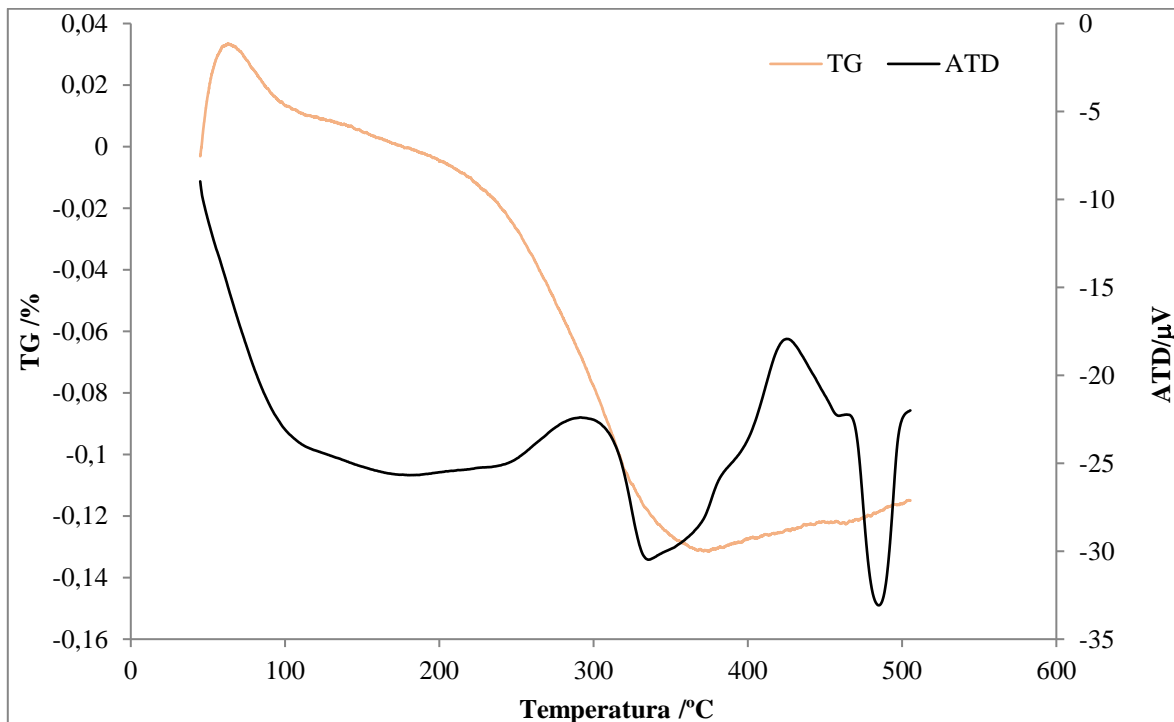


Figura 4.1.27. Resultados del estudio ATD - TG para el vidrio MLT16 después de eliminar los compuestos presentes debajo de 200 °C

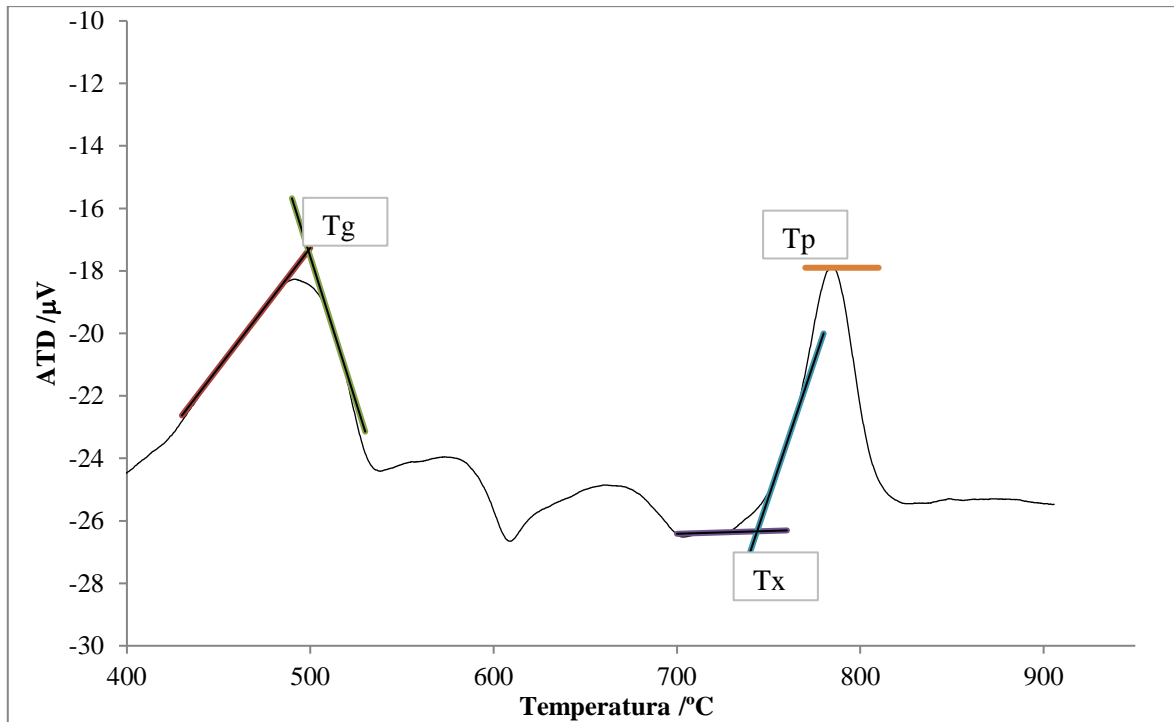


Figura 4.1.28. Análisis ATD - TG para el vidrio MLT19 representando en el rango de temperaturas entre 400 °C a 1000 °C

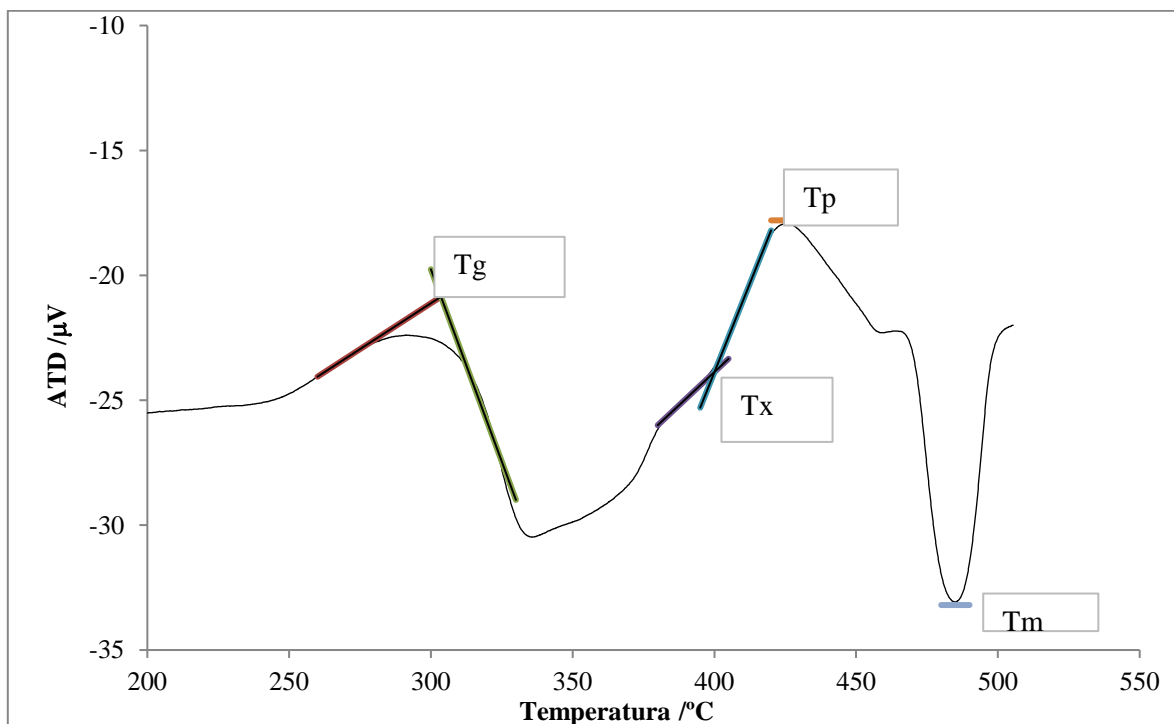


Figura 4.1.29. Análisis ATD - TG para el vidrio MLT16 representando en el rango de temperaturas entre 200 °C a 550 °C

4.1.6. Densidad

Se determinó experimentalmente la densidad para los seis vidrios que se analizaron en el apartado 4.1.1. Además, se utilizaron las ecuaciones 3.1.2 y 3.1.3 para calcular la densidad teórica de cada uno de estos vidrios y así compararlos con los valores experimentales. De esta forma se determinó si es aceptable el cálculo teórico de las densidades para los vidrios según sus composiciones molares y el valor de las densidades de los óxidos libres.

En la tabla 4.1.13 se muestran los valores calculados mediante los métodos del párrafo anterior. Se ha de tener en cuenta que el cálculo mediante la ecuación 3.1.3 conlleva una composición molar de los componentes, y que las composiciones del análisis químico son en peso, y por ello se hace la conversión mediante el peso molecular de cada óxido.

Se debe tener en cuenta también, que no se dispone de los datos de densidades de óxidos libres de los componentes secundarios (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CoO), aunque debido al bajo porcentaje de estos óxidos en la composición de los vidrios, se acepta el cálculo sin tenerlos en cuenta.

Tabla 4.1.13. Densidades de los vidrios

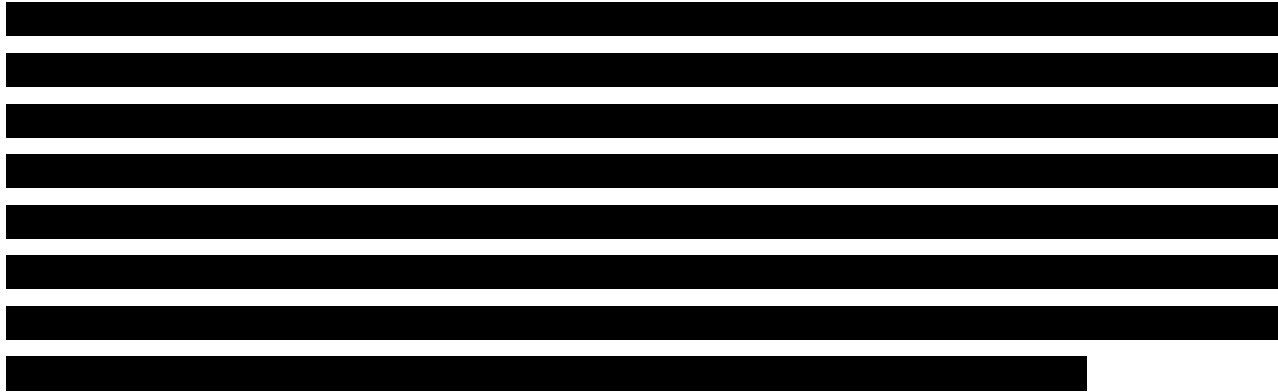
	Densidad experimental /g·cm ⁻³	Densidad teórica /g·cm ⁻³	Error relativo /%
BO2 marrón	2,336	2,357	0,86
BO2 verde	2,293	2,328	1,52
SO5 negro	2,614	2,507	4,27
SO5 azul	2,593	2,518	3,00
MLT16	5,134	6,916	25,76
MLT19	3,113	3,304	5,77

Los resultados de la tabla 4.1.13 muestran que el cálculo de la densidad experimental y teórica mediante las densidades de los óxidos libres es similar, presentando un error relativo inferior al 6 %. Esta hipótesis es cierta exceptuando el vidrio MLT16 donde la variación de densidad es prácticamente 2 g·cm⁻³ superior en el cálculo teórico. Este hecho se debe a dos aspectos: por un lado, a la pérdida por calcinación (P.C.) que es mayor que en cualquier otro vidrio, mientras que, por otro lado, se trata del único vidrio donde su óxido principal, el PbO, presenta un 80% en peso, y no permite asimilar el cálculo experimental y teórico según las densidades de óxidos libres.

Se concluye que mientras no se presente ningún compuesto en más de un 60% – 65%, es posible calcular su densidad mediante la fórmula teórica y los datos bibliográficos.

4.1.7. Difracción de rayos X

Los ensayos de difracción de Rayos X sirven para determinar la presencia de fases cristalinas en el vidrio. Para este estudio se escogieron los vidrios BO2 y SO5 con los dos colores distintos para cada uno de ellos, así como el vidrio MLT19 y el MLT16.



En las figuras 4.1.30, 4.1.31, 4.1.32 y 4.1.33 se muestran los difractogramas correspondientes a los vidrios de BO2 y SO5 suministrados por el proveedor. Se observa que se trata en todos los casos de vidrios amorfos con la presencia de algunos picos destacados los cuales se corresponden con óxidos de los componentes secundarios, componentes responsables del color. En el caso del color negro destaca la presencia de Fe_2O_3 y CoO , para el color azul la presencia de CoO , en el caso del marrón Fe_2O_3 y para el verde Cr_2O_3 . La hipótesis para la presencia de dichos compuestos en los vidrios es la siguiente: cuando el proveedor fabrica el polvo de vidrio fundiéndolo para que se mezclen todos sus componentes se hace con los compuestos principales, mientras que este vidrio resultante solo se mezcla con los óxidos colorantes sin volverlo a fundir. Más adelante, se corrobora esta hipótesis con los análisis tras haber realizado el tratamiento térmico.

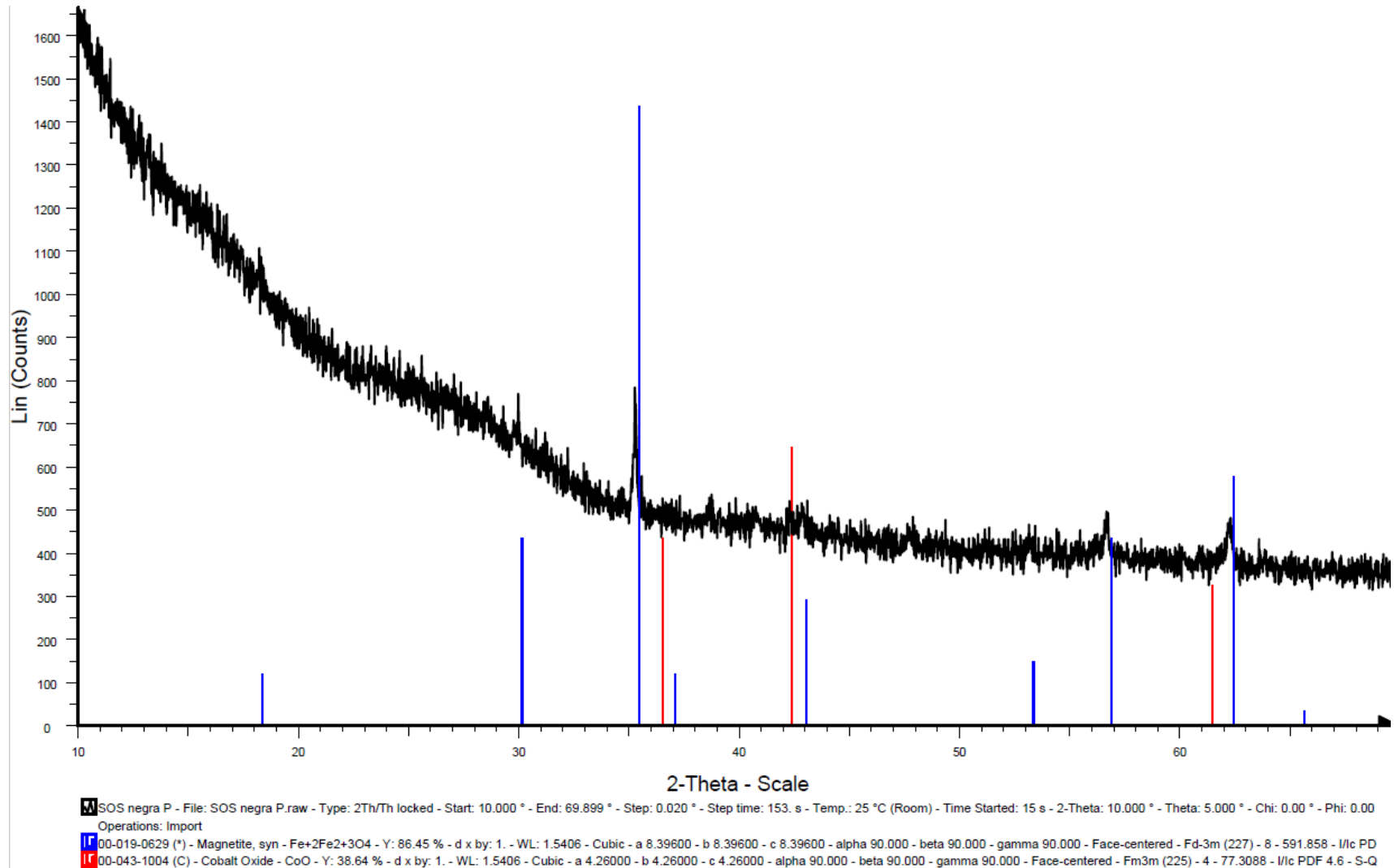


Figura 4.1.30. Difracción de rayos X del vidrio SO5 negro

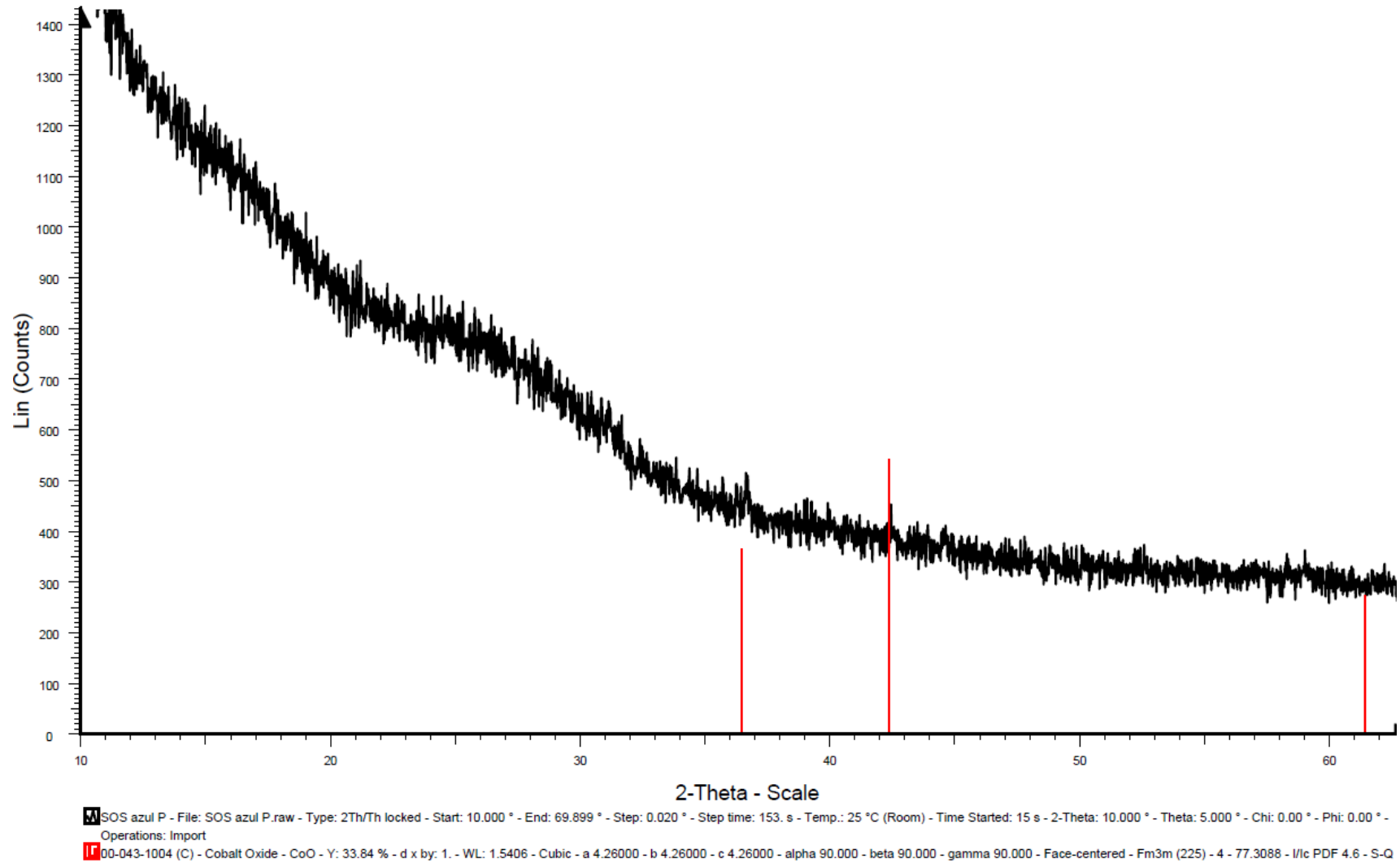


Figura 4.1.31. Difracción de rayos X del vidrio SO5 azul

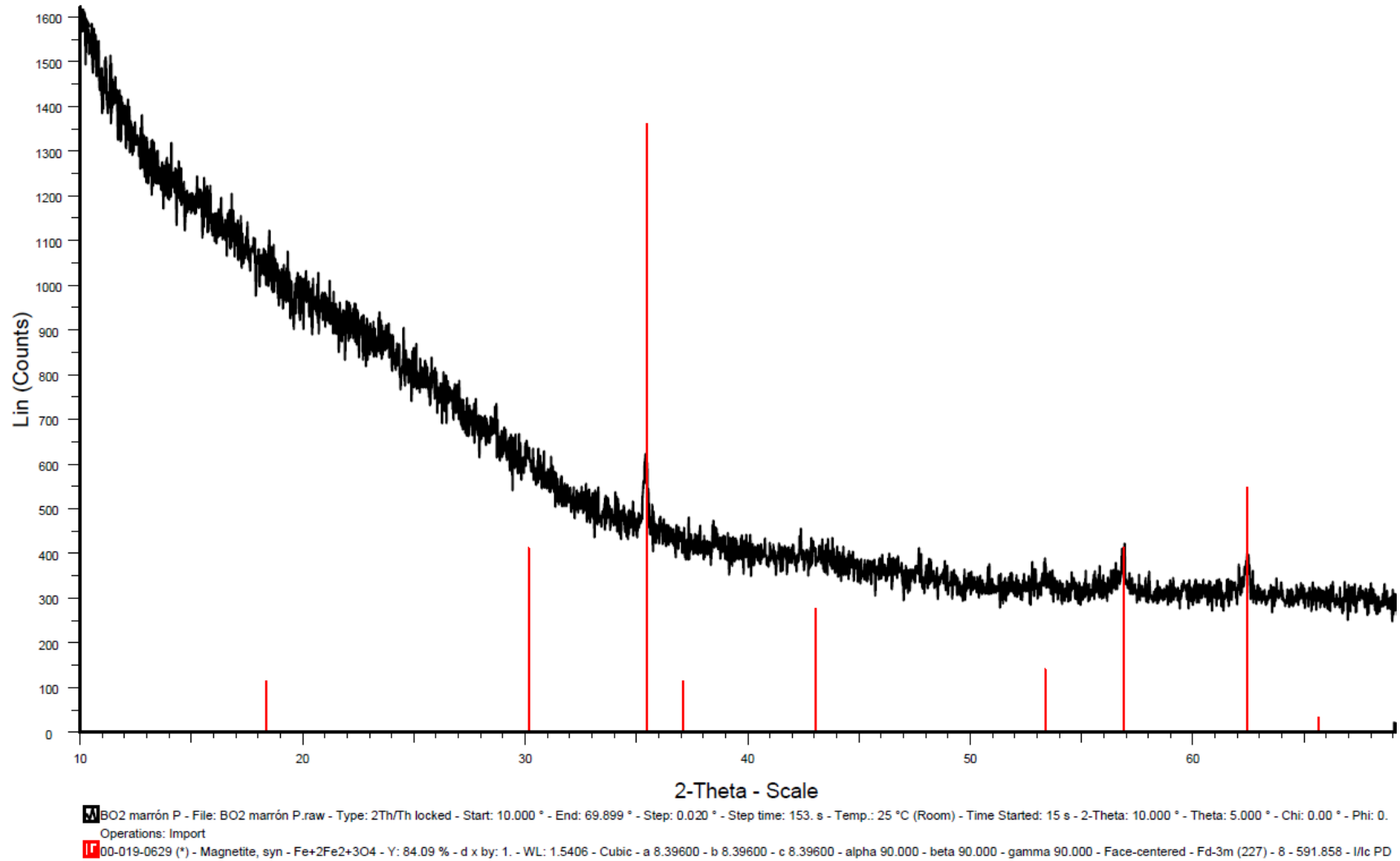


Figura 4.1.32. Difracción de rayos X del vidrio BO2 marrón

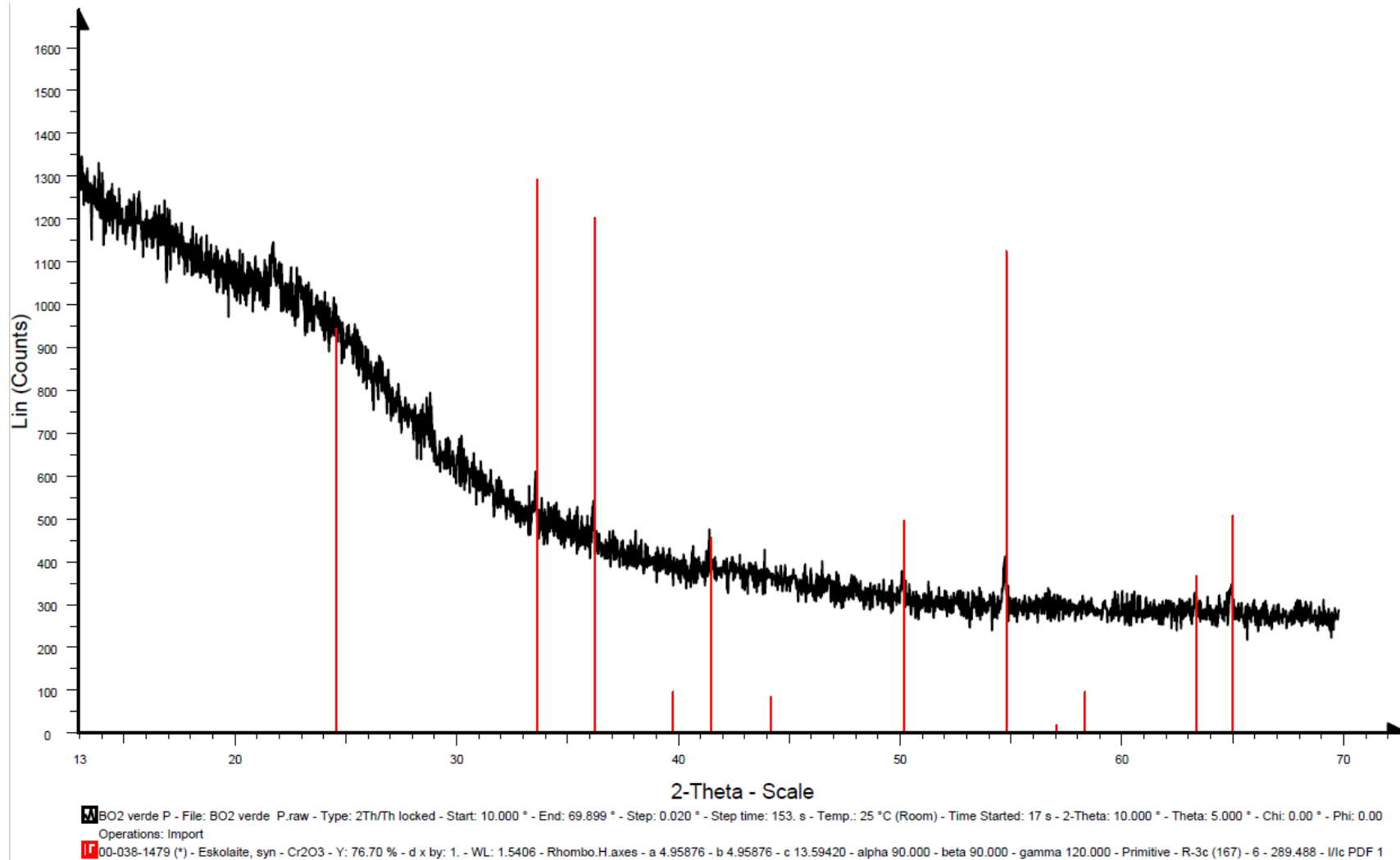
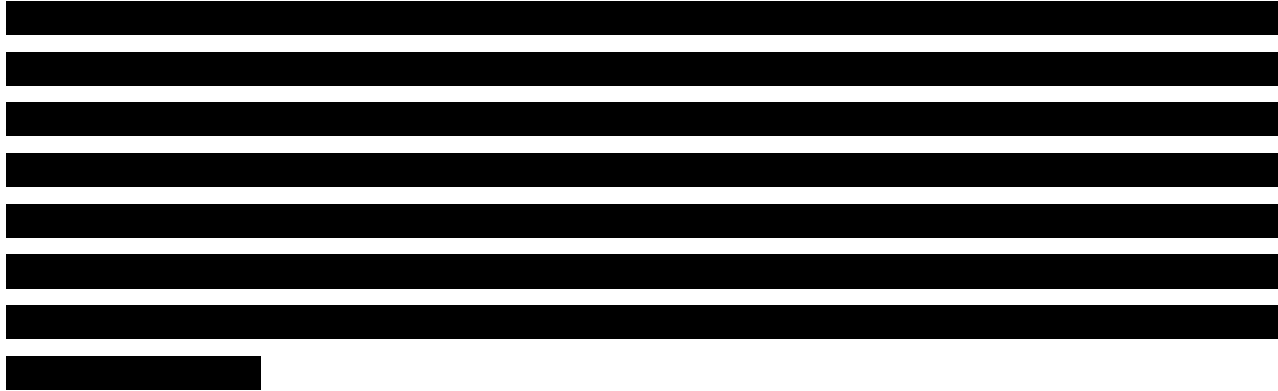


Figura 4.1.33. Difracción de rayos X del vidrio BO2 verde



Por otro lado, en la figura 4.1.35 se observa el resultado de analizar el polvo del vidrio MLT19 mediante rayos X antes de realizar el tratamiento térmico. En este caso se trata de un vidrio amorfo, aunque podría asimilarse los espectros en pequeña escala de dos compuestos de óxido de estroncio en diferentes valencias. Esta equivalencia sería una posibilidad, aunque en pequeña proporción ya que los picos no son muy significativos. Por tanto, se puede decir que antes de someterlo al sellado el vidrio MLT19 es un vidrio amorfo.

En cambio, después de realizar un tratamiento térmico a 780 °C durante 30 minutos, la temperatura de sellado, al analizar de nuevo el polvo de vidrio tal como se presenta en la figura 4.1.36, se muestra un espectro con una serie de picos. Al comparar con las bases de datos de los diferentes compuestos, se asignan dichos picos a una sal de borato de estroncio. Esta fase cristalina se presenta también en los estudios de ATD ya explicados, así como las imágenes de microscopía presentadas posteriormente.

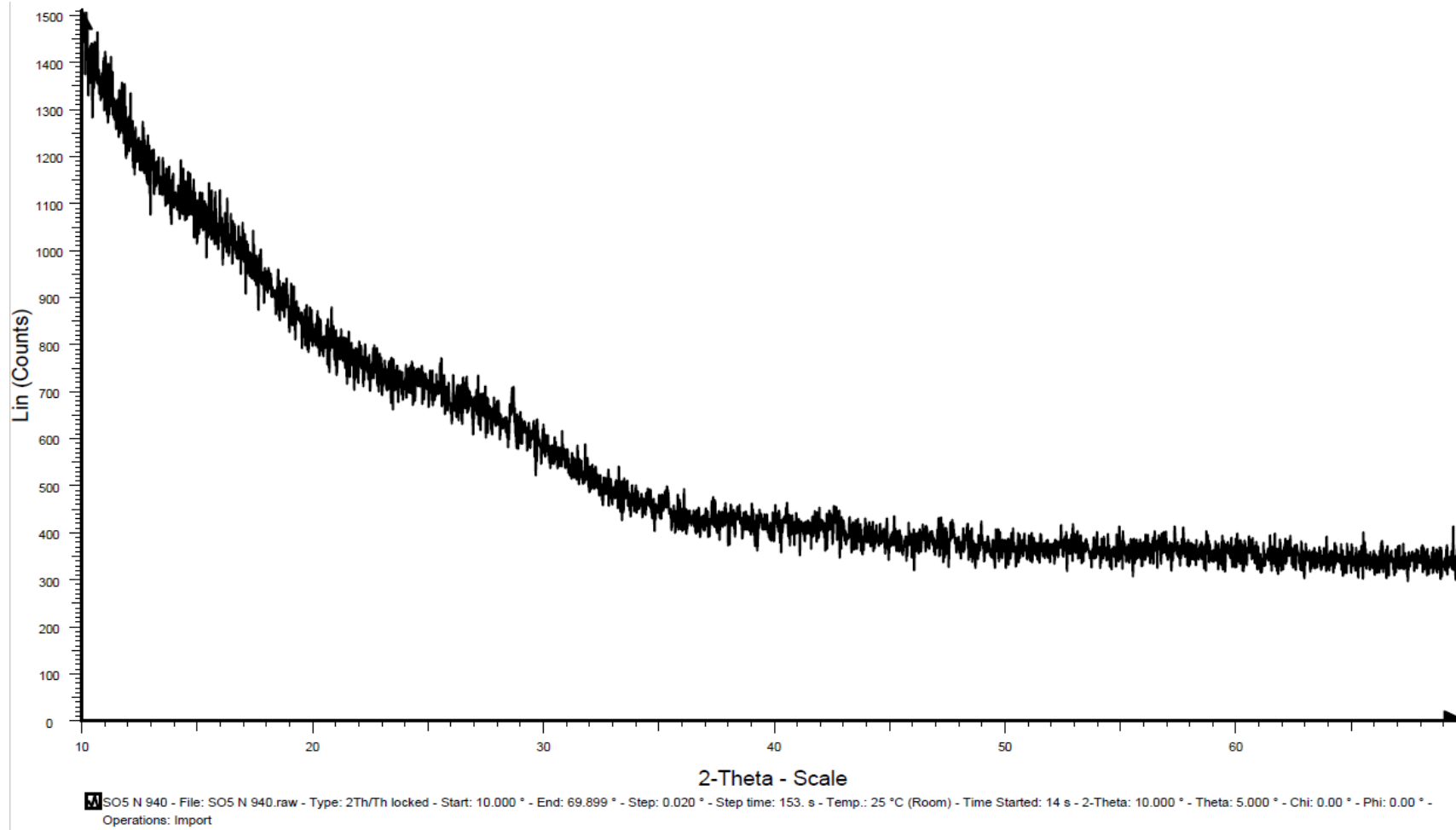


Figura 4.1.34. Difracción de rayos X del vidrio SO5 negro después de someterlo a su temperatura de sellado durante 30 minutos

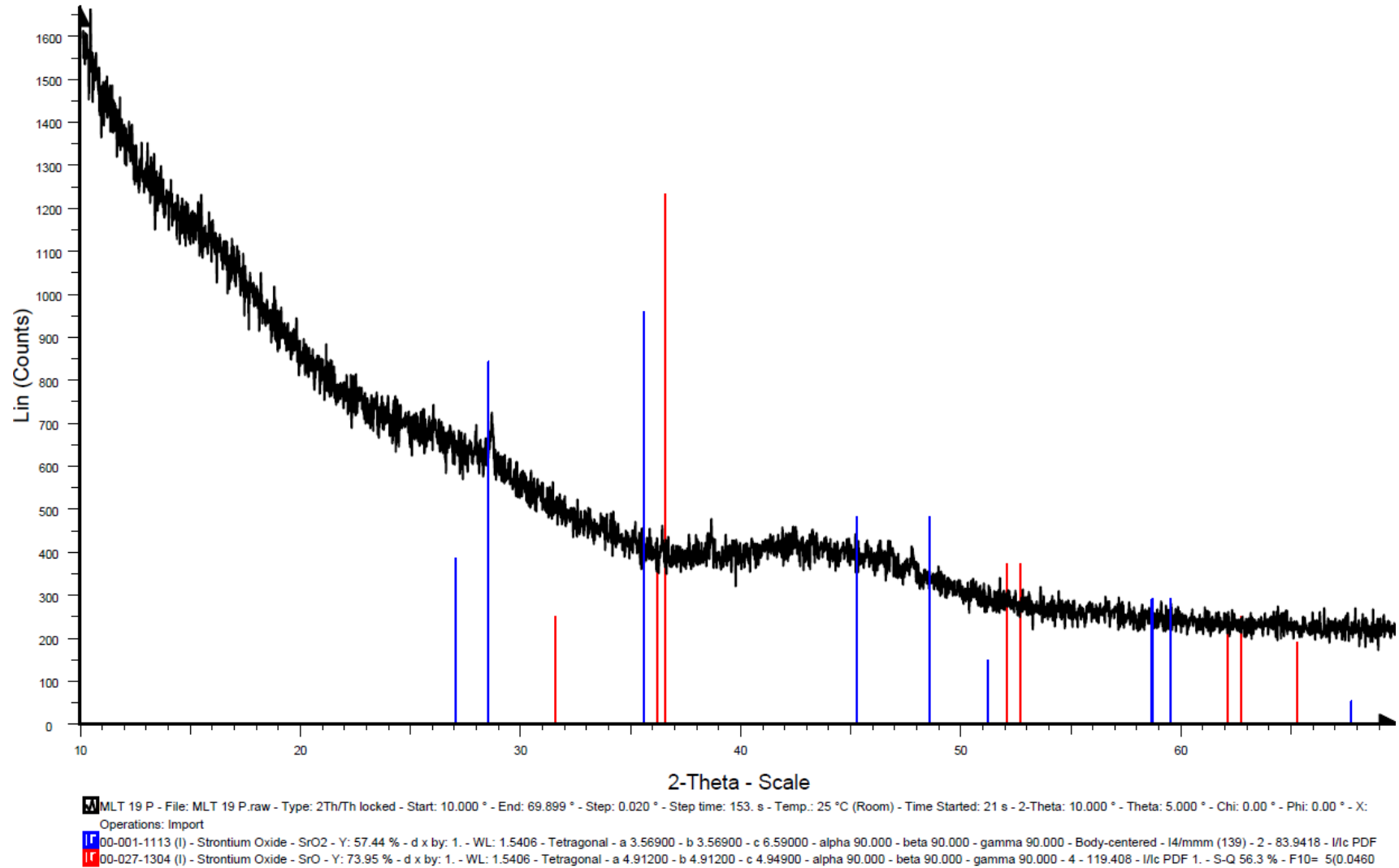


Figura 4.1.35. Difracción de rayos X del vidrio MLT19

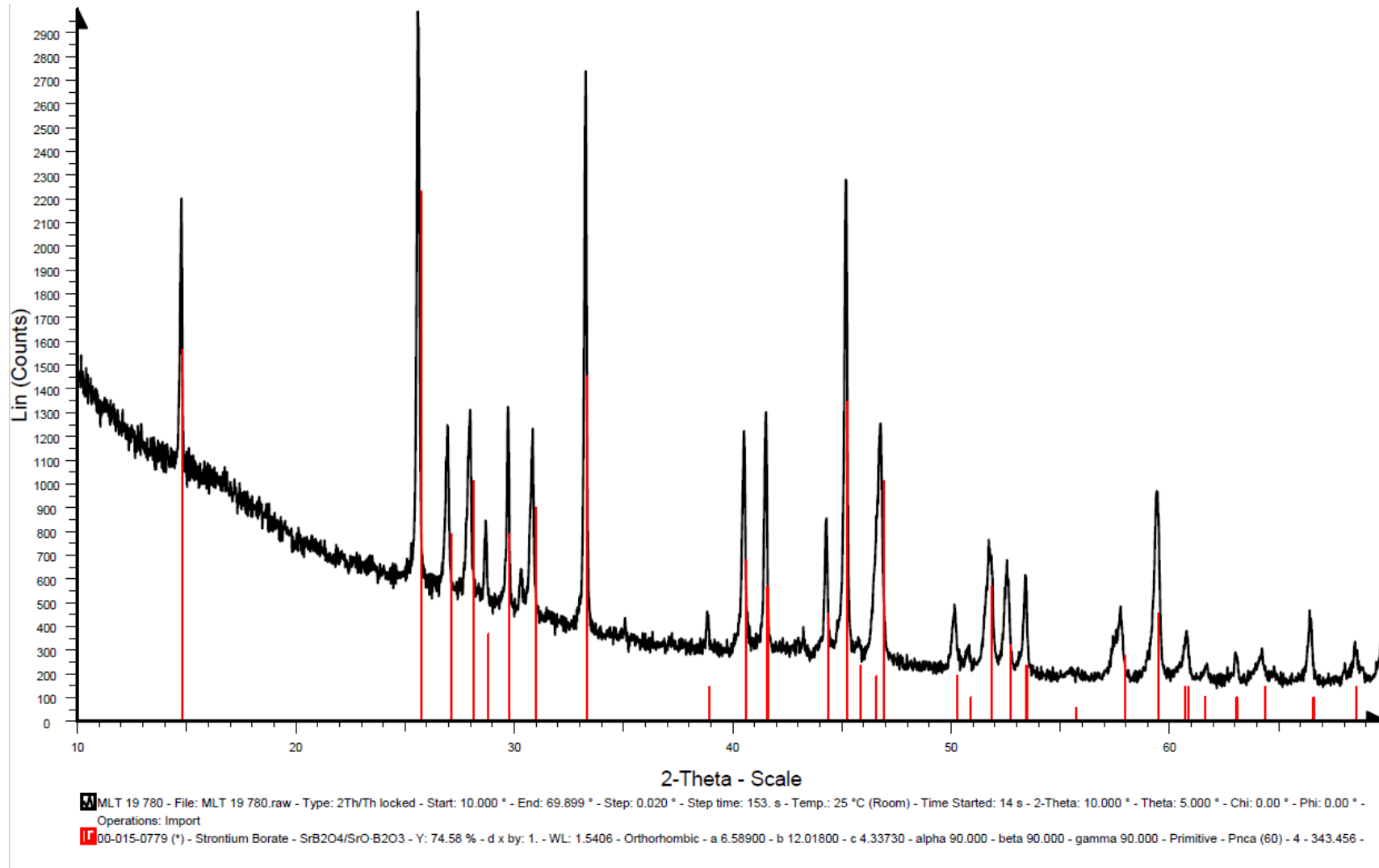


Figura 4.1.36. Difracción de rayos X del vidrio MLT19 después de tratamiento térmico a 780 °C

Por último, se analizó el vidrio MLT16. Según los análisis de ATD – TG expuestos, este vidrio presenta cristalización y, por tanto, si se somete el vidrio a un tratamiento térmico a 400 °C durante 30 minutos, debería aparecer cristalización en la muestra a analizar.

En la figura 4.1.37 se muestra el resultado del análisis de rayos X después del tratamiento térmico. Se observa la presencia de una serie de picos, indicando tal como ya se expone en ATD – TG, la presencia de una fase cristalina. En las fichas de difracción de rayos X no se encontró ningún compuesto ni conjunto de compuestos que puedan explicar que fase cristalina se ha formado en este vidrio. Es posible, que igual que en el caso del vidrio MLT19, se trate de una fase de borato de plomo en este caso, que no se encuentra registrada en la bibliografía.

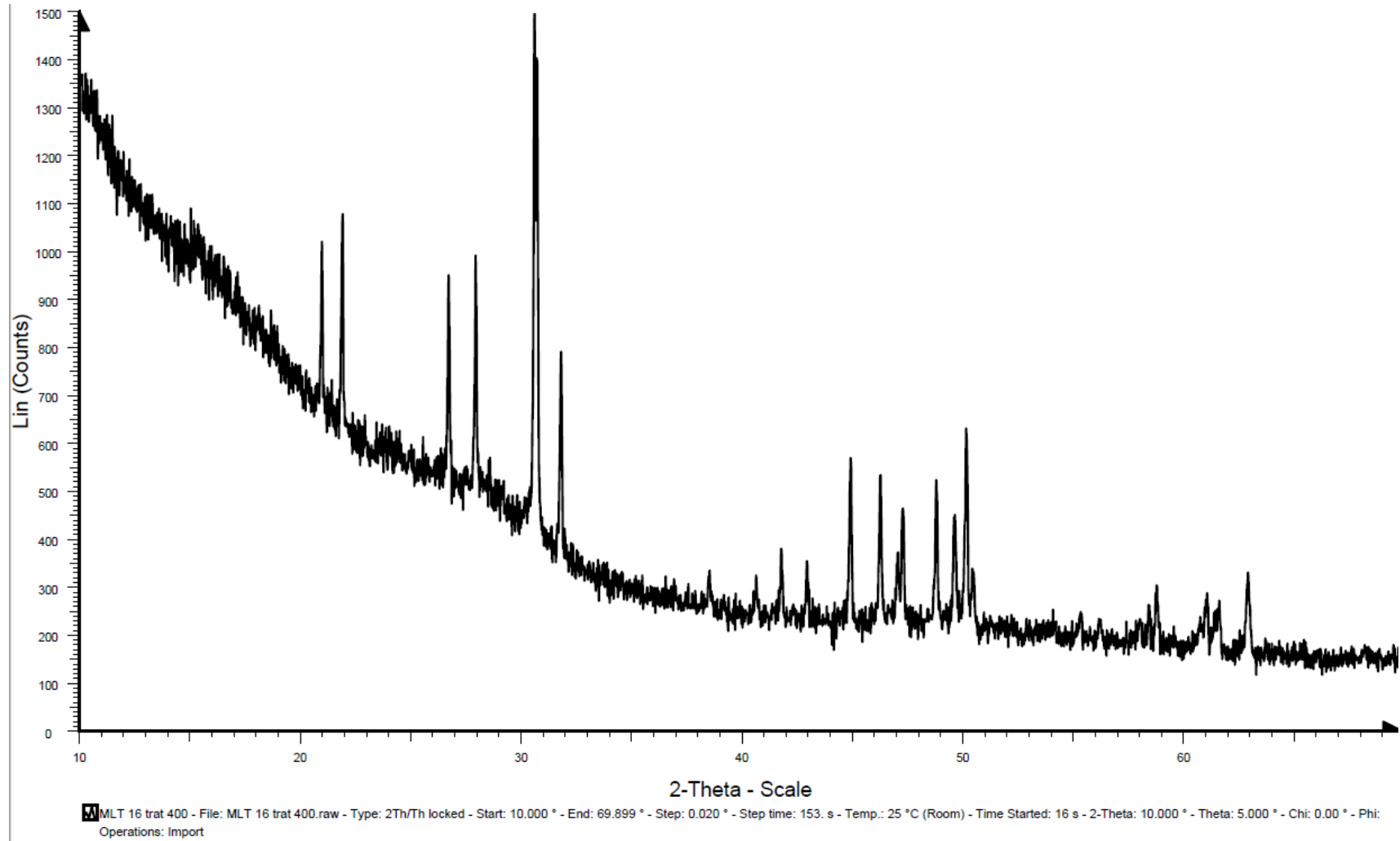


Figura 4.1.37. Difracción de rayos X del vidrio MLT16 después de tratamiento térmico a 400 °C

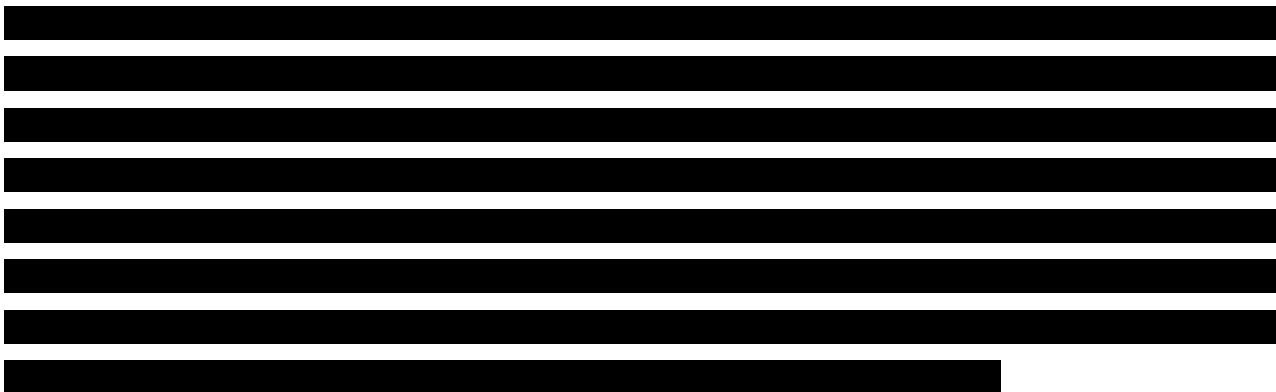
4.1.8. Fabricación de preformas de vidrio

Para realizar el sellado vidrio – metal es necesario disponer del vidrio a modo de preforma y unir los tres componentes en un útil de grafito para introducirlo en el horno. La empresa VAC-TRON cuenta con tres proveedores que suministran el vidrio con la forma especificada. Aun así, la empresa dispone de una serie de prensas y un horno para realizar el sinterizado de las preformas a partir de polvo de vidrio. En esta tesis, las preformas para fabricar las piezas de los apartados 3.3.1 y 3.3.2 se preparan a partir del polvo de vidrio en las instalaciones de VAC-TRON S.A.



FIGURA 4.1.38 CONFIDENCIAL

Figura 4.1.38. Dimensiones de la preforma prensada y sinterizada



[Redacted]

[Redacted]

Tabla 4.1.14. Dimensiones en mm de las preformas fabricadas para las diferentes geometrías, para vidrios BO2, SO5 y MLT19

TABLA 4.1.14 CONFIDENCIAL

[Redacted]

4.1.9. Imágenes de microscopía óptica y electrónica de barrido de las preformas

Estudiadas y analizadas las propiedades características de los vidrios, se analizó la estructura que presentan las preformas de vidrio previas al sellado GTMS.

Para observar las muestras primeramente, se realizó un proceso de embutido y pulido como se detalla en el apartado 3.3.3. Este proceso es el mismo para el pulido de las preformas que para el de las piezas ya fabricadas con el sellado GTMS, presentando como única diferencia el tiempo invertido en cada una de las etapas de pulido según el material de la pieza. En la tabla 4.1.15 se muestra la fuerza y la velocidad de giro del equipo para el pulido de las diferentes muestras según el papel utilizado. Se presenta también un intervalo de tiempo aproximado para cada uno de los pasos de pulido, siendo necesaria la comprobación visual de las muestras para saber si era necesario más o menos tiempo. Además, en aquellos pasos que impliquen un tiempo largo, se debe cambiar el papel de pulido por uno nuevo aproximadamente cada 30 minutos.

Tabla 4.1.15. Condiciones de pulido de las muestras embutidas

	Fuerza /lb	Velocidad de giro /rpm ⁸ (en referencia el sentido de giro del cabezal con las piezas)	Tiempo
P600	1 – 2	200 en contra	20 – 90 segundos
P800	1 – 2	200 en contra	1 – 5 minutos
P1200	1	200 en contra	1 – 2 minutos
P4000	1	150 a favor	2 – 2,5 horas ⁹

Vidrio SO5

Se observaron los dos vidrios estudiados hasta ahora, el vidrio SO5 negro y el azul. Dado que las imágenes correspondientes a ambos colores presentan las mismas características, se presenta una preforma suministrada por el proveedor de SO5 azul que se observó tanto en el microscopio óptico como en el electrónico de barrido. En este último, usando la sonda EDS, se analizó la composición de la muestra.

De forma general se observa que las preformas de este vidrio presentan poros en su superficie, motivo por el cual la embutición se hace a vacío, permitiendo que la resina penetre en los poros y no presente problemas en el momento del pulido. Además de una elevada cantidad de poros, se observa en las figuras 4.1.39 y 4.1.40 la presencia de dos fases distintas, una zona más oscura con partículas en su interior más claras.

⁸ Velocidad es en contra para el desbaste, mientras que es a favor para el pulido

⁹ Los últimos 15 minutos se realiza el pulido mediante el uso de una suspensión de diamante de 3 μm

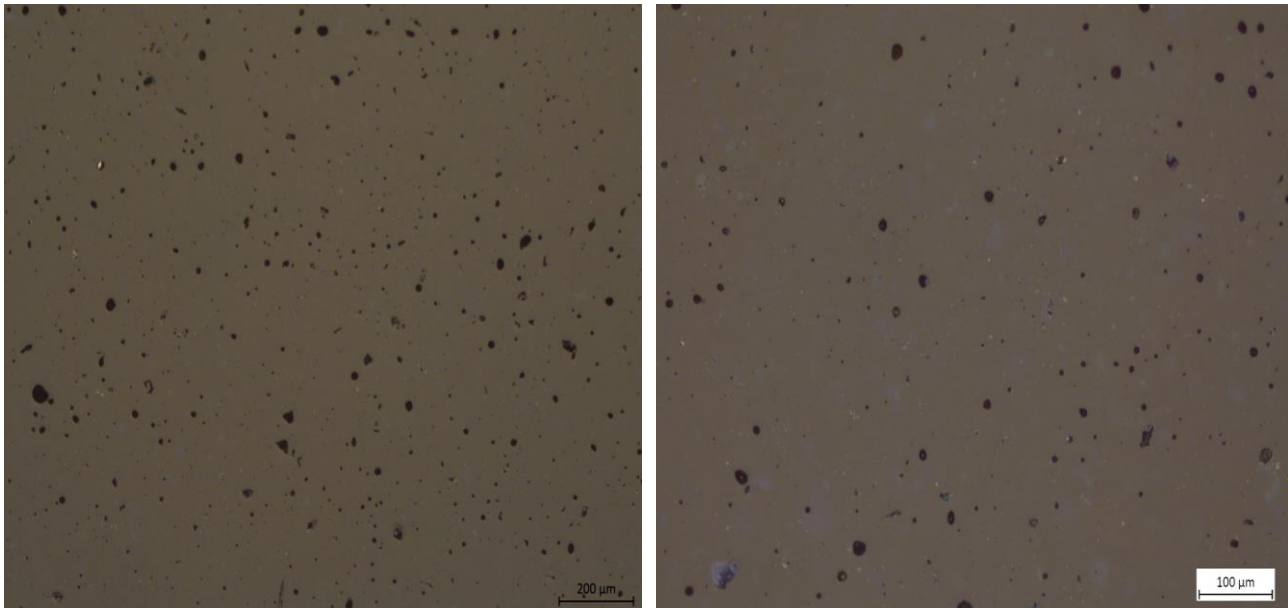


Figura 4.1.39. Preforma de vidrio SO5 azul observado en microscopio óptico

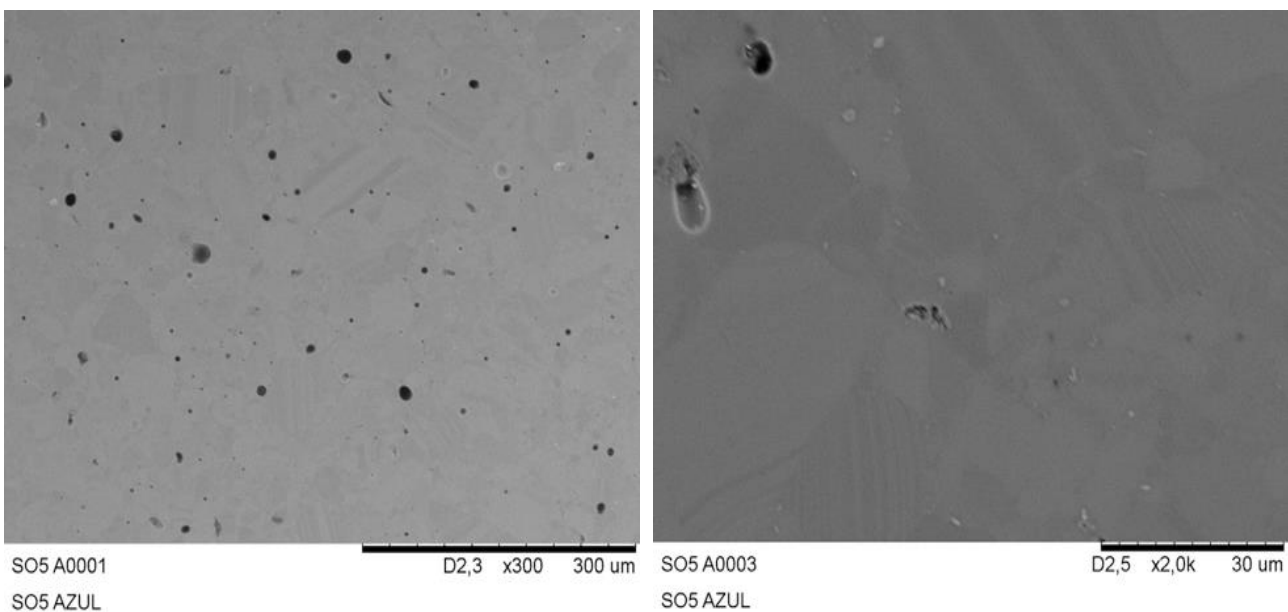


Figura 4.1.40. Preforma de vidrio SO5 azul observado en MEB

En la figura 4.1.41 se muestra que los poros presentes en el vidrio SO5 se encuentran por debajo de 80 µm. Se trata de una preforma de vidrio previa al sellado GTMS, y por ello, se debe analizar posteriormente al sellado si esta preforma sigue presentando esta porosidad. En caso afirmativo, se debe vigilar siempre que sea un tamaño pequeño y no sea interconectada, ya que en tal caso puede generar una fuga, no garantizando la hermeticidad.

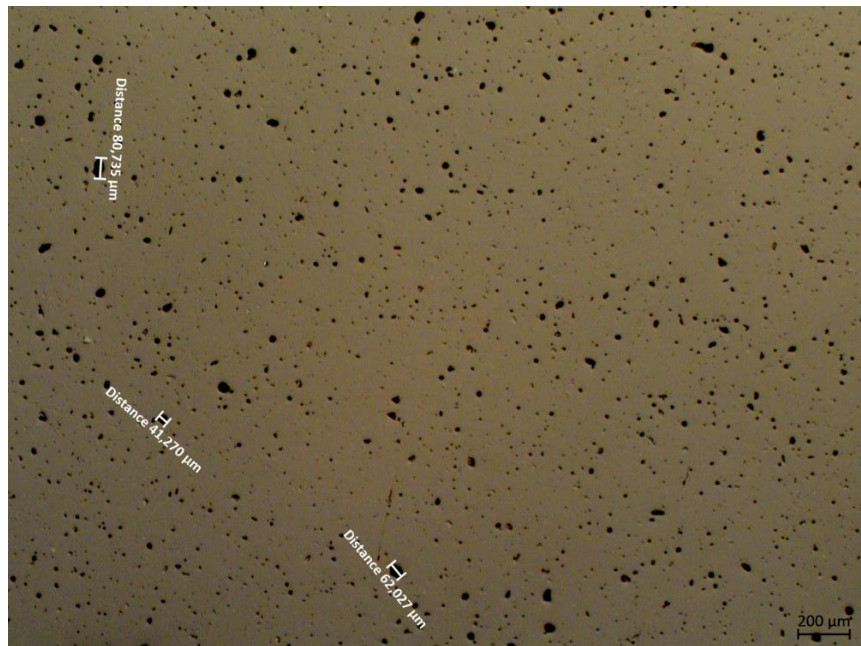


Figura 4.1.41. Preforma de vidrio SO5 azul en microscopio óptico, ampliando la zona correspondiente a los poros del vidrio.

En la figura 4.1.42 se muestran los puntos estudiados mediante MEB de la preforma de vidrio de SO5 para determinar la diferencia entre los diferentes aspectos presentados. Los puntos 1, 2 y 5 pertenecen a zonas más claras, mientras que los puntos 3 y 4 a zonas oscuras. En la tabla 4.1.16 se presentan las composiciones porcentuales de los componentes detectados en cada uno de los puntos, teniendo en cuenta que mediante EDS no es posible detectar el B_2O_3 . En primer lugar, se comprueba que todos los puntos tienen los mismos componentes, aunque en proporciones distintas. En este caso, las zonas oscuras presentan mayor presencia de óxido de aluminio (Al_2O_3), así como de óxidos de potasio (K_2O) y calcio (CaO). En cambio, la proporción de óxido de bario (BaO) es menor en estas zonas. Al observar el tamaño de grano, se comprueba que es parecido al tamaño de partícula del polvo de vidrio, analizado anteriormente. Se asume que las zonas de diferente aspecto son debido a los tamaños de partícula obtenidos durante la molienda, con pequeñas variaciones en su composición, pero con la misma estructura vítrea.

En el análisis EDS de las muestras estudiadas a lo largo de esta tesis, el equipo proporciona la información del porcentaje de cada uno de los componentes presentes en los puntos analizados. Además, de cada componente analizado detalla el compuesto correspondiente al porcentaje indicado, es decir, si se trata del elemento o de un óxido de este elemento. De esta forma, en los metales que se analizaron, la información se presenta en porcentaje de cada uno de los elementos presentes, mientras que en el caso del vidrio el porcentaje detallado corresponde a cada óxido que forma el vidrio. De esta forma, el equipo realiza el análisis composicional de las muestras y efectúa los cálculos necesarios para obtener el porcentaje de óxido de cada elemento presente en el vidrio.

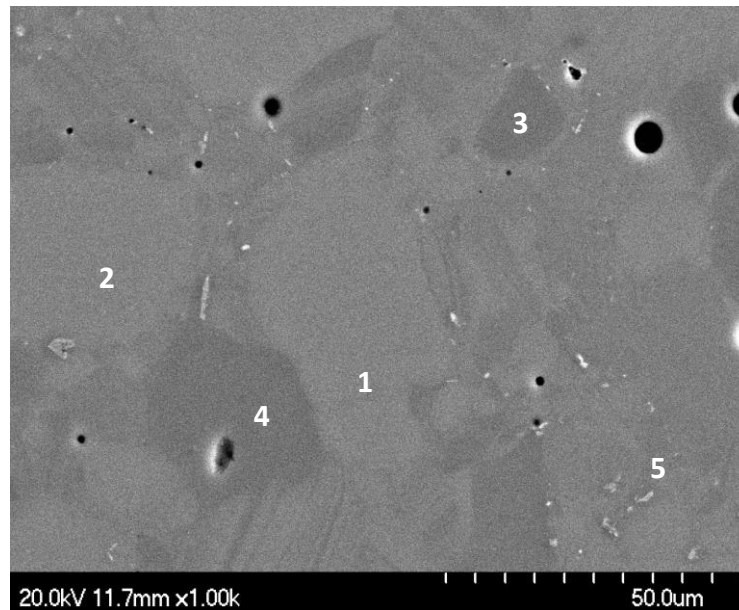


Figura 4.1.42. Preforma de vidrio SO5 azul observado mediante MEB

Tabla 4.1.16. Composiciones porcentuales del vidrio SO5 mediante EDS de los 5 puntos señalados en la figura 4.1.42.

	1	2	3	4	5
SiO₂ /%	59,79	60,40	57,68	57,49	57,87
Al₂O₃ /%	4,17	3,82	7,73	8,40	4,66
BaO /%	17,95	18,39	14,38	14,73	18,99
Na₂O /%	9,17	8,31	9,04	8,22	8,52
K₂O /%	5,15	5,22	6,54	5,96	5,29
CaO /%	1,97	2,09	3,40	3,29	2,41
ZnO /%	1,80	1,77	1,24	1,90	2,25

Vidrio BO2

Para el análisis del vidrio BO2, después de comprobar mediante microscopía óptica y electrónica de barrido que el vidrio verde y marrón, indistintamente del color, presentaban los mismos resultados, se escogió una muestra de vidrio verde para mostrar los resultados obtenidos en este tipo de vidrio.

En las figuras 4.1.43 y 4.1.44 se observa la presencia de poros y de zonas con diferentes aspectos, unas más claras que otras. Además, en este caso, se aprecia la presencia de límites de partícula.

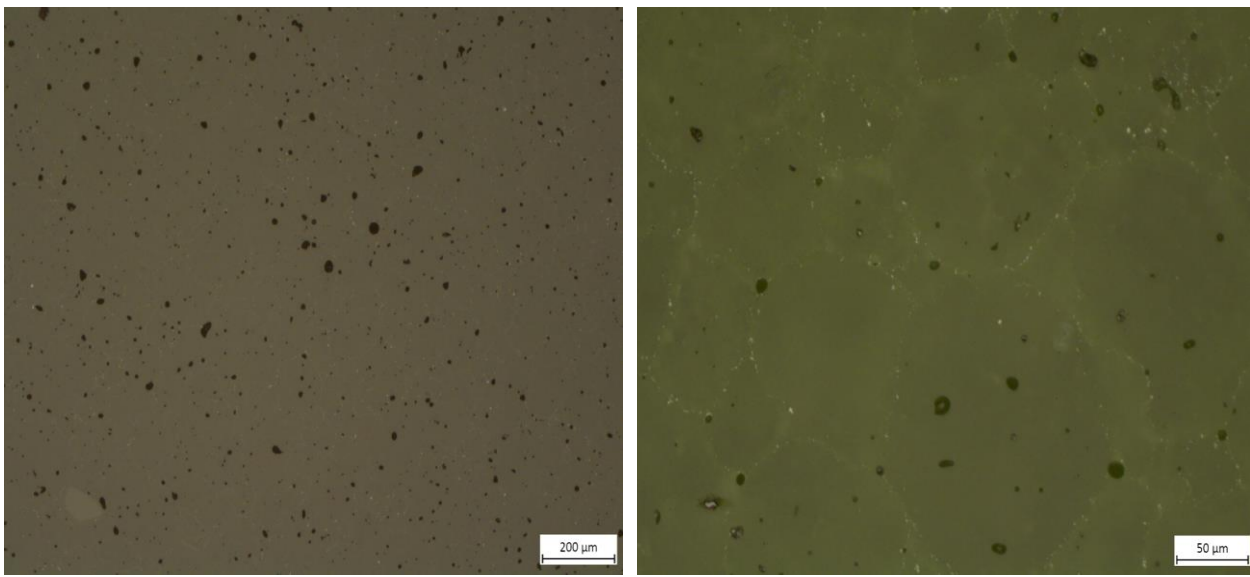


Figura 4.1.43. Imágenes de las preformas del vidrio BO2 verde observado en el microscopio óptico

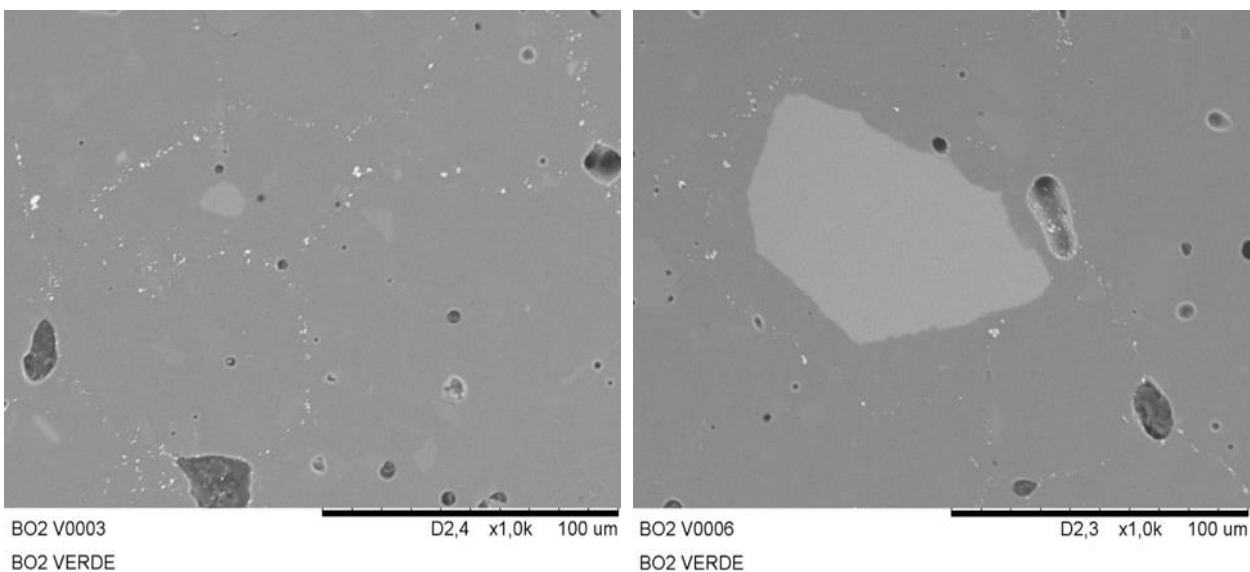


Figura 4.1.44. Imágenes de la preforma del vidrio BO2 verde observados en el MEB

En la figura 4.1.45 se muestra el estudio de tres zonas, diferenciando zonas claras y zonas oscuras. En la tabla 4.1.17 se detallan las composiciones porcentuales obtenidas mediante EDS de cada uno de los puntos de las diferentes zonas.

A diferencia del caso anterior, según se observa en la tabla 4.1.17, no solo los puntos presentan variación en la proporción de cada uno de los óxidos, sino que hay zonas con la presencia de ciertos componentes no presentes en el resto de las zonas. Las zonas más oscuras presentan una proporción mayor al 85% de SiO_2 , así como mayor cantidad de Al_2O_3 , Na_2O y K_2O . Además, no presentan ni BaO , CaO ni ZnO , tal como se muestra en las casillas amarillas de la tabla. Por otro lado, las zonas claras si presentan dichos componentes, y, por tanto, disminuye la cantidad de SiO_2 y Al_2O_3 . Cuanto más clara es la zona, mayor presencia de BaO existe. En el caso de la imagen A y la B, además, en las zonas más claras existe la presencia de óxido de fósforo y de magnesio (P_2O_5 y MgO). La presencia tan distinta de componentes entre las zonas claras y oscuras se debe a que el proveedor trabaja con diferentes fritas de vidrio, siendo algunas más ricas en bario que otras. Al mezclarlas, y no fundir el vidrio, simplemente se mezclan los diferentes polvos de las fritas, conllevando un producto final no homogéneo.

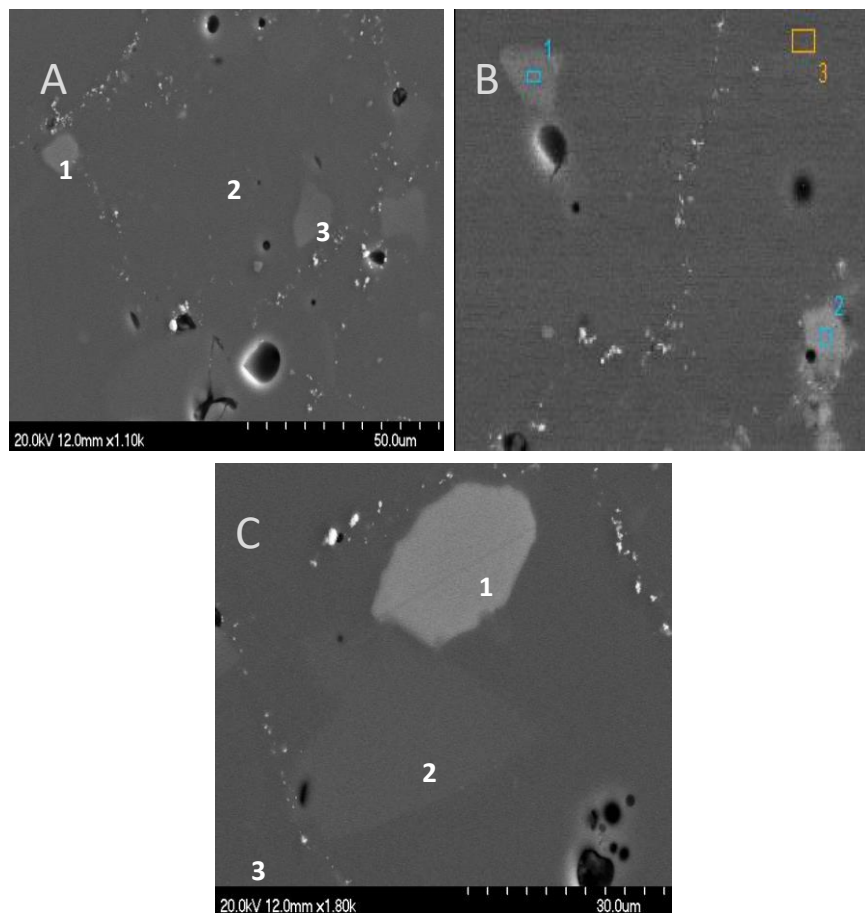


Figura 4.1.45. Imágenes de la preforma de vidrio BO2 verde mediante MEB, indicando los puntos de las tres zonas en que se ha hecho un análisis de composición del vidrio

Tabla 4.1.17. Composición porcentual del vidrio BO2 mediante EDS de las zonas indicadas en la Figura 4.1.45

	Imagen A			Imagen B			Imagen C		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂ /%	52,73	87,94	63,72	54,90	68,71	87,38	63,58	89,15	85,00
Al ₂ O ₃ /%	11,16	3,09	12,67	8,24	2,92	2,53	3,57	3,97	2,72
CaO /%	11,46		7,09	9,11			2,09		
Na ₂ O /%	6,59	3,04	4,43	9,91	6,73	4,40	10,16	2,21	6,10
K ₂ O /%	2,85	5,94	4,55	3,39	2,82	5,69	2,62	4,15	6,19
ZnO /%	5,70		2,62	6,25			2,05		
BaO /%	1,47		1,04	0,89	18,49		15,93	0,53	
P ₂ O ₅ /%	5,89		2,28	4,78	0,33				
MgO /%	2,16		1,59	2,54					

Vidrio MLT19

En la figura 4.1.46 se presentan las imágenes de microscopio óptico de una preforma de vidrio MLT19 suministrada por el proveedor. En la figura 4.1.47 se observa la misma preforma mediante MEB. En ambas figuras se observa la presencia de poros en la superficie, con un tamaño aproximado entre 60 – 80 μm. No se observan diferencias en el vidrio.

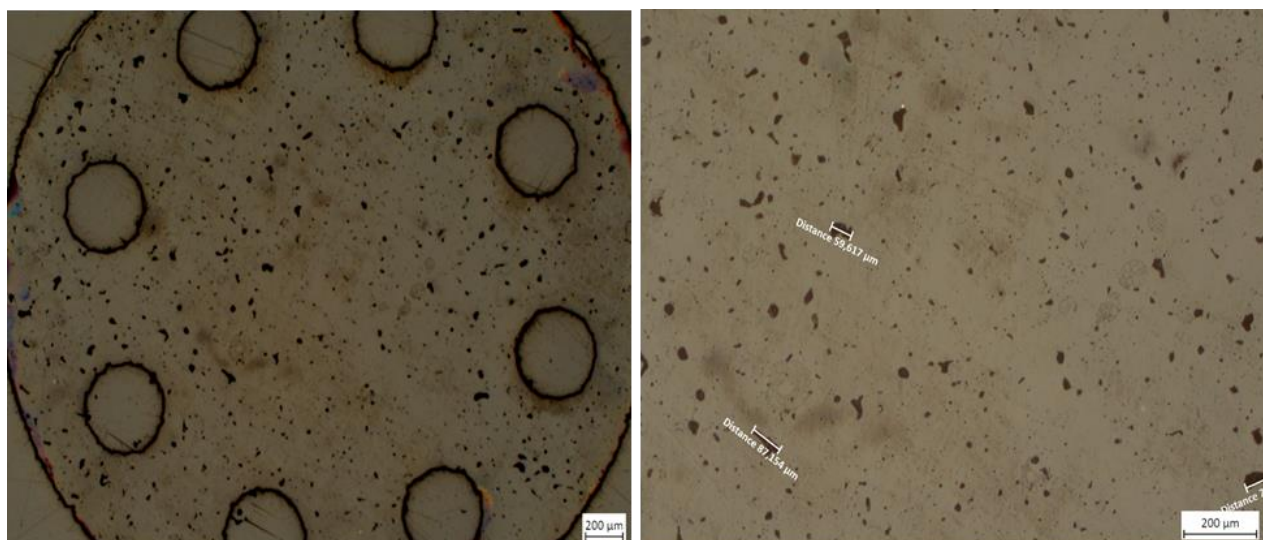


Figura 4.1.46. Imágenes de una preforma de vidrio MLT19 obtenidas mediante microscopio óptico

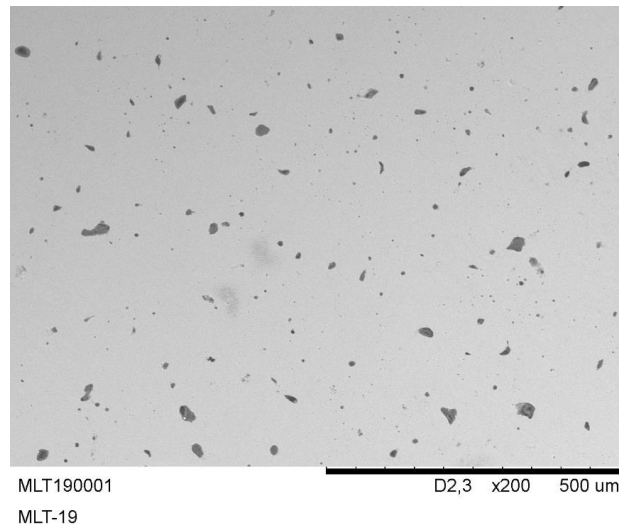


Figura 4.1.47. Imagen de una preforma de vidrio MLT19 obtenidas mediante MEB

Tal como se ha observado en los análisis anteriores, debido a que el MLT19 es un vidrio que cristaliza, se realiza directamente un análisis EDS en el vidrio una vez sellado con el metal, es decir, una vez ha cristalizado. El análisis EDS de este vidrio se encuentra en el apartado 4.2.1.

Vidrio MLT16

La última preforma de vidrio presentada es la del vidrio MLT16. Tal como se ha explicado, este vidrio suministrado es una opción para sellar la base de aluminio y presenta un 80% de PbO.

En la figura 4.1.48 se muestra la estructura que presenta este vidrio en microscopía óptica, con una serie de partículas de distintos tamaños. Al ampliar la imagen mediante el equipo de microscopía electrónica de barrido, según la figura 4.1.49, se observa que las partículas presentan un mismo aspecto, aunque con una variedad de tamaños dispersa. Igual que en los casos anteriores, se realizó un estudio de esta muestra para determinar si estos granos presentan o no diferencias entre ellos.

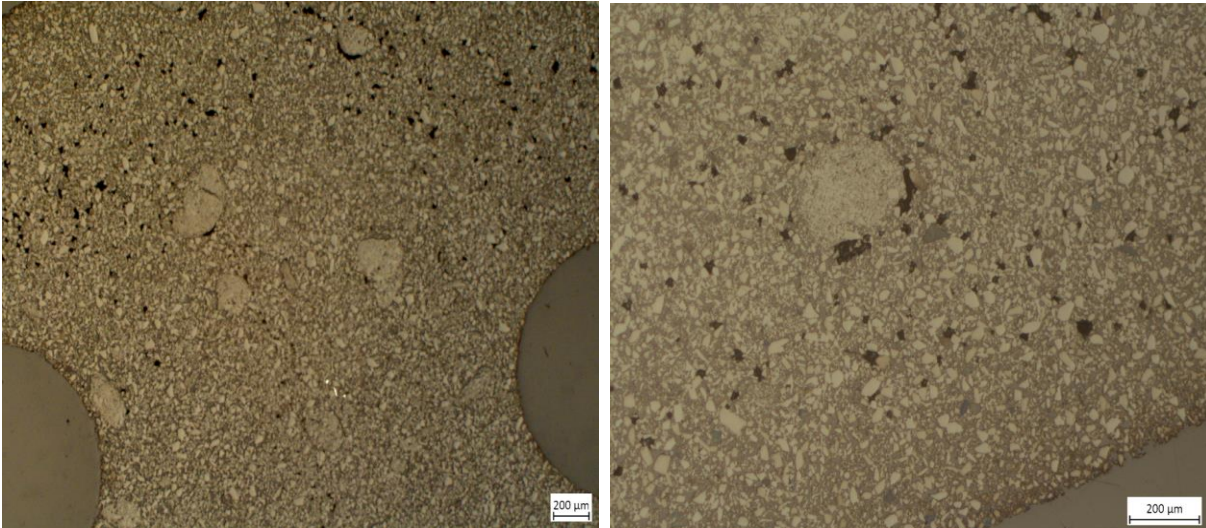


Figura 4.1.48. Imágenes de una preforma de vidrio MLT16 mediante microscopio óptico

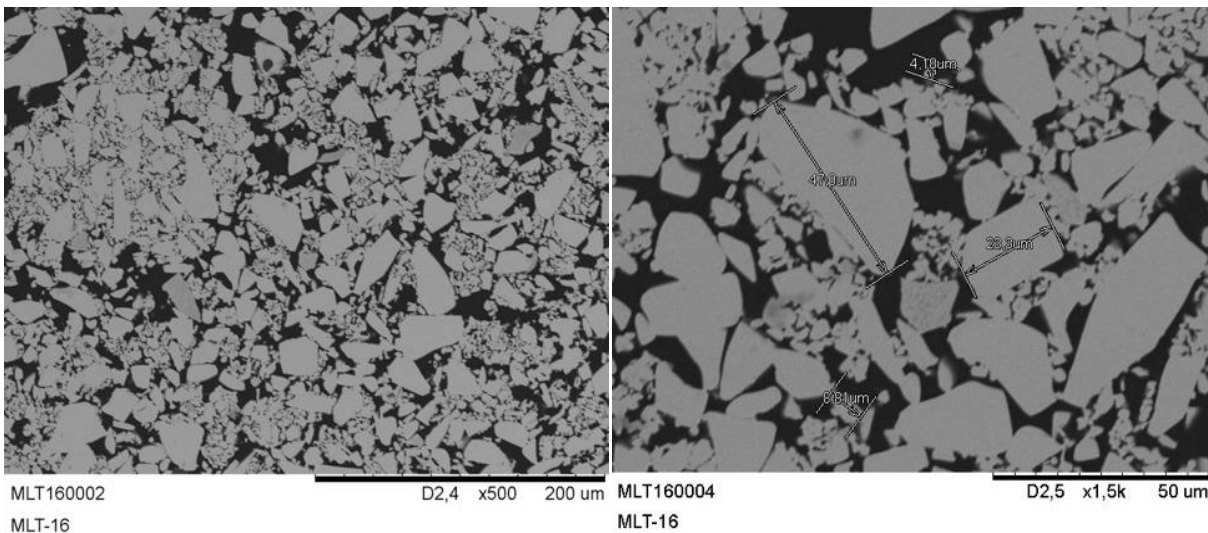


Figura 4.1.49. Imágenes de una preforma de vidrio MLT16 mediante MEB

En la figura 4.1.50 se muestran los cuatro puntos a estudiar mediante EDS. El punto 1 corresponde a una partícula de tamaño elevado, el punto 2 y 3 son partículas de menor tamaño, mientras que el punto 4 es una zona oscura de la imagen. En la tabla 4.1.18 se presentan los resultados de la composición porcentual de cada uno de los puntos marcados. Se observa que todas las partículas tienen la misma composición, teniendo en cuenta que la presencia de B_2O_3 no se registra en el equipo EDS. El punto 4, es decir, las zonas negras, corresponden a la resina utilizada para embutir, indicando que la preforma presenta mayores porosidades que los anteriores vidrios.

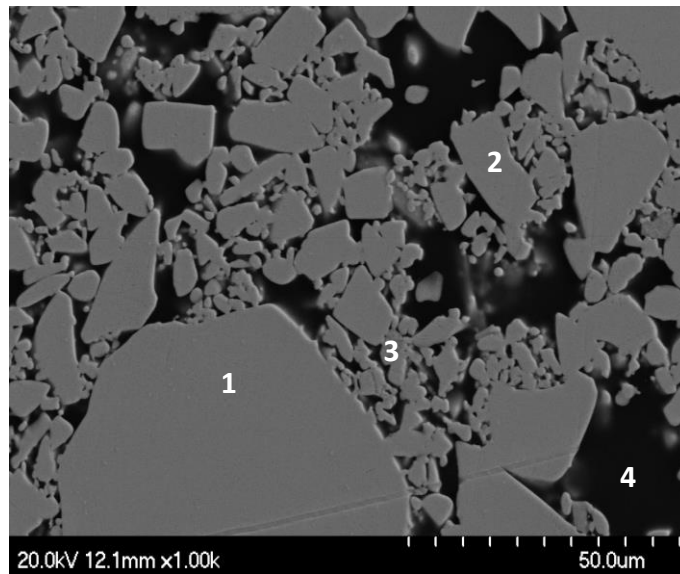


Figura 4.1.50. Imagen de una preforma de vidrio MLT16 en MEB, indicando las cuatro zonas en que se analiza la composición del vidrio

Tabla 4.1.18. Análisis de la composición porcentual en peso del vidrio MLT16 mediante EDS de la Figura 4.1.50

	1	2	3	4
PbO /%	94,86	94,23	92,57	RESINA
SiO₂ /%	3,58	3,86	5,12	
Al₂O₃ /%	1,57	1,91	2,31	

4.2. Resultados sobre las propiedades GTMS

4.2.1. Piezas comerciales estudiadas

Para empezar el estudio y análisis de la unión formada por la tecnología GTMS, se escogieron varias muestras ya comerciales en la empresa, y se comprobaron sus propiedades de hermeticidad y resistencia eléctrica, así como la microestructura mediante MEB.

Aunque ya se conoce la hermeticidad y características eléctricas de las piezas debido a que son piezas que ya se fabrican y se venden en la empresa, se seleccionan estas muestras para realizar un estudio previo de inspección visual mediante MEB. A su vez, más adelante se hace también la comprobación de la resistencia que ofrecen las piezas a los ciclos térmicos. Se escogió una variedad de muestras de distintos vidrios, metales y dimensiones para comprobar y verificar las propiedades que dice cumplir en la empresa. El estudio de estas muestras es un estudio previo a las piezas fabricadas especialmente para esta tesis, detalladas en el apartado 4.2.2.

En la figura 4.2.1 se muestran las piezas seleccionadas y en la tabla 4.2.1 el material de cada uno de los componentes que forma la pieza, así como su CTE. Además, para la inspección visual se prepararon las muestras tal como se detalla en el apartado 4.1.9.

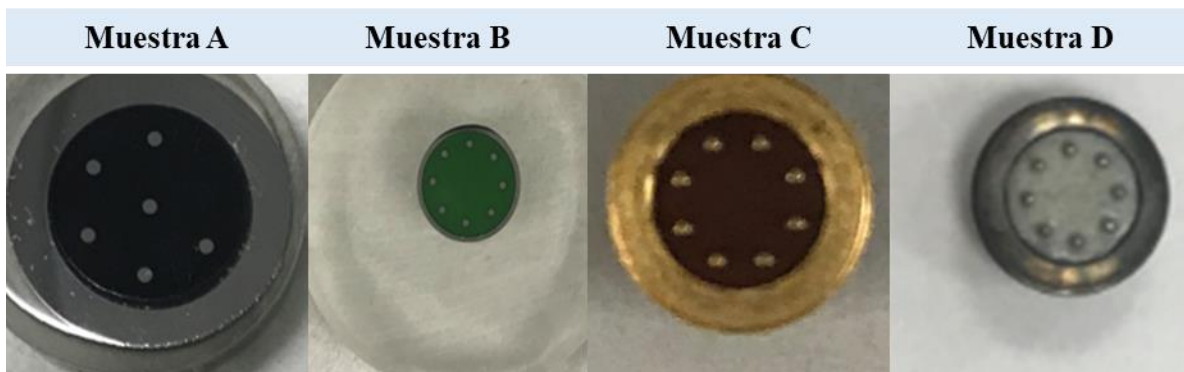


Figura 4.2.1. Muestras comerciales estudiadas

Las cuatro muestras pasaron positivamente los ensayos de hermeticidad y resistividad eléctrica. Todas las muestras presentan una hermeticidad mejor a 10^{-8} bar·cm³·s⁻¹, mientras que la resistencia eléctrica es mayor a $50 \cdot 10^4$ MΩ y la fuerza dieléctrica supera los 1500V. Después del sellado, en las muestras que no se recubren metálicamente, como la B y D, es necesario realizar un proceso de limpieza mediante un equipo de ultrasonidos para eliminar impurezas de grafito. La muestra A presenta un recubrimiento de níquel y estaño, mientras que la muestra C un recubrimiento de oro.

Tabla 4.2.1. Materiales de las muestras comerciales estudiadas

	Base	Vidrio	Pasador
Muestra A	Acero de bajo Carbono (11SMnPb30) CTE = $11 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	SO5 CTE = $9,4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Alloy 52 CTE = $10 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Muestra B	Kovar® CTE = $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	BO2 CTE = $51 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Kovar® CTE = $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Muestra C	Acero Inoxidable 304L CTE = $17,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	BO2 CTE = $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Kovar® CTE = $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Muestra D	Ti6Al4V CTE = $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	MLT-19 CTE = $9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Kovar® CTE = $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

A continuación, se muestran las imágenes de las cuatro muestras estudiadas tanto mediante microscopía óptica como mediante microscopía electrónica de barrido, evaluando la microestructura de la unión. Mediante el microscopio óptico se evalúa la presencia de poros y/o grietas en el vidrio, así como la unión producida. Por otro lado, mediante MEB – EDS se estudia la unión generada entre el vidrio y cada uno de los componentes metálicos, analizando la composición de los componentes y estudiando líneas de composición en las interfaces generadas.

Muestra A

Se trata de una pieza con una unión a compresión, formada por una base de acero de bajo carbono recubierto de estaño, con una capa intermedia de níquel. El recubrimiento de estaño permite una mayor resistencia a la corrosión frente a una única capa de níquel. En la figura 4.2.2 se muestra la estructura del vidrio mediante microscopio óptico. Se observa que el vidrio presenta la misma porosidad que presentaban las preformas de vidrio previas al sellado. El resultado es una muestra porosa en toda la superficie, aunque con un tamaño de poro pequeño, entre 30 μm y 40 μm . Se observa que estos poros no están interconectados y, por tanto, son permitidos debido a que el ensayo de hermeticidad ha sido correcto.

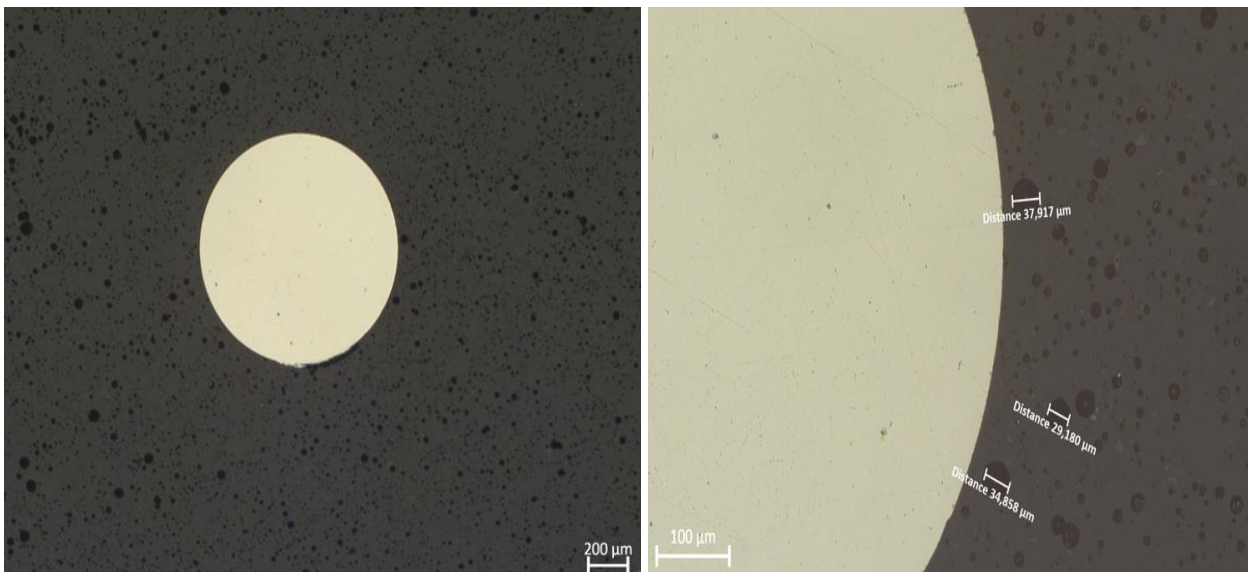


Figura 4.2.2. Imágenes de la muestra A en la unión vidrio con pasador mediante microscopio óptico

En la figura 4.2.3, correspondiente a la observación de la muestra A por MEB, se aprecia una primera capa, correspondiente al níquel, mientras que en la parte más externa se observa una capa prácticamente blanca correspondiente al estaño. Mientras que el níquel permite una mejor adherencia para el estaño, éste último es el principal protector de la corrosión para la pieza.

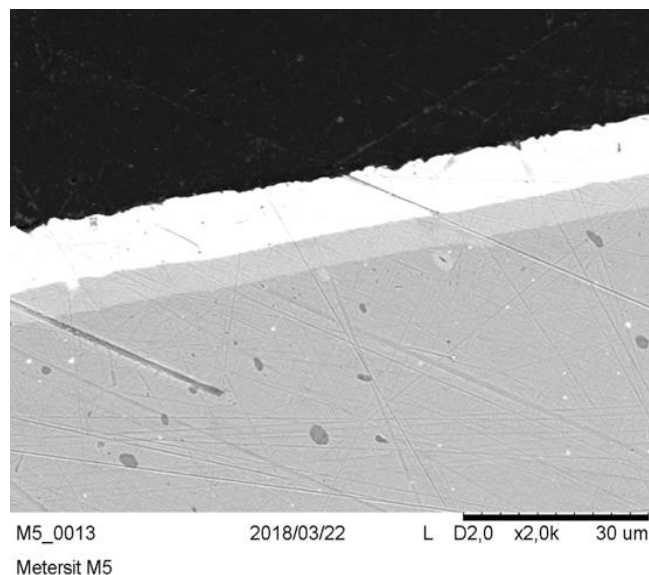


Figura 4.2.3. Imagen del Recubrimiento en la base metálica de la muestra A mediante MEB

Se analiza la composición de cada parte de la pieza, tal como se expone en la tabla 4.2.2, teniendo en cuenta siempre que el EDS no detecta el B_2O_3 . En las composiciones de cada componente se comprueba como la base es un componente de acero de bajo carbono, mientras que el pasador corresponde a una aleación de hierro – níquel. Por otro lado, el vidrio presenta una cantidad elevada de BaO, corroborando que es un vidrio SO5, tal como se verifica en la tabla 4.1.1. Además, se observa la presencia de Fe_2O_3 , componente secundario para aportar el color al vidrio.

Tabla 4.2.2. Análisis de la composición porcentual de la muestra A

	Base	Pasadores		Vidrio
Fe /%	98,29	49,92	SiO_2 /%	58,93
Ni /%	-	48,56	BaO /%	17,03
Si /%	0,89	-	Na_2O /%	8,21
Mn /%	0,82	-	K_2O /%	5,44
			Al_2O_3 /%	3,90
			CaO /%	2,38
			Fe_2O_3 /%	1,66
			ZnO /%	1,61
			MnO /%	0,84

En la figura 4.2.4 se muestran los gráficos correspondientes al análisis mediante EDS de la interfase vidrio – pasador y vidrio – base. En la imagen izquierda, se observa la interfase del vidrio con la base metálica, compuesta, según la tabla 4.2.2, principalmente de hierro. Se observa como el hierro en la interfase difunde hacia el vidrio, con un grosor aproximado de 2,5 μm .

En la imagen derecha, correspondiente a la unión vidrio – pasador, se verifica en primer lugar que se trata de pasadores preñiquelados. Debido a este hecho, la presencia de níquel en la unión es mayor, mientras que una vez superada esa capa de preñiquelado, se complementan los porcentajes de hierro y níquel del pasador. En este caso, igual que para la base metálica, el níquel y el hierro del pasador difunden hacia el vidrio en aproximadamente 2,5 μm de longitud. Además, en el caso del pasador donde la capa de unión es de níquel, se observa la difusión del SiO_2 y del BaO, componentes del vidrio.

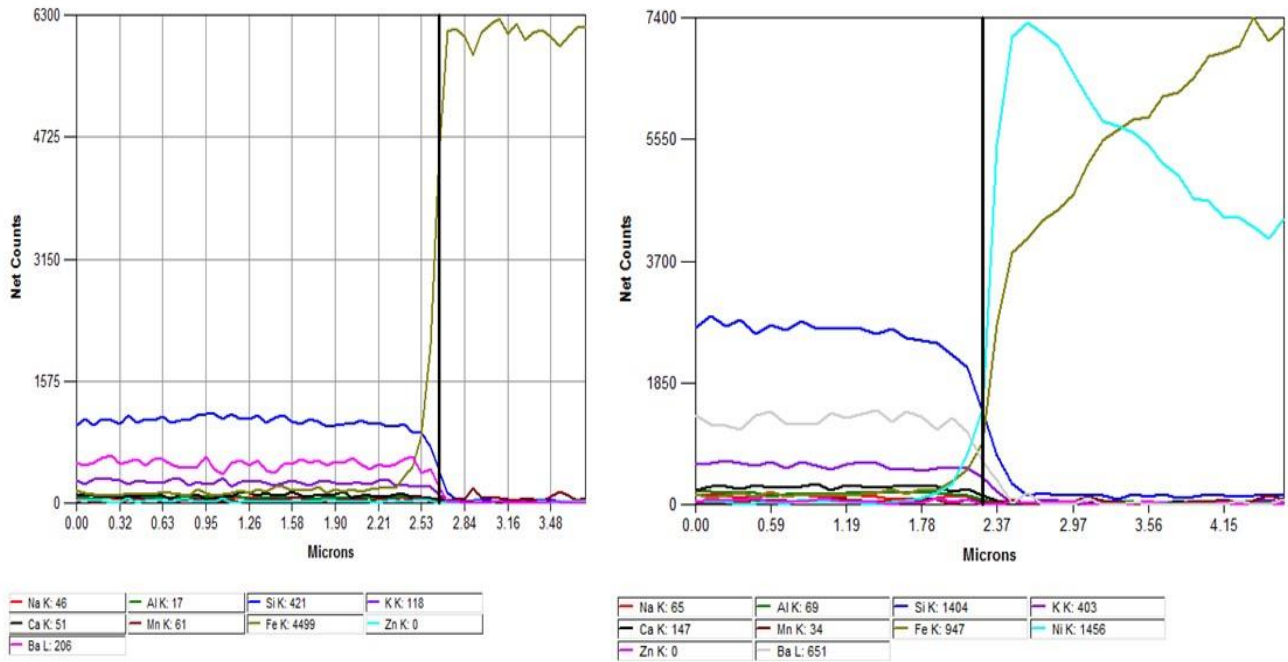


Figura 4.2.4. Análisis de composición en la interfase vidrio – metal de la muestra A mediante EDS. El gráfico izquierdo corresponde a la interfase vidrio-base, mientras que el derecho a la interfase vidrio-pasador.

Muestra B

La muestra B corresponde a una pieza con una unión acorde. En la figura 4.2.5 se observa que se trata de un vidrio poroso, igual que en el caso anterior, con un tamaño de poro aproximado entre 50 μm y 60 μm . En cambio, en este caso, el vidrio al generar la unión acorde presenta una porosidad prácticamente nula en las interfases con el metal, tanto con la base como con los pasadores.

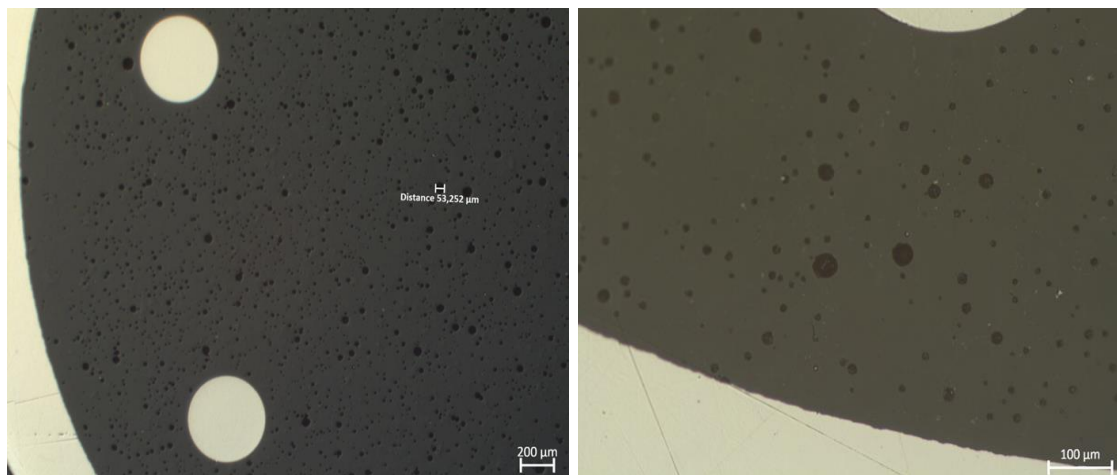


Figura 4.2.5. Imágenes en microscopio óptico de la muestra B

En la figura 4.2.6 se observa como ambos componentes metálicos son de Kovar® ya que presentan la composición de sus tres componentes principales: hierro, níquel y cobalto. Igual que en el caso anterior, el hierro difunde hacia el vidrio con un espesor aproximado de 2,5 μm . La presencia mayoritaria de SiO_2 frente a los demás óxidos, indica que se corresponde a un vidrio BO2.

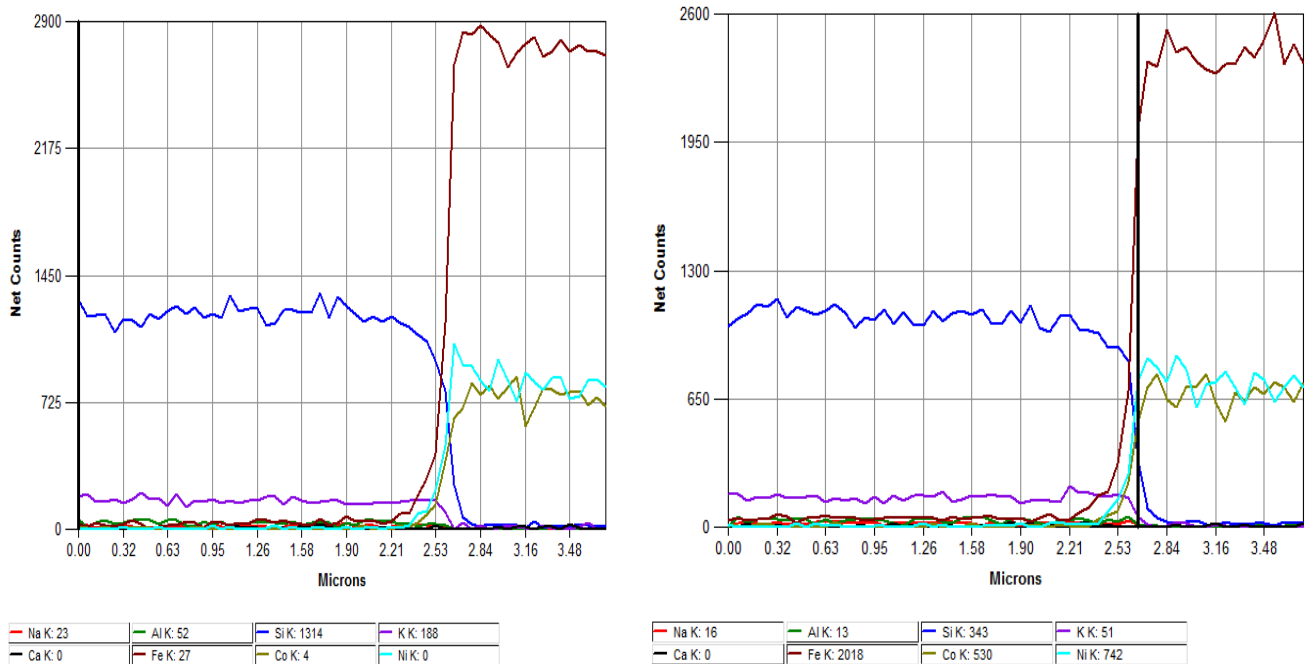


Figura 4.2.6. Análisis de composición en la interfase vidrio – metal de la muestra B mediante EDS. El gráfico izquierdo corresponde la interfase vidrio-base, mientras que el derecho a la interfase vidrio-pasador.

Muestra C

La muestra C corresponde a una unión a compresión en la base, pero acorde en cuanto a vidrio y pasadores, ya que tienen un CTE parecido. Se trata de una muestra con una base de acero inoxidable 304L recubierta de oro, pero con una capa intermedia de níquel para mejorar la adherencia de este metal noble.

En la figura 4.2.7 se observa que el vidrio también presenta poros en su superficie, con un tamaño inferior a 50 μm . Se observa en la parte externa de la base metálica la presencia de dos recubrimientos distintos, el recubrimiento de níquel y el de oro. En la figura 4.2.8 se muestra un aumento de la capa de recubrimiento formada sobre la base metálica. Al medir dichas capas, se observa tal como requieren las especificaciones, que la capa de níquel tiene un grosor aproximado de 10 μm , mientras que el grosor del recubrimiento de oro es de apenas 2 μm .

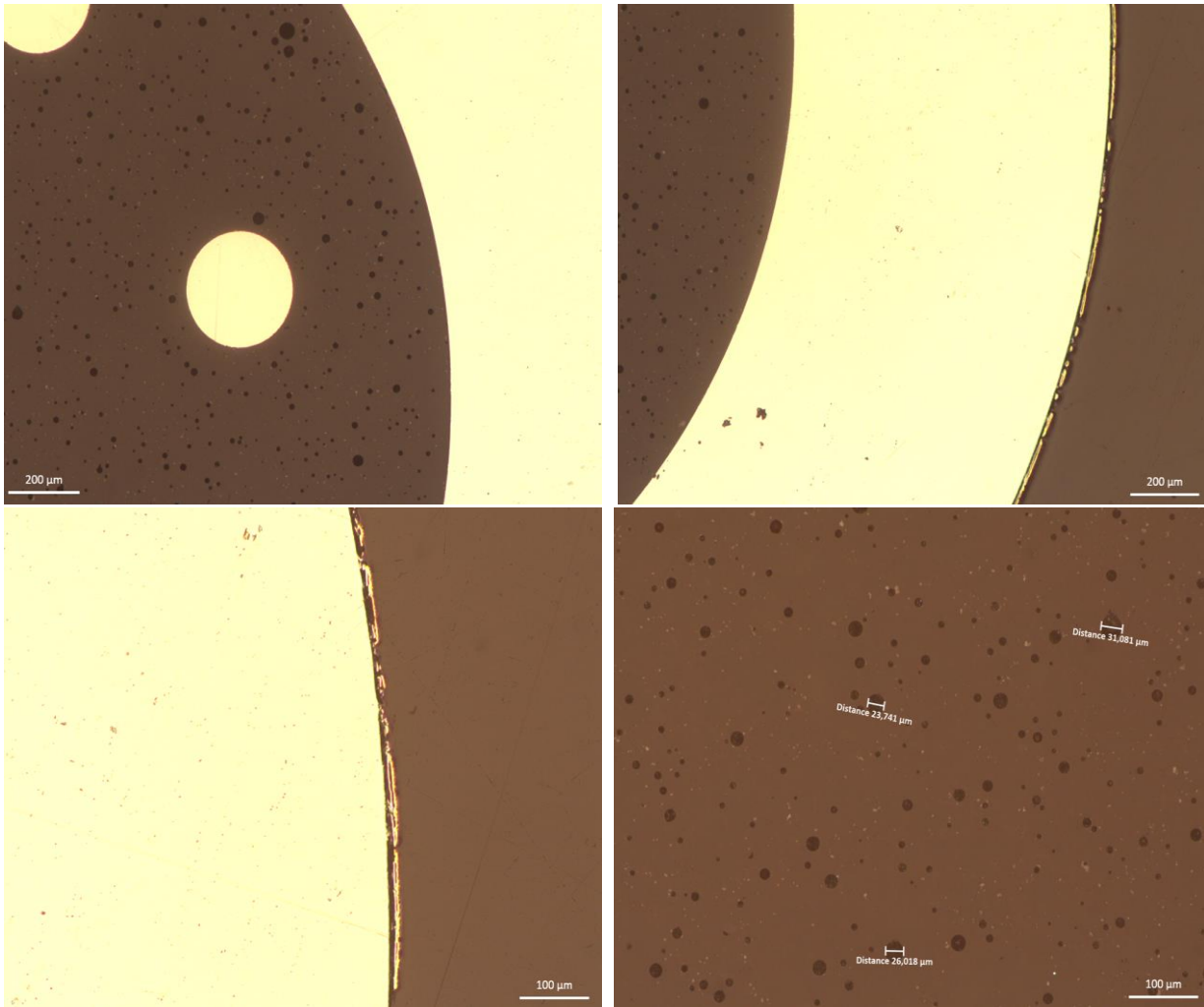


Figura 4.2.7. Imágenes de la muestra C mediante microscopio óptico

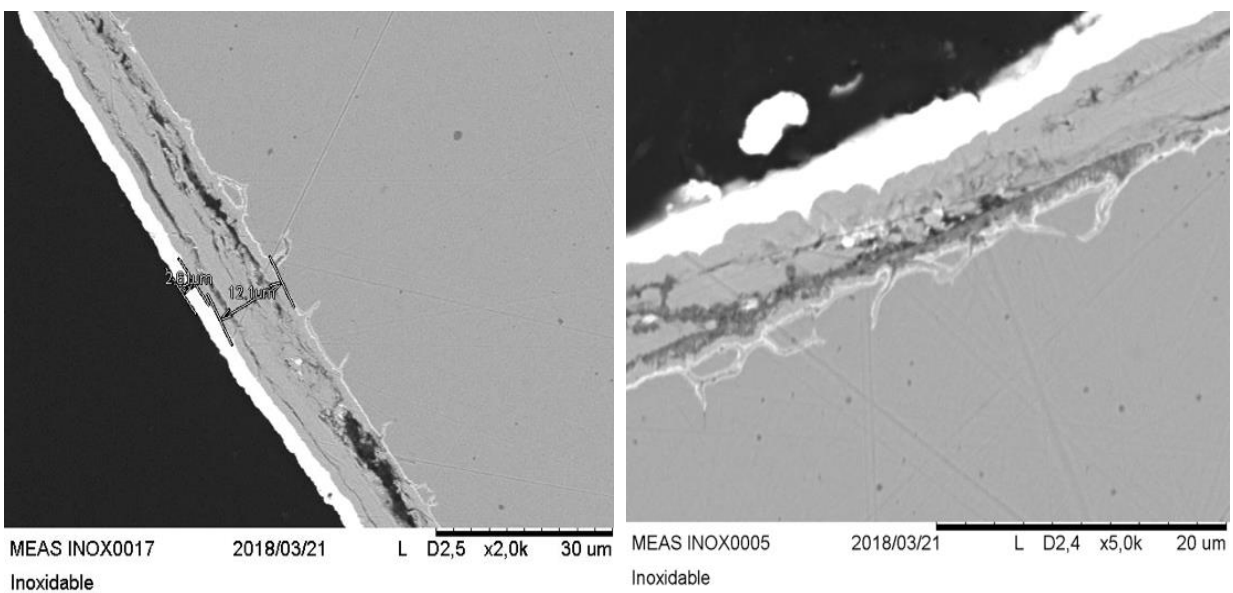


Figura 4.2.8. Imagen del recubrimiento en la parte externa de la base metálica en la muestra C mediante MEB.

En la tabla 4.2.3 se detallan las composiciones porcentuales de cada componente analizado mediante EDS. Se comprueba que la base es un acero inoxidable ya que contiene hierro – cromo – níquel; mientras que los pasadores tal como se indica en la tabla 4.2.1 son de Kovar® (FeNi29Co17). Por otro lado, en el caso del vidrio corresponde a un vidrio BO2 con la presencia mayoritaria de SiO₂ y Al₂O₃, ya que el equipo no permite detectar el B₂O₃.

Tabla 4.2.3. Análisis de la composición porcentual de la muestra C mediante EDS

	Base	Pasadores		Vidrio
Fe /%	71,25	52,4	SiO₂ /%	74,53
Cr /%	18,75	0,36	Al₂O₃ /%	7,38
Ni /%	7,11	28,18	Na₂O /%	6,64
Co /%	-	17,87	BaO /%	4,56
Si /%	0,97	0,83	K₂O /%	3,70
Mn /%	1,91	0,36	ZnO /%	2,49
			CaO /%	0,71

Muestra D

La muestra D es el primer ensayo para la empresa de una muestra fabricada mediante tecnología GTMS con titanio. Se selecciona el vidrio MLT19 y pasadores de Kovar®, según los CTE de cada uno de los materiales. El sellado en estos primeros ensayos se realiza a una temperatura de 780 °C y en presencia de atmósfera de argón.

En la figura 4.2.9 se observa la superficie con la presencia de poros de un tamaño aproximado entre 40 µm y 50 µm, además de la presencia de cristales en dicha superficie. El vidrio MLT19 presenta una temperatura de cristalización cercana a los 740 °C y, por tanto, inferior a la temperatura de sellado.

En la figura 4.2.10 se inspeccionan los cristales a más aumentos mediante el equipo de MEB, observando una presencia significativa de cristales con un tamaño entre 5 µm y 30 µm.

Se analizó la composición de cada componente, así como las interfases del vidrio con ambos metales mediante EDS. Además, se realizó un mapping de uno de los cristales presentes en la muestra para comprobar el compuesto cristalizado corroborando, tal como se expone en los resultados de rayos X, que se trata de una sal de borato de estroncio.

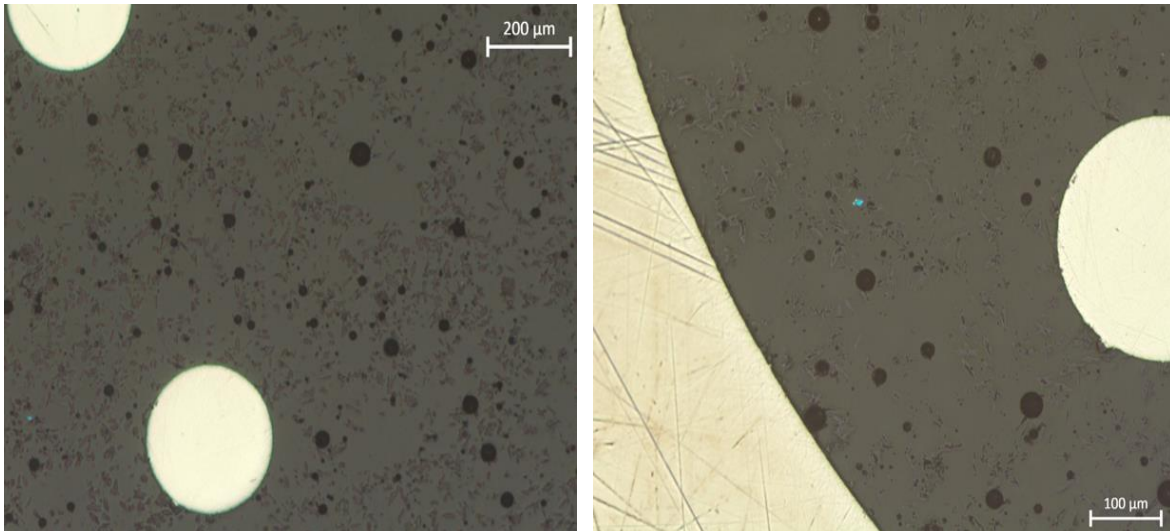


Figura 4.2.9. Imágenes de la muestra D mediante microscopio óptico

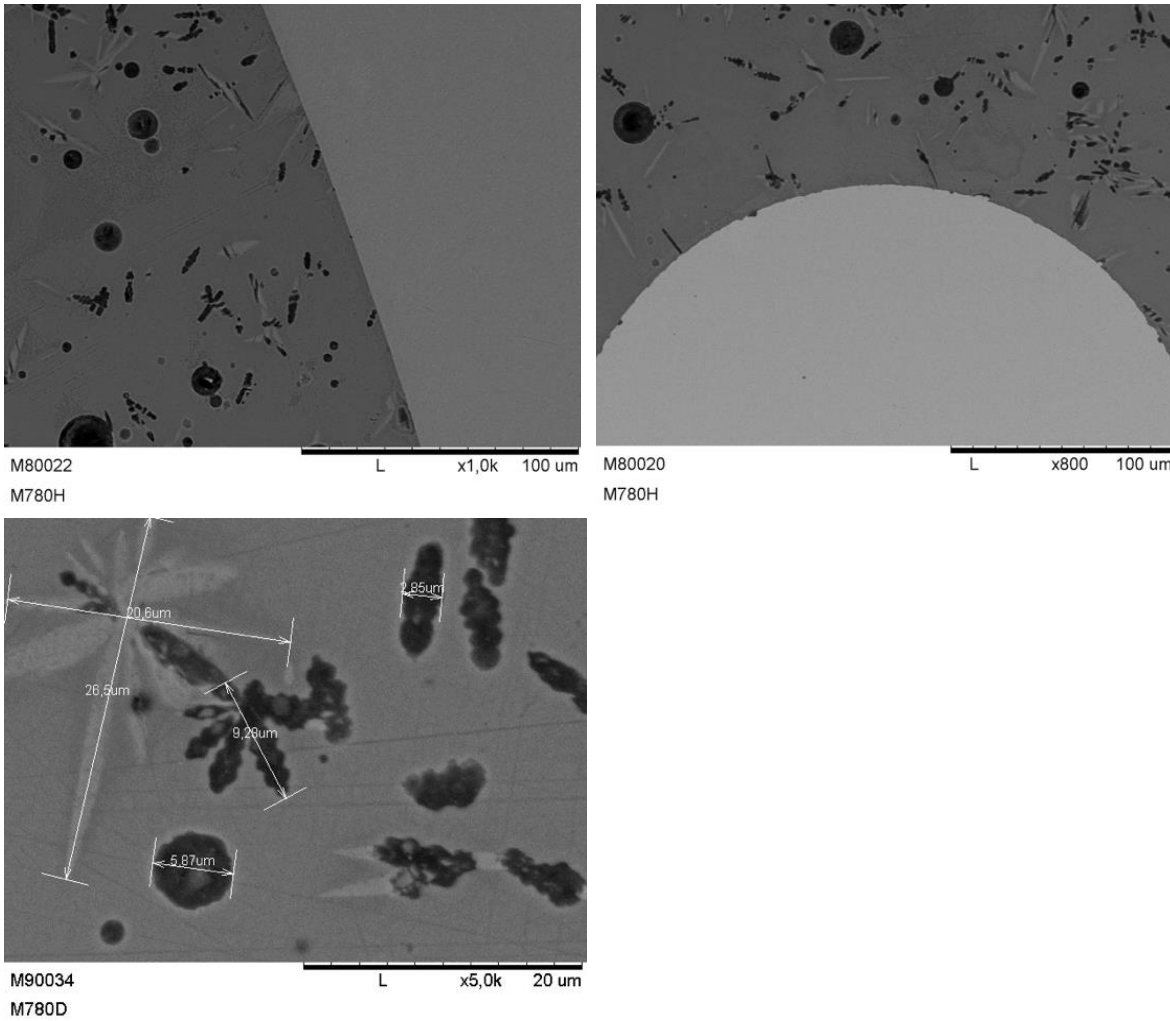


Figura 4.2.10. Imágenes de la muestra D mediante MEB

En la tabla 4.2.4 se presentan las composiciones porcentuales de cada uno de los componentes de la muestra. La base es una aleación de Ti6Al4V, mientras que los pasadores son de Kovar®. Por otro lado, el vidrio contiene la presencia de SrO y Al₂O₃, siempre teniendo en cuenta que el equipo de EDS no detecta la presencia de B₂O₃, siendo uno de los compuestos del vidrio según el análisis de composición.

Tabla 4.2.4. Análisis de la composición porcentual de la muestra D mediante EDS

	Base		Pasadores		Vidrio
Ti /%	91,51	Fe /%	53,12	Al₂O₃ /%	18,57
Al /%	5,09	Ni /%	27,96	SrO /%	80,47
V /%	3,4	Co /%	17,32		
		Mn /%	0,21		
		Cr /%	0,19		

En la figura 4.2.11 se muestra las líneas de análisis de los componentes para la interfase del vidrio con la base metálica. Se observa en la imagen que el vidrio presenta un aspecto diferente justo en la interfase. En el gráfico de análisis de los componentes, la zona cercana a la base presenta una intensidad de estroncio mayor, por ello esa capa, de aproximadamente 2,5 µm, presenta un aspecto distinto. Además, el titanio es el único componente de la base que difunde hacia el vidrio, en una distancia aproximada de 1,3 µm.

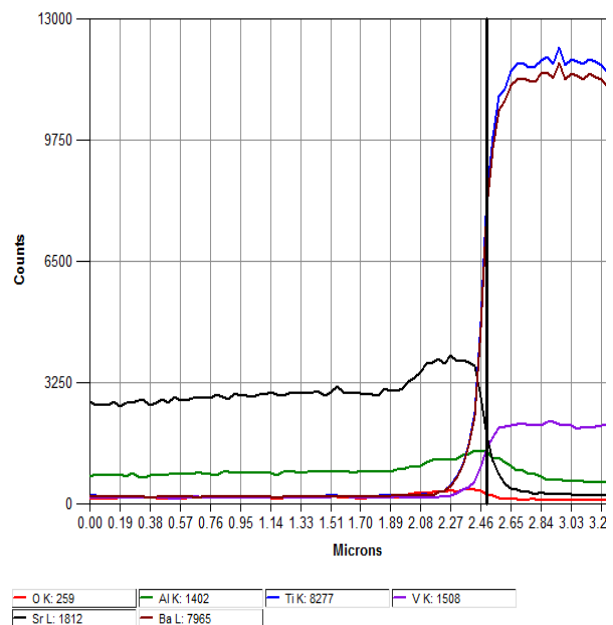
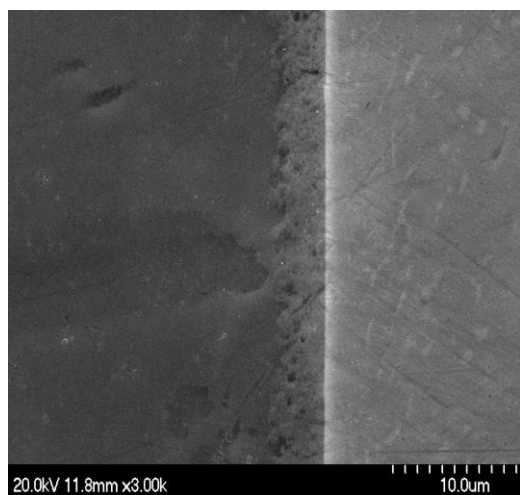


Figura 4.2.11. Análisis de la composición en la interfase vidrio – base de la muestra D mediante EDS.

En las figuras 4.2.12 y 4.2.13 se muestran los resultados correspondientes al análisis de uno de los cristales presentes en el vidrio. En la figura 4.2.12 el color amarillo corresponde al estroncio, mientras el azul al aluminio. De esta forma, se observa que en el punto 1, correspondiente a un cristal, la proporción de estroncio frente a aluminio es mayor, tal como se demuestra también en los espectros. Estos hechos corresponden, como ya se ha dicho al análisis que se hace del vidrio MLT19 en ATD-TG y rayos X, a la existencia de una cristalización en el vidrio debido a una sal de borato de estroncio.

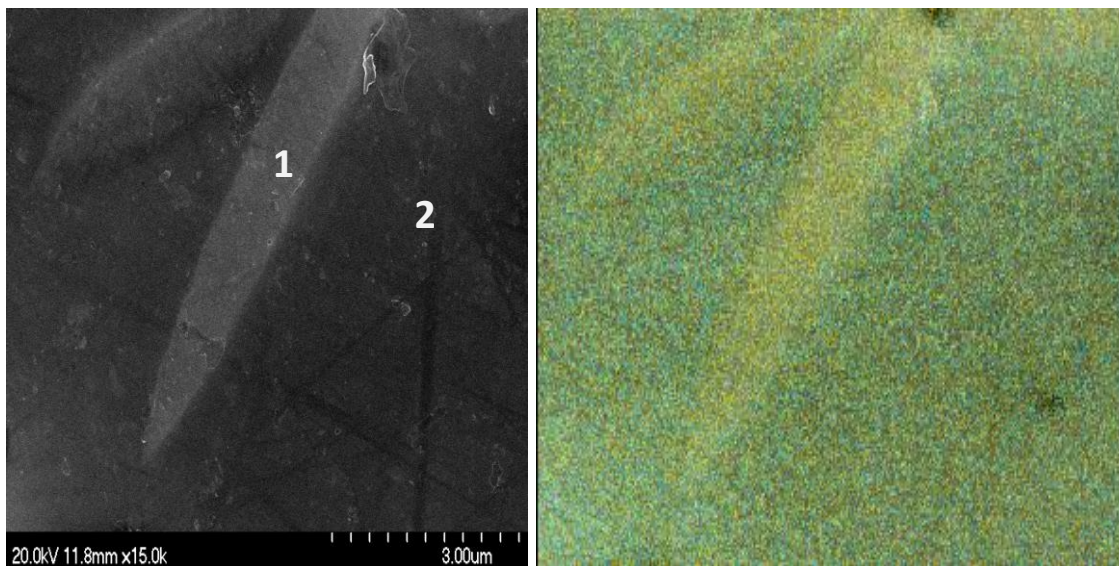
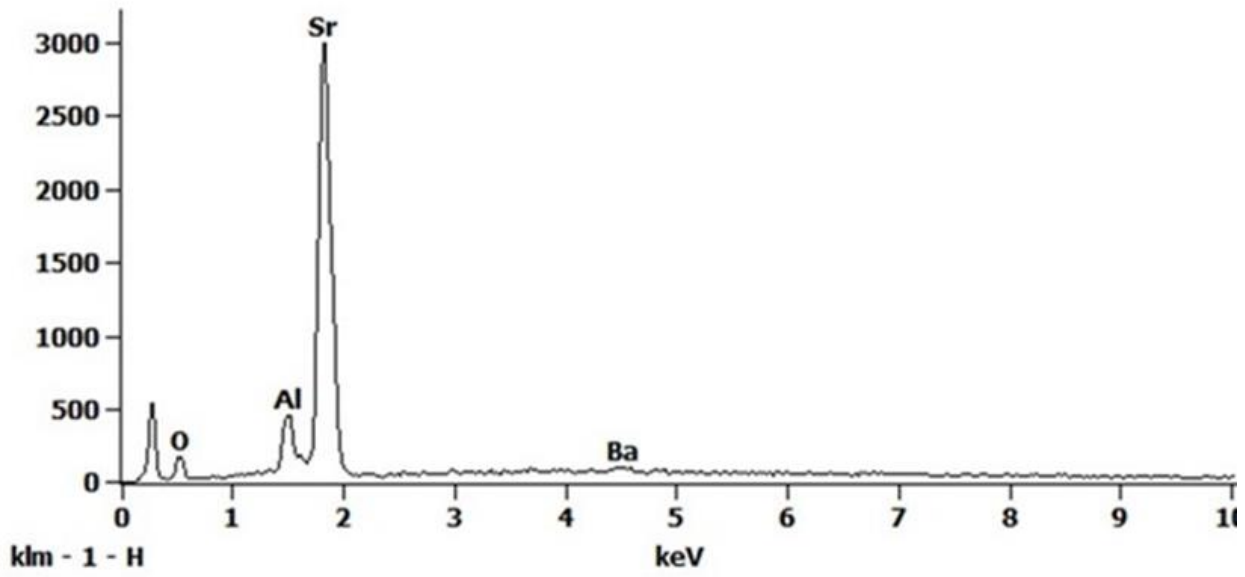


Figura 4.2.12. Mapping de un cristal de la muestra D identificando los dos puntos de análisis. En el mapping el color azul corresponde a la cantidad de aluminio, mientras que el amarillo representa el estroncio.

Full scale counts: 2991

M9 Vidrio_pt1



Full scale counts: 2077

M9 Vidrio_pt2

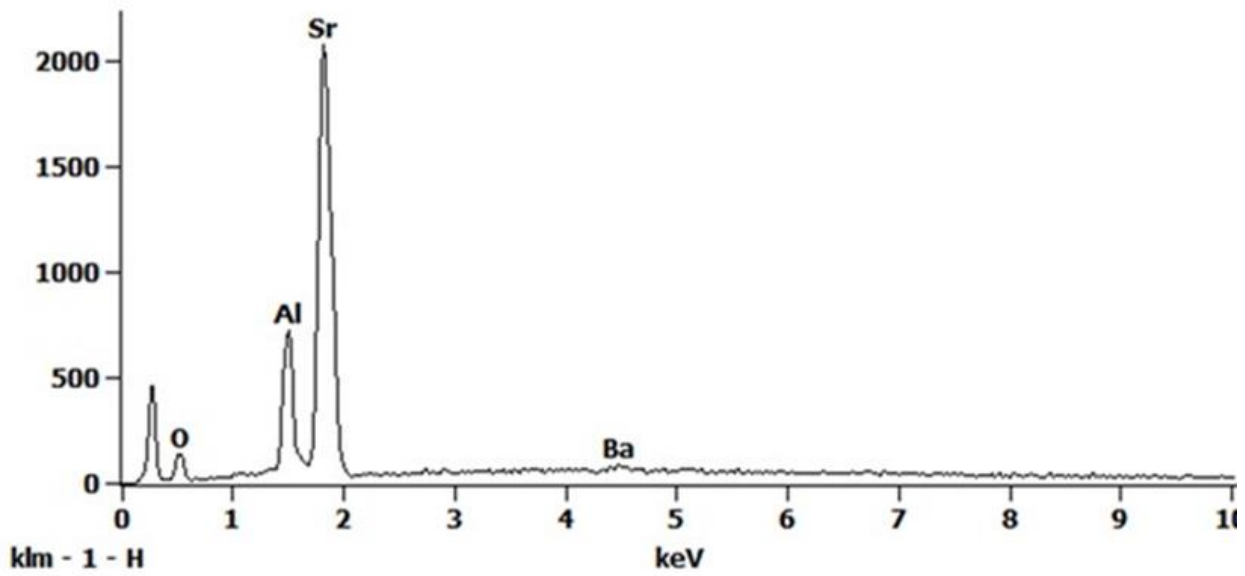


Figura 4.2.13. Espectros del análisis del cristal de la muestra D en los dos puntos indicados en la figura 4.2.12.

4.2.2. Combinación de Geometrías y Materiales

Para el estudio de esta tesis se fabricaron muestras de diferentes materiales y geometrías para obtener el comportamiento de cada uno de ellos, así como la comparación y posterior simulación de los resultados.

Para las bases metálicas, tal como se detalla en el apartado 3.3.1, se fabricaron diferentes geometrías a partir de barras de diámetro externo de 19 mm. El proveedor mecanizó las piezas de los distintos materiales: acero de bajo carbono, acero inoxidable 316L y Kovar®, presentando los certificados de material de cada uno de ellos en el apartado 7.4 ANNEXO D.

Se analizaron los materiales de las bases metálicas: se realizó un corte metalográfico de cada uno de los metales y se observó su estructura mediante un microscopio óptico Leica MEF 4M. Además, para cada uno de estos metales se analizó la dureza de Vickers con un microdurómetro de modelo DURAMIN-2 de la marca Struers. Este ensayo se realizó para cada referencia en cinco muestras, aplicando una carga de 1 kg (9,8 N) durante 15 segundos en cada una de ellas.

Para la preparación de las muestras en los ensayos metalográficos, en primer lugar, se realizó el pulido mediante el desbaste con diferentes papeles abrasivos de carburo de silicio (SiC) de 180 µm, 500 µm, 800 µm, 1200 µm y 4000 µm. Para acabar, se realizó el pulido final con pasta de alúmina de 1 µm. Para observar la microestructura de las muestras se realizó un ataque químico de la zona a estudiar con diferentes reactivos según el metal correspondiente. Para cada uno de los metales utilizados se detalla en la tabla 4.2.5 el reactivo de ataque utilizado.

Tabla 4.2.5. Reactivos de ataques metalográficos

Metal	Reactivo de ataque metalográfico
Acero de bajo carbono	Nital: 2 ml de ácido nítrico y 98 ml de etanol
Acero inoxidable 316L	50 ml de ácido clorhídrico, 5 ml de ácido nítrico y 50 ml de agua
Kovar®	50 ml de ácido clorhídrico, 5 ml de ácido nítrico y 50 ml de agua

En las figuras 4.2.14, 4.2.15, 4.2.16 y 4.2.17 se presentan los resultados observados para el acero de bajo carbono, el acero inoxidable 316L y el Kovar®, respectivamente. En todos los casos este estudio se realiza tanto a 500 como a 1000 aumentos, teniendo una escala en todas las imágenes de 10 µm.

De las figuras 4.2.14 y 4.2.15 se observa como el acero de bajo carbono, con menos de un 0,08 % de carbono, presenta una estructura de ferrita con perlita a lo largo de su microestructura. La ferrita se presenta mediante el aspecto claro, mientras que los granos de perlita se presentan en las zonas oscuras. Según la composición de

carbono que presenta el acero, se comprueba que se trata de una estructura de acero hipoeutectoide. La perlita observada en las imágenes presenta un tamaño aproximado entre $5\ \mu\text{m}$ y $10\ \mu\text{m}$, y se encuentra en menor proporción que la ferrita, debido a que la proporción de carbono presente en el acero es baja, de $0,08\ \%$. Los puntos negros, al ser un acero de fácil mecanización, son de azufre (S) y plomo (Pb).

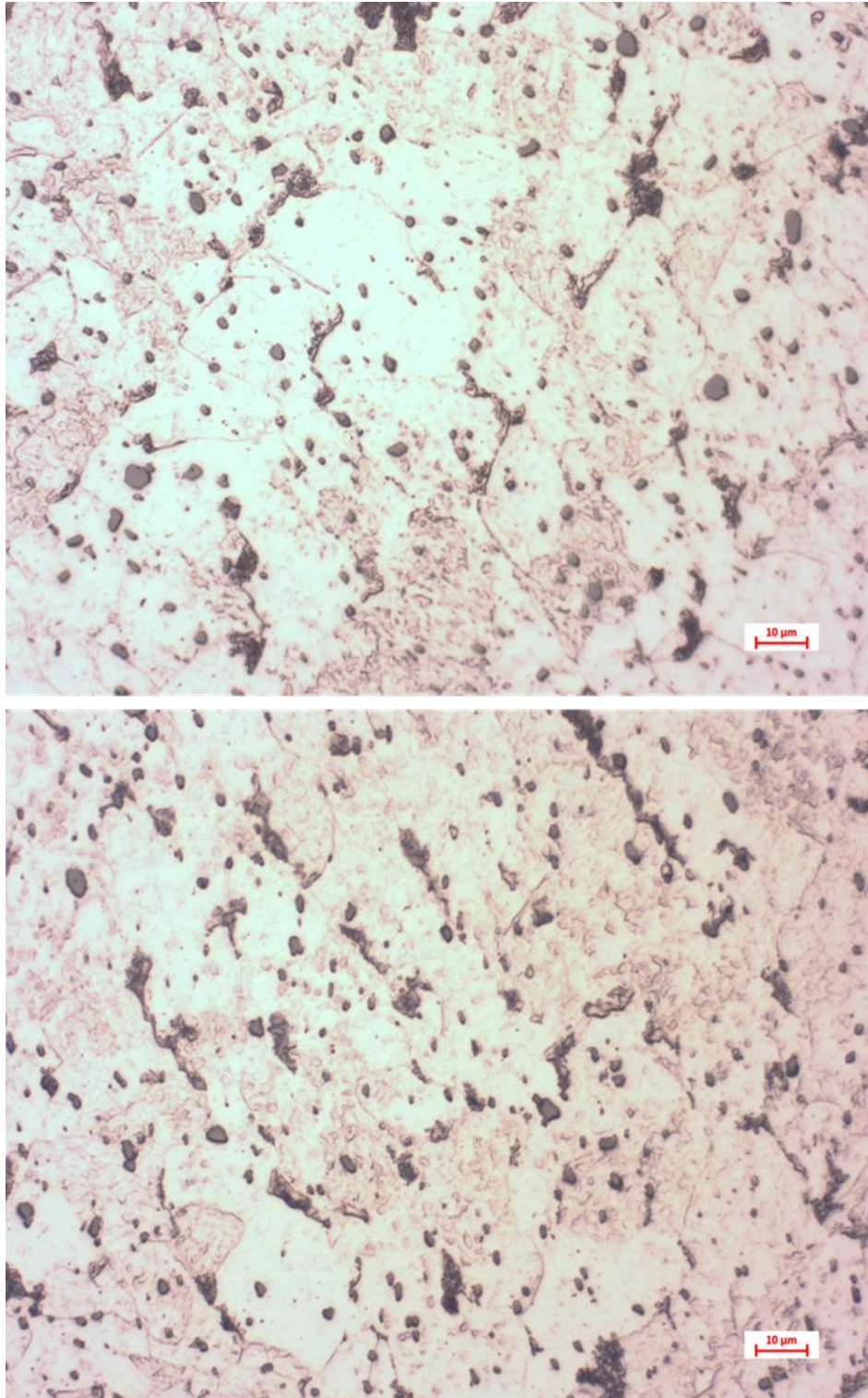


Figura 4.2.14. Análisis metalográfico de la base de acero de bajo carbono

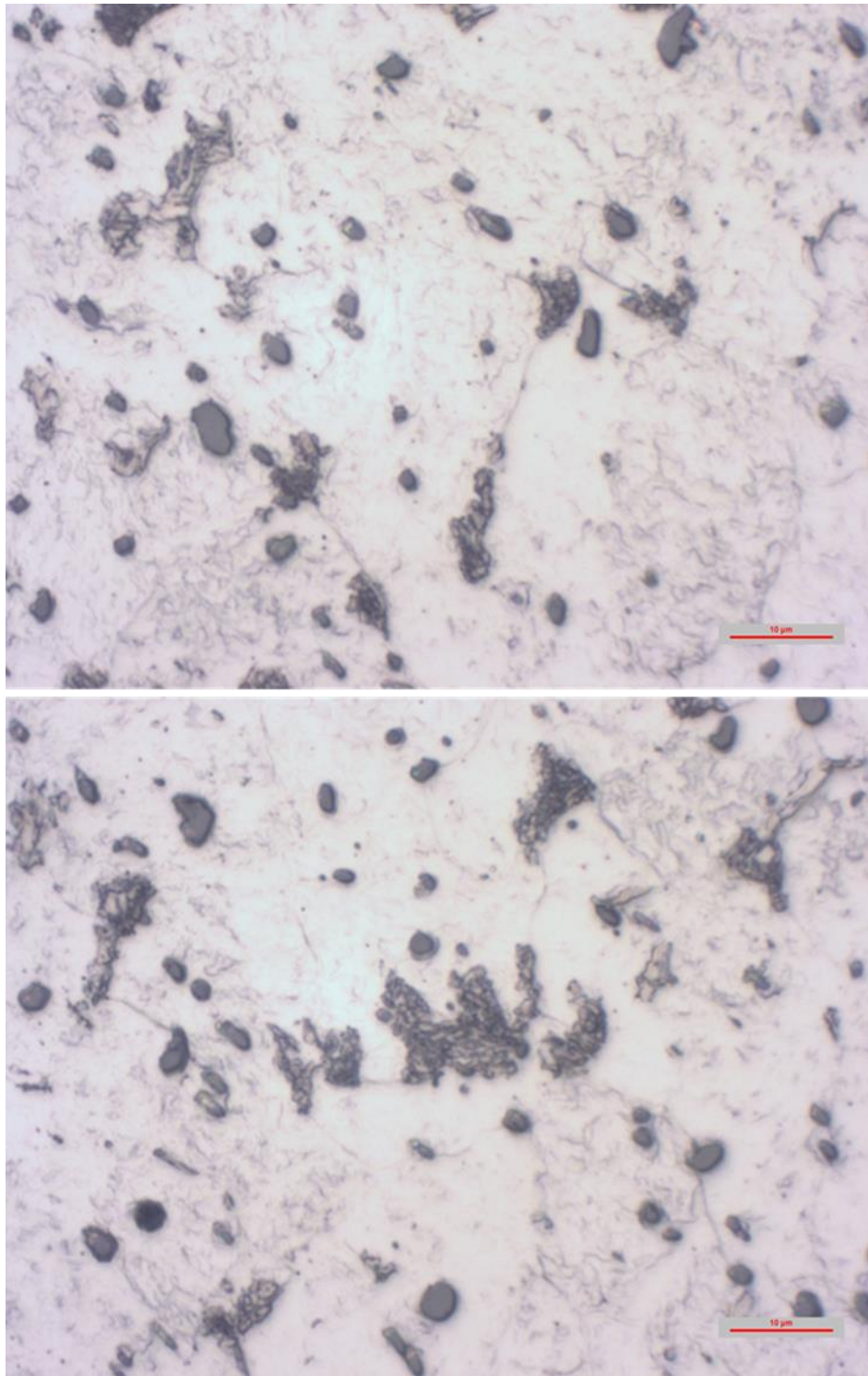


Figura 4.2.15. Análisis metalográfico de la base de acero de bajo carbono a mayor aumento

En la figura 4.2.16, correspondiente a la metalografía del acero inoxidable 316L, se observa se trata de un acero inoxidable con la presencia de granos de austenita equiaxiales en su estructura y la presencia de límites de grano, delimitando de esta manera granos con un tamaño entre 40 μm y 60 μm. Así mismo, se observa la presencia de maclas en el interior de los granos de austenita. Debido a la presencia de níquel en los

componentes de estos aceros, es posible mantener austenita con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras a temperatura ambiente.

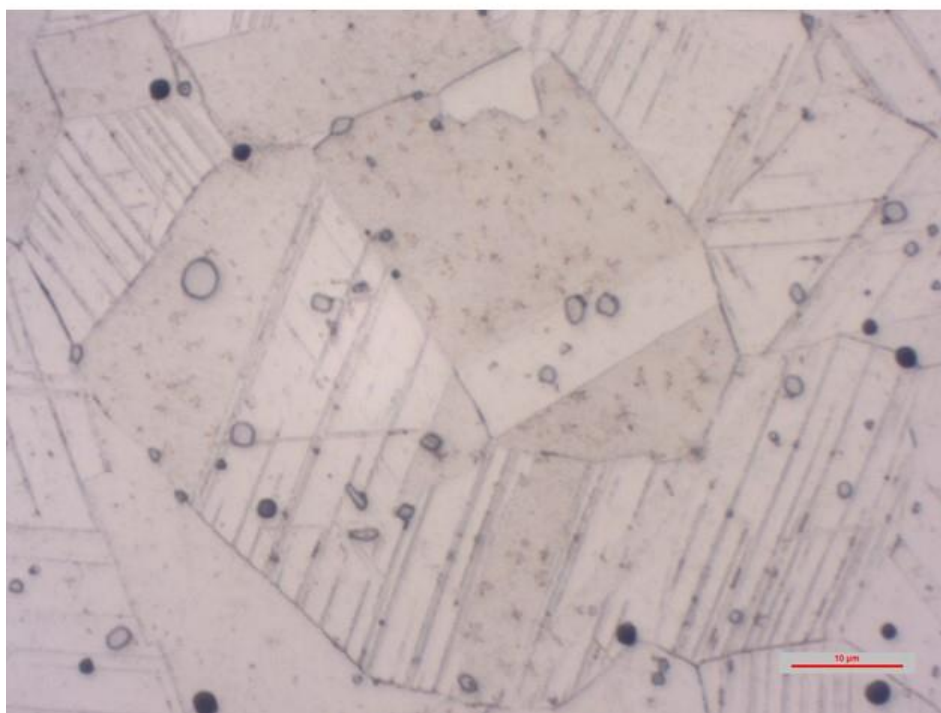
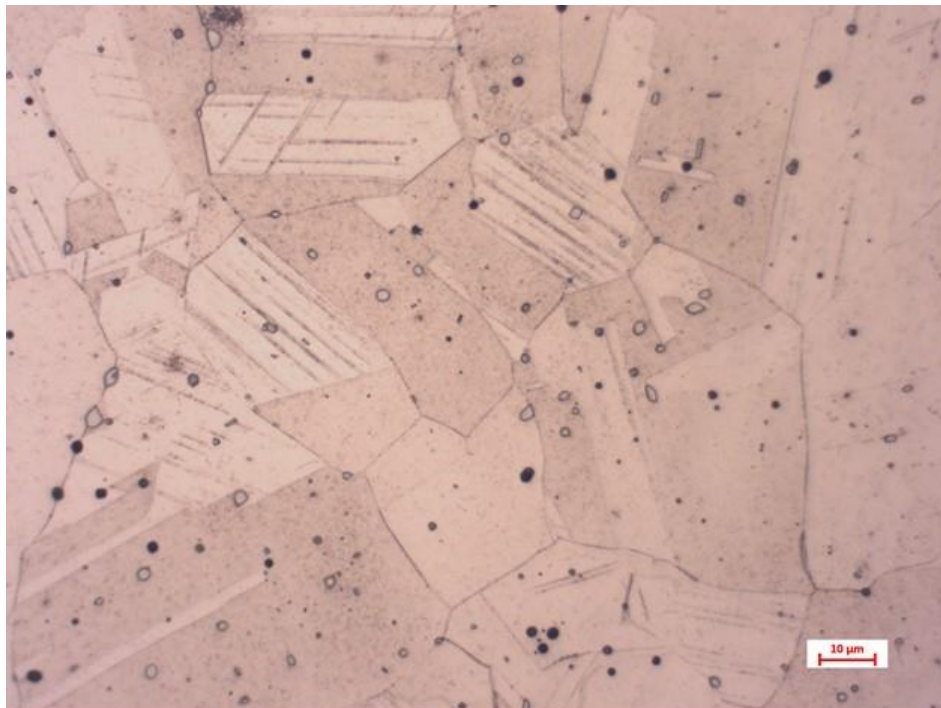


Figura 4.2.16. Metalografía de la base de acero inoxidable 316L

Por último, en la figura 4.2.17 se presenta la estructura analizada de las bases de Kovar® utilizadas para el sellado vidrio – metal. En este caso, la estructura de este tipo de metales presenta similitudes con los aceros inoxidables. Se trata de una aleación con un 29 % de níquel que permiten la formación de la austenita en granos equiaxiales, en este caso de un tamaño menor, entre 20 μm y 40 μm .

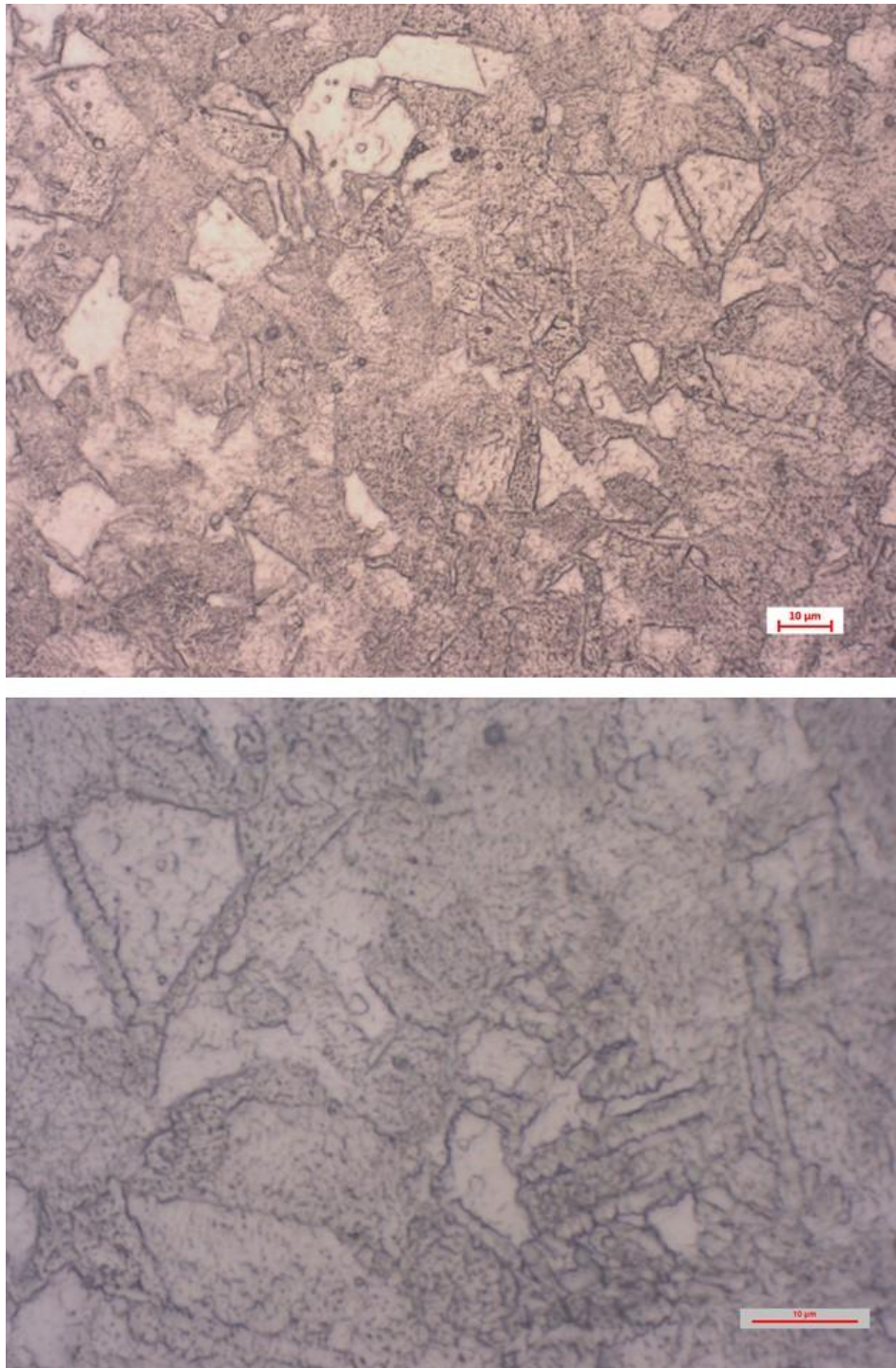


Figura 4.2.17. Metalografía de la base de Kovar®

En la tabla 4.2.6 se presentan los resultados obtenidos de realizar la media de las cinco muestras analizadas para cada uno de los metales utilizados.

Tal como se observa en las figuras de la microestructura de cada uno de estos metales, el acero de bajo carbono tiene la presencia de ferrita y perlita, mientras que la fase principal tanto en el acero inoxidable como en el Kovar® es la austenita. La presencia de níquel en las aleaciones permite que estos dos metales presenten una dureza mayor que en el caso del acero con la presencia de ferrita. Así pues, en caso de tenerse que someter las piezas a condiciones de trabajo diferentes, como cambios en la presión o temperatura, es preferible escoger una base de acero inoxidable 316L.

Tabla 4.2.6. Resultados de dureza de Vickers de los distintos metales base

Metal	Dureza Vickers
Acero de bajo carbono	120 HV
Acero inoxidable 316L	263 HV
Kovar®	226 HV

Para los pasadores se utilizan pasadores metálicos ya disponibles en la empresa escogiéndose de 1 mm de diámetro según la tabla 3.3.2, Kovar®, Alloy 52 o Molibdeno.

Por último, las preformas de vidrio se fabricaron en la empresa a partir de polvo de vidrio según lo descrito en el apartado 4.1.7. Se fabricaron preformas de una única altura y se utilizó el número necesario de preformas para llenar cada muestra con la cantidad de vidrio necesario. Esta decisión se debe a las diferentes alturas de estudio seleccionadas son múltiples entre ellas y, por tanto, se puede unificar el proceso en una única preforma, facilitando y homogeneizando el prensado y sinterizado del vidrio.

Inicialmente, la primera fabricación de estas piezas GTMS se realizaron con preformas de altura 2 mm, debido a que las bases metálicas presentan esta altura. Al realizar este sellado, se observó que las bases presentan un chaflán en sus extremos produciendo que el vidrio desborde por la base metálica, tal como se observa en la figura 4.2.18. Por ello se decidió disminuir la altura de las preformas sinterizadas hasta conseguir que no desborde, siendo el resultado una preforma de altura 1,65 mm.



Figura 4.2.18. Muestras del sellado de acero de bajo carbono – vidrio BO2 – pasador de Kovar® (FBK) con exceso de vidrio y vidrio desbordado al sellar

En la figura 4.2.19 se observa el montaje de las bases metálicas de las distintas dimensiones junto a la preforma de vidrio y al pasador metálico. Los tres componentes, tal como se expone en la introducción, se colocan en un útil de grafito que permite mantener la posición de cada componente. Es necesario que, al mecanizar la placa de grafito, la posición que ocupa el vidrio tenga un pequeño tetón que obligue al vidrio a permanecer elevado respecto la base, para que no desborde por la parte inferior de la pieza. Por ello, el tetón que deben tener los útiles de grafito inferiores es de 0,3 mm + 0,05 mm de altura.

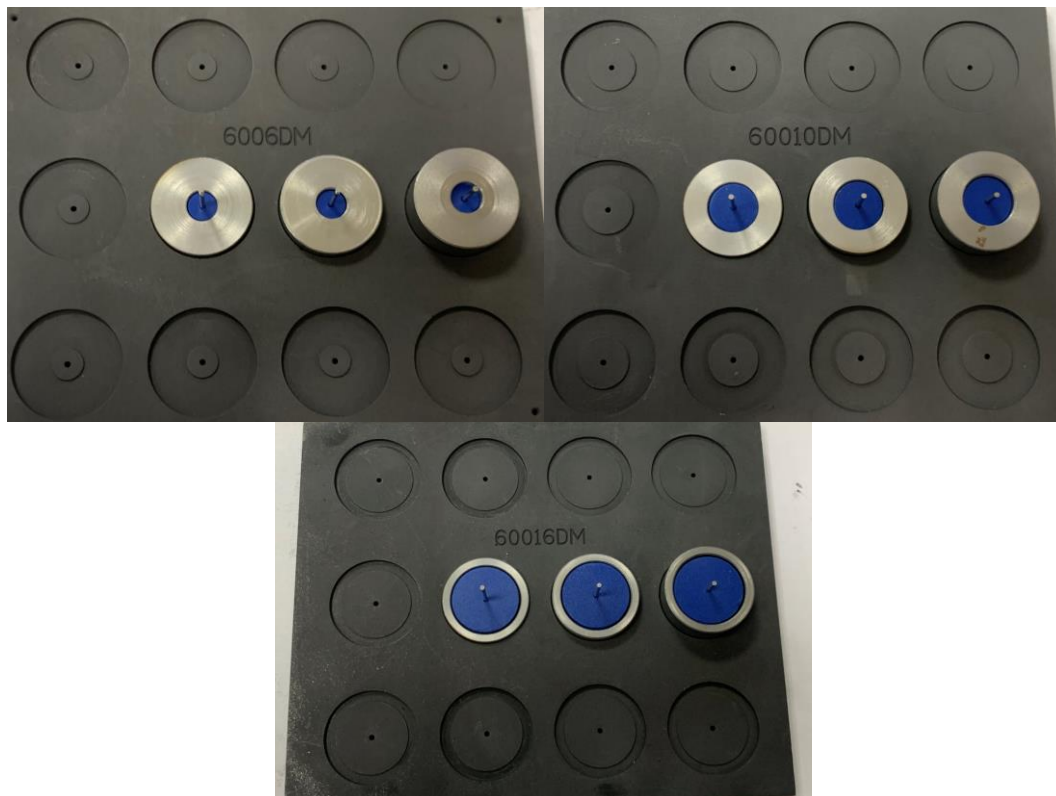


Figura 4.2.19. Montaje de los componentes GTMS en el útil de grafito, ejemplo con las muestras FSA (base de acero de bajo carbono, vidrio SO5 y pasador de Alloy 52)

Mientras que la figura 4.2.19 muestra el montaje de los componentes que forman la pieza junto la placa inferior de grafito, la parte superior se forma de una serie de sombreros, también de grafito, que hacen peso sobre el vidrio y permiten una buena unión. En la primera prueba se fabricaron sombreros similares para los tres diámetros estudiados (6 mm, 10 mm y 16 mm), mostrados en la figura 4.2.20. Tal como se observa en esta imagen, el sombrero presenta dos diámetros distintos, uno de ellos menor, correspondiente al diámetro de vidrio y el cual sobresale para hacer contacto y peso con el vidrio para realizar un buen sellado.

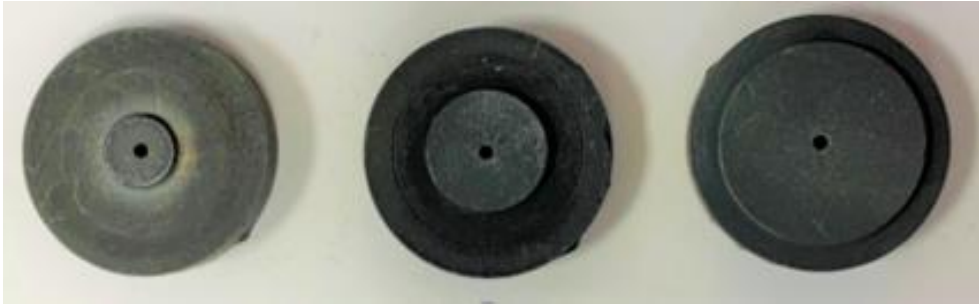


Figura 4.2.20. Sombreros grandes utilizados para el sellado GTMS de las piezas según el diámetro del vidrio

Al utilizar los sombreros de la figura 4.2.20 se comprobó que no todas las geometrías permitían el uso del mismo tipo de sombrero, ya que el vidrio no se unía bien debido a la falta de peso, o bien, el grafito no hacía el suficiente contacto con la superficie y ésta no quedaba plana. Además, en caso de exceso de peso de grafito, el vidrio desborda sobre la base metálica. Todos estos aspectos no son aceptados según la normativa MIL-STD-883, de inspección visual externa de las piezas.

Después de una serie de pruebas en las que se estudian diferentes tipos de sombreros, se fabricaron dos tipos diferentes, mostrados en las figuras 4.2.20 y 4.2.21. El sombrero correspondiente a esta última figura únicamente hace apoyo sobre el vidrio, sin tocar la base metálica y consecuentemente produciendo menos peso para que no se produzca el desbordamiento del vidrio. En cambio, los sombreros de la figura 4.2.20 tienen un tetón que sobresale, pero al haber más cantidad de grafito éste hace mayor peso sobre el vidrio. En la figura 4.2.22 se muestra el montaje final de los tres componentes encima de la placa metálica y con el sombrero correspondiente en cada uno de los casos, según la tabla 4.2.7. Cada sombrero de grafito correspondió a un diámetro, indicado en su numeración, y de izquierda a derecha se muestran las piezas de menor altura, en medio la altura media y a la derecha del todo la muestra de mayor altura, es decir, 2 mm, 4 mm y 8 mm. En aquellas muestras que se necesita más peso se utilizaron dos sombreros, uno encima del otro, para realizar el sellado.



Figura 4.2.21. Sombreros pequeños utilizados en el sellado GTMS para diámetros de 6 mm y 10 mm

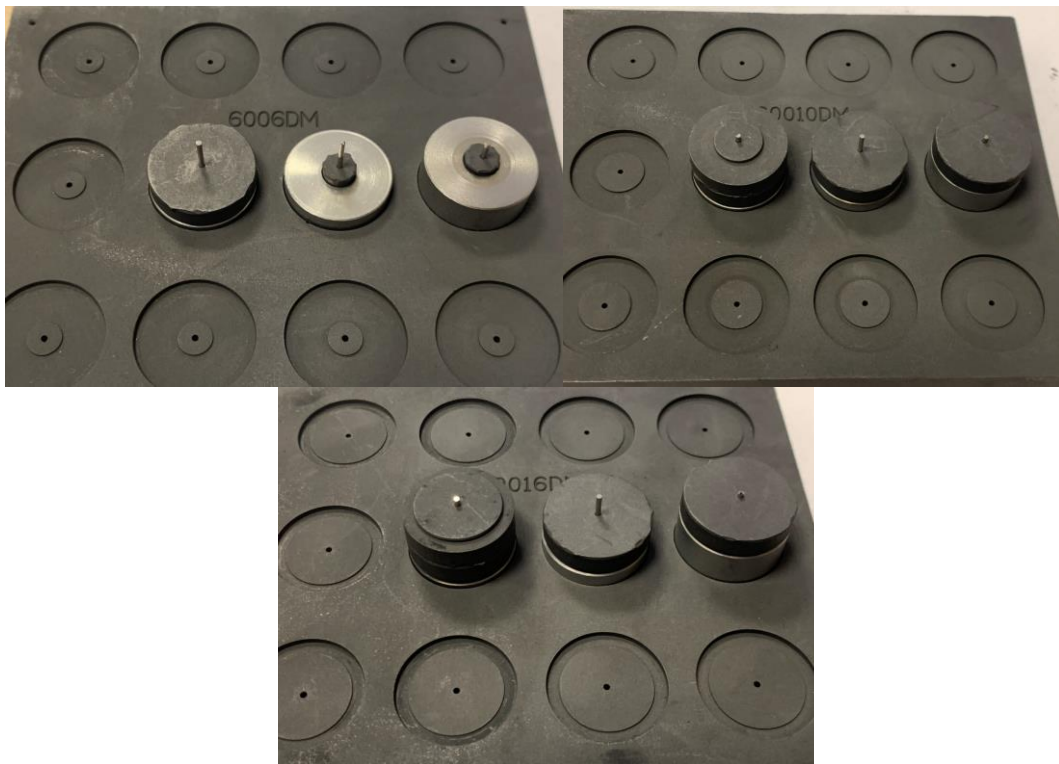


Figura 4.2.22. Montaje de las piezas de diferentes diámetros y alturas sobre la placa de grafito y los sombreros seleccionados según las dimensiones de cada pieza

Tabla 4.2.7. Tipo de sombrero utilizado en cada combinación de dimensiones de las muestras

	Diámetro Vidrio /mm	Altura Vidrio /mm	Tipo de sombrero
M01	6	2	Sombrero grande
M02	6	4	Sombrero pequeño
M03	6	8	Sombrero pequeño
M04	10	2	2 sombreros grandes (peso)
M05	10	4	Sombrero grande
M06	10	8	Sombrero grande
M07	16	2	2 sombreros grandes (peso)
M08	16	4	Sombrero grande
M09	16	8	Sombrero grande

Después de un conjunto de pruebas, se alcanzaron las características necesarias para obtener las piezas GTMS con los requerimientos necesarios. Se fabricaron preformas de vidrio con la altura de 1,65 mm. El grafito inferior se fabricó con un tetón de 0,30 mm + 0,05 mm de altura, y por último cada muestra utilizó el sombrero indicado según la tabla 4.2.7.

Con las especificaciones óptimas, se fabricaron las muestras de las nueve geometrías anteriores detalladas junto con las seis combinaciones de materiales expuestas en la tabla 3.3.2, resultando 54 tipos de piezas distintas. En las tablas 4.2.8, 4.2.9 y 4.2.10 se detallan las características que presentan cada una de las piezas para realizar el sellado GTMS, indicando los siguientes aspectos:

- Nomenclatura
- Material y dimensiones de la base metálica
- Material y dimensiones del pasador metálico
- Material y dimensiones del vidrio
- Altura de vidrio
- Diámetro externo de vidrio
- Pretratamiento de los componentes
- Tipo de sombrero utilizado

Tabla 4.2.8. Características y propiedades para realizar el sellado GTMS de las muestras de KBK (Kovar®-BO2-Kovar®) y FBK (acero de bajo carbono-BO2-Kovar®)

	Base (B)	Pasador (P)	Vidrio (V)	h /mm	ID /mm	Pretratamiento componentes	Tipo de sombrero
KBK01	Kovar®	Kovar®	BO2	1,65 (1 preforma)	6	B y P Preoxidado	Sombrero grande
KBK02	Kovar®	Kovar®	BO2	3,30 (2 preformas)	6	B y P Preoxidado	Sombrero pequeño
KBK03	Kovar®	Kovar®	BO2	6,60 (4 preformas)	6	B y P Preoxidado	Sombrero pequeño
KBK04	Kovar®	Kovar®	BO2	1,65 (1 preforma)	10	B y P Preoxidado	2 sombreros grandes
KBK05	Kovar®	Kovar®	BO2	3,30 (2 preformas)	10	B y P Preoxidado	Sombrero grande
KBK06	Kovar®	Kovar®	BO2	6,60 (4 preformas)	10	B y P Preoxidado	Sombrero grande
KBK07	Kovar®	Kovar®	BO2	1,65 (1 preforma)	16	B y P Preoxidado	2 sombreros grandes
KBK08	Kovar®	Kovar®	BO2	3,30 (2 preformas)	16	B y P Preoxidado	Sombrero grande
KBK09	Kovar®	Kovar®	BO2	6,60 (4 preformas)	16	B y P Preoxidado	Sombrero grande
FBK01	11SMnPb30	Kovar®	BO2	1,65 (1 preforma)	6	B desgasada + P Preoxidado	Sombrero grande
FBK02	11SMnPb30	Kovar®	BO2	3,30 (2 preformas)	6	B desgasada + P Preoxidado	Sombrero pequeño
FBK03	11SMnPb30	Kovar®	BO2	6,60 (4 preformas)	6	B desgasada + P Preoxidado	Sombrero pequeño
FBK04	11SMnPb30	Kovar®	BO2	1,65 (1 preforma)	10	B desgasada + P Preoxidado	2 sombreros grandes
FBK05	11SMnPb30	Kovar®	BO2	3,30 (2 preformas)	10	B desgasada + P Preoxidado	Sombrero grande
FBK06	11SMnPb30	Kovar®	BO2	6,60 (4 preformas)	10	B desgasada + P Preoxidado	Sombrero grande
FBK07	11SMnPb30	Kovar®	BO2	1,65 (1 preforma)	16	B desgasada + P Preoxidado	2 sombreros grandes
FBK08	11SMnPb30	Kovar®	BO2	3,30 (2 preformas)	16	B desgasada + P Preoxidado	Sombrero grande
FBK09	11SMnPb30	Kovar®	BO2	6,60 (4 preformas)	16	B desgasada + P Preoxidado	Sombrero grande

Tabla 4.2.9. Características y propiedades para realizar el sellado GTMS de las muestras de IBM (AISI 316-BO2-Molibdeno) e IBA (AISI 316-BO2-Alloy 52)

	Base (B)	Pasador (P)	Vidrio (V)	h /mm	ID /mm	Pre-tratamiento componentes	Tipo de sombrero
IBM01	Inox. 316L	Molibdeno	BO2	1,65 (1 preforma)	6	-	Sombrero grande
IBM02	Inox. 316L	Molibdeno	BO2	3,30 (2 preformas)	6	-	Sombrero pequeño
IBM03	Inox. 316L	Molibdeno	BO2	6,60 (4 preformas)	6	-	Sombrero pequeño
IBM04	Inox. 316L	Molibdeno	BO2	1,65 (1 preforma)	10	-	2 sombreros grandes
IBM05	Inox. 316L	Molibdeno	BO2	3,30 (2 preformas)	10	-	Sombrero grande
IBM06	Inox. 316L	Molibdeno	BO2	6,60 (4 preformas)	10	-	Sombrero grande
IBM07	No se puede generar la unión						
IBM08	No se puede generar la unión						
IBM09	Inox. 316L	Molibdeno	BO2	6,60 (4 preformas)	16	-	Sombrero grande
IBA01	Inox. 316L	Alloy 52	BO2	1,65 (1 preformas)	6	-	Sombrero grande
IBA02	Inox. 316L	Alloy 52	BO2	3,30 (2 preformas)	6	-	Sombrero pequeño
IBA03	Inox. 316L	Alloy 52	BO2	6,60 (4 preformas)	6	-	Sombrero pequeño
IBA04	Inox. 316L	Alloy 52	BO2	1,65 (1 preforma)	10	-	2 sombreros grandes
IBA05	Inox. 316L	Alloy 52	BO2	3,30 (2 preformas)	10	-	Sombrero grande
IBA06	Inox. 316L	Alloy 52	BO2	6,60 (4 preformas)	10	-	Sombrero grande
IBA07	Inox. 316L	Alloy 52	BO2	1,65 (1 preforma)	16	-	2 sombreros grandes
IBA08	Inox. 316L	Alloy 52	BO2	3,30 (2 preformas)	16	-	Sombrero grande
IBA09	Inox. 316L	Alloy 52	BO2	6,60 (4 preformas)	16	-	Sombrero grande

Tabla 4.2.10. Características y propiedades para realizar el sellado GTMS de las muestras de FSA (acero de bajo carbono-SO5-Alloy 52) e ISA (AISI 316-SO5-Alloy 52)

	Base (B)	Pasador (P)	Vidrio (V)	h /mm	ID /mm	Pre-tratamiento componentes	Tipo de sombrero
ISA01	Inox. 316L	Alloy 52	SO5	1,65 (1 preforma)	6	-	Sombrero grande
ISA02	Inox. 316L	Alloy 52	SO5	3,30 (2 preformas)	6	-	Sombrero pequeño
ISA03	Inox. 316L	Alloy 52	SO5	6,60 (4 preformas)	6	-	Sombrero pequeño
ISA04	Inox. 316L	Alloy 52	SO5	1,65 (1 preforma)	10	-	2 sombreros grandes
ISA05	Inox. 316L	Alloy 52	SO5	3,30 (2 preformas)	10	-	Sombrero grande
ISA06	Inox. 316L	Alloy 52	SO5	6,60 (4 preformas)	10	-	Sombrero grande
ISA07	No se puede generar la unión						
ISA08	Inox. 316L	Alloy 52	SO5	3,30 (2 preformas)	16	-	Sombrero grande
ISA09	Inox. 316L	Alloy 52	SO5	6,60 (4 preformas)	16	-	Sombrero grande
FSA01	11SMnPb30	Alloy 52	SO5	1,65 (1 preforma)	6	B desgasada	Sombrero grande
FSA02	11SMnPb30	Alloy 52	SO5	3,30 (2 preformas)	6	B desgasada	Sombrero pequeño
FSA03	11SMnPb30	Alloy 52	SO5	6,60 (4 preformas)	6	B desgasada	Sombrero pequeño
FSA04	11SMnPb30	Alloy 52	SO5	1,65 (1 preforma)	10	B desgasada	2 sombreros grandes
FSA05	11SMnPb30	Alloy 52	SO5	3,30 (2 preformas)	10	B desgasada	Sombrero grande
FSA06	11SMnPb30	Alloy 52	SO5	6,60 (4 preformas)	10	B desgasada	Sombrero grande
FSA07	11SMnPb30	Alloy 52	SO5	1,65 (1 preforma)	16	B desgasada	2 sombreros grandes
FSA08	11SMnPb30	Alloy 52	SO5	3,30 (2 preformas)	16	B desgasada	Sombrero grande
FSA09	11SMnPb30	Alloy 52	SO5	6,60 (4 preformas)	16	B desgasada	Sombrero grande

Realizado el sellado de las 54 muestras según las condiciones presentadas en las tablas anteriores, se extrajeron una serie de conclusiones. En primer lugar, las muestras de diámetro 10 mm y 16 mm y altura menor, 1,65 mm, necesitan más peso en el sombrero debido a que la base metálica presenta menor compresión al haber menor diferencia entre el diámetro interno y externo. Por otro lado, al comparar un mismo diámetro, pero diferentes alturas, la altura 1,65 mm siempre necesita un sombrero de mayor peso respecto a las demás alturas. Este hecho es debido a que solo se compone de una preforma y, por tanto, dispone de menor cantidad de vidrio. Además, en el caso de las muestras IBM e ISA no fue posible alcanzar el sellado para la muestra 07, es decir, diámetro 16 mm y altura 1,65 mm. Tampoco se pudo para la muestra IBM08, con altura de 3,30 mm y diámetro 16 mm. En estas muestras, el acero inoxidable presenta un espesor bajo entre el diámetro externo e interno, no suficiente para hacer la compresión en el vidrio y generar la unión. En la figura 4.2.23 se presenta el problema que se produce en estas muestras, hecho por el cual no habrá estudio sobre estas tres combinaciones. En el caso de la muestra ISA07, imagen de la izquierda, el vidrio no alcanza a sellar toda la base metálica y, por tanto, no genera una buena unión. El mismo problema ocurre en la muestra IBM08. En cambio, en la muestra IBM07, el vidrio no alcanza a unirse a la base metálica en ningún punto a lo largo de toda la circunferencia de unión.



Figura 4.2.23. Muestras IBM07, IBM08 y ISA07 no factibles (AISI 316-BO2-Molibdeno y AISI 316-SO5-Alloy 52)

En las figuras 4.2.24, 4.2.25, 4.2.26, 4.2.27, 4.2.28 y 4.2.29 se presentan los resultados del sellado de todas las muestras fabricadas. En la inspección visual el vidrio de las muestras seleccionadas resultó adecuado pues no presentan grietas ni burbujas.

Se observa en las figuras 4.2.26, 4.2.27 y 4.2.29 que el acero inoxidable al salir del horno, en presencia de atmósfera reductora, presenta un aspecto verde al atacarse la capa externa pasivante que protege al metal. El acero inoxidable es el único metal que presenta una modificación en su aspecto al realizar el sellado bajo atmósfera reductora. Este proceso es debido a que los hornos continuos de los que dispone la empresa son de fabricación propia y no tienen el control de las condiciones óptimas, como el punto de rocío.

El resto de muestras presentó un aspecto adecuado. Tal como se indica en las tablas 4.2.8, 4.2.9 y 4.2.10, las bases de acero de bajo carbono se han desgasificado previamente al sellado para eliminar las impurezas. Por otro lado, el Kovar®, tanto en pasadores como bases, se preoxidan antes de realizar el sellado para obtener una mejor unión.



Figura 4.2.24. Muestras resultantes del sellado GTMS de la combinación KBK (Kovar®-BO2-Kovar®)

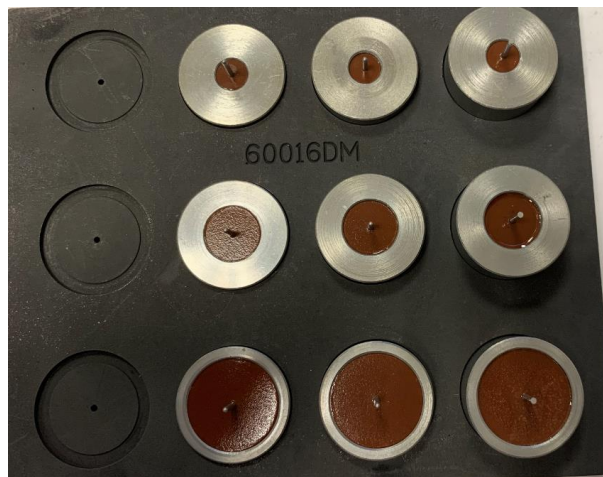


Figura 4.2.25. Muestras resultantes del sellado GTMS de la combinación FBK (acero de bajo carbono-BO2-Kovar®)

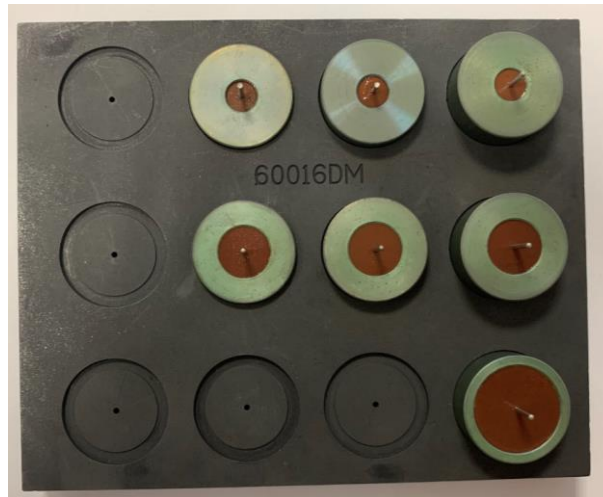


Figura 4.2.26. Muestras resultantes del sellado GTMS de la combinación IBM (AISI 316-BO2-Molibdeno)

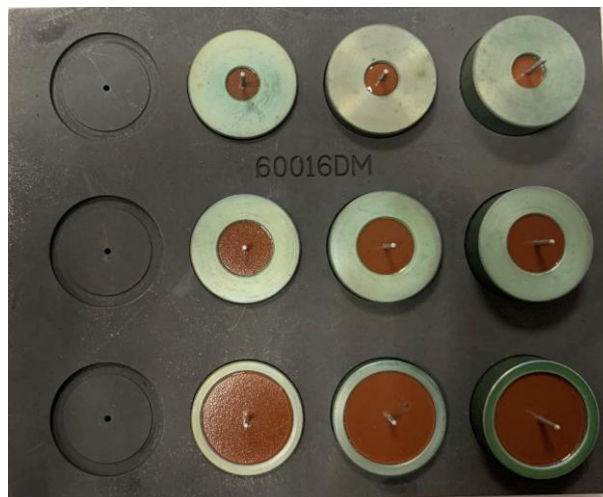


Figura 4.2.27. Muestras resultantes del sellado GTMS de la combinación IBA (AISI 316-BO2-Alloy 52)

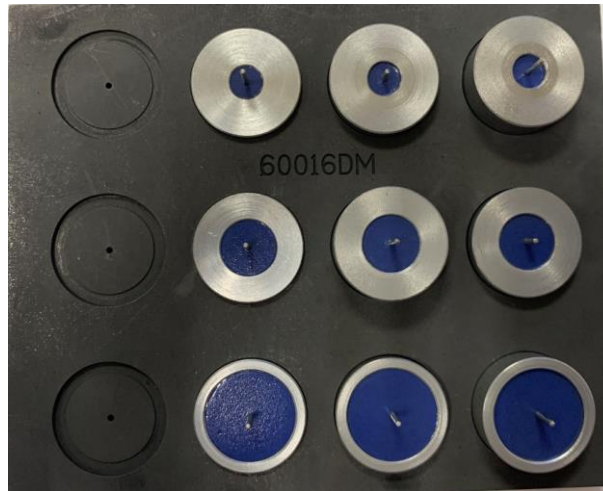


Figura 4.2.28. Muestras resultantes del sellado GTMS de la combinación FSA (acero de bajo carbono-SO5-Alloy 52)

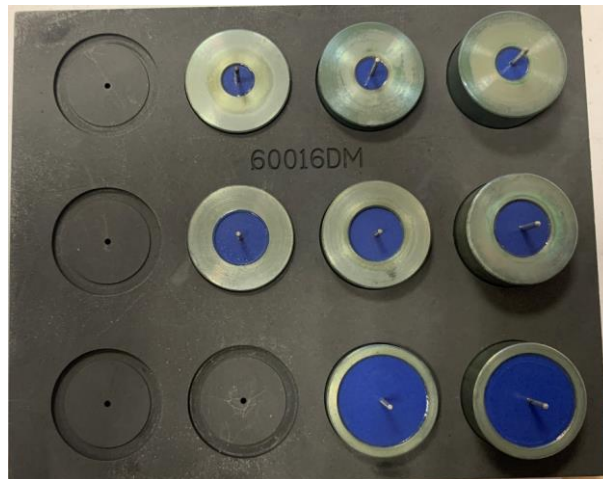


Figura 4.2.29. Muestras resultantes del sellado GTMS de la combinación ISA (AISI 316-SO5-Alloy 52)

En las tablas 4.2.11 y 4.2.12 se muestran los resultados de las propiedades de estas 51 muestras después de realizar el sellado. Se presentan los resultados de:

- Hermeticidad
- Resistencia eléctrica
- Fuerza dieléctrica

Se determinó que excepto las tres muestras en las que no se ha conseguido realizar el sellado (IBM07, IBM08, ISA07), el resto de piezas presenta la hermeticidad y la resistencia y fuerza dieléctrica requerida según la normativa MIL-STD-883. Por tanto, las muestras fabricadas presentaron un sellado adecuado.

Tabla 4.2.11. Resultados de las propiedades herméticas y eléctricas de las muestras GTMS (KBK (Kovar®-BO2-Kovar®), FBK (acero de bajo carbono-BO2-Kovar®), IBM (AISI 316-BO2-Molibdeno))

	Hermeticidad /bar·cm³·s⁻¹	Resistividad eléctrica /MΩ	Fuerza dieléctrica /V_{cc}
KBK01	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
KBK02	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
KBK03	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
KBK04	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
KBK05	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
KBK06	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
KBK07	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
KBK08	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
KBK09	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FBK01	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FBK02	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FBK03	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FBK04	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FBK05	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FBK06	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FBK07	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FBK08	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FBK09	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBM01	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBM02	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBM03	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBM04	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBM05	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBM06	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBM07	-	-	-
IBM08	-	-	-
IBM09	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000

Tabla 4.2.12. Resultados de las propiedades herméticas y eléctricas de las muestras GTMS (IBA (AISI 316-BO2-Alloy 52), FSA (acero de bajo carbono-SO5-Alloy 52), ISA (AISI 316-SO5-Alloy 52)

	Hermeticidad /bar·cm ³ ·s ⁻¹	Resistividad eléctrica /MΩ	Fuerza dieléctrica /V _{cc}
IBA01	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBA02	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBA03	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBA04	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBA05	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBA06	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBA07	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBA08	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBA09	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FSA01	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FSA02	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FSA03	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FSA04	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FSA05	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FSA06	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FSA07	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FSA08	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FSA09	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
ISA01	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
ISA02	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
ISA03	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
ISA04	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
ISA05	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
ISA06	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
ISA07	-	-	-
ISA08	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
ISA09	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000

4.2.3. Ensayos de Temperatura

Los ensayos de temperatura según el apartado 3.4.5, se realizaron sobre las muestras comerciales descritas y sobre las piezas con las geometrías y combinaciones de materiales estudiadas en esta tesis.

Para comprobar la resistencia de las muestras a dicho ensayo, se comparó la hermeticidad, resistencia y fuerza dieléctrica antes y después del ensayo de temperatura. Además, se realizaron comparaciones visuales mediante MEB del resultado final de las piezas al someterlas a estos cambios extremos de temperatura.

Muestras comerciales

Se escogieron seis muestras comerciales para el ensayo de ciclo térmico. De estas seis muestras, cuatro de ellas corresponden a muestras analizadas en el apartado 4.2.1. En la tabla 4.2.13 se describen las combinaciones de materiales de las seis muestras, así como las propiedades previas al ensayo térmico. Se verifica que todas las muestras presentan una hermeticidad mejor a 10^{-8} bar·cm³·s⁻¹, mientras que la resistencia eléctrica es de $100 \cdot 10^4$ MΩ y la fuerza dieléctrica de 1500V_{cc}.

Tabla 4.2.13. Propiedades herméticas y eléctricas de las muestras comerciales antes de realizar los ciclos de temperatura

Muestra	Base	Vidrio	Pasador	Hermeticidad /bar·cm ³ ·s ⁻¹	Resistencia eléctrica /MΩ	Fuerza dieléctrica /V _{cc}
1 – Muestra A	Acero bajo Carbono	SO5	Alloy 52	< 10 ⁻⁸	100·10 ⁴	1500
2	Acero bajo Carbono	SO5	Alloy 52	< 10 ⁻⁸	100·10 ⁴	1500
3	Acero bajo Carbono	SO5	Kovar®	< 10 ⁻⁸	100·10 ⁴	1500
4 – Muestra B	Kovar®	BO2	Kovar®	< 10 ⁻⁸	100·10 ⁴	1500
5 – Muestra C	Inox. 316L	BO2	Kovar®	< 10 ⁻⁸	100·10 ⁴	1500
6 – Muestra D	Ti6Al4V	MLT-19	Kovar®	< 10 ⁻⁸	100·10 ⁴	1500

Sobre las seis muestras se realizó el ensayo de los dos tests detallados en la metodología, teniendo en cuenta las especificaciones: son necesarios 10 ciclos, se debe alcanzar la temperatura extrema en menos de 10 minutos y el cambio de un ambiente al otro no puede durar más de 1 minuto. Para trabajar más fácilmente sobre las

seis muestras, se introdujeron todas juntas en una cesta junto con el termopar, lo que permite asegurar las temperaturas y comprobar que se están cumpliendo los requisitos especificados.

En la figura 4.2.30 se muestran los resultados visuales de las seis muestras según el test al que se han sometido, si han llegado a 150 °C o 300 °C. La muestra 1, correspondiente a la muestra A, tiene un recubrimiento de estaño. Dado que el punto de fusión del estaño es cercano a 230 °C, se observa como en el ciclo sometido hasta 150 °C la muestra no cambia su aspecto, mientras que en el caso de aumentar hasta 300 °C, la muestra pierde el aspecto brillante y presenta un color gris oscuro, debido a que se expone el metal base de la pieza y se empieza a oxidar. La muestra 2, recubierta de níquel, presenta un aspecto oxidado en ambos ensayos de ciclos térmicos.

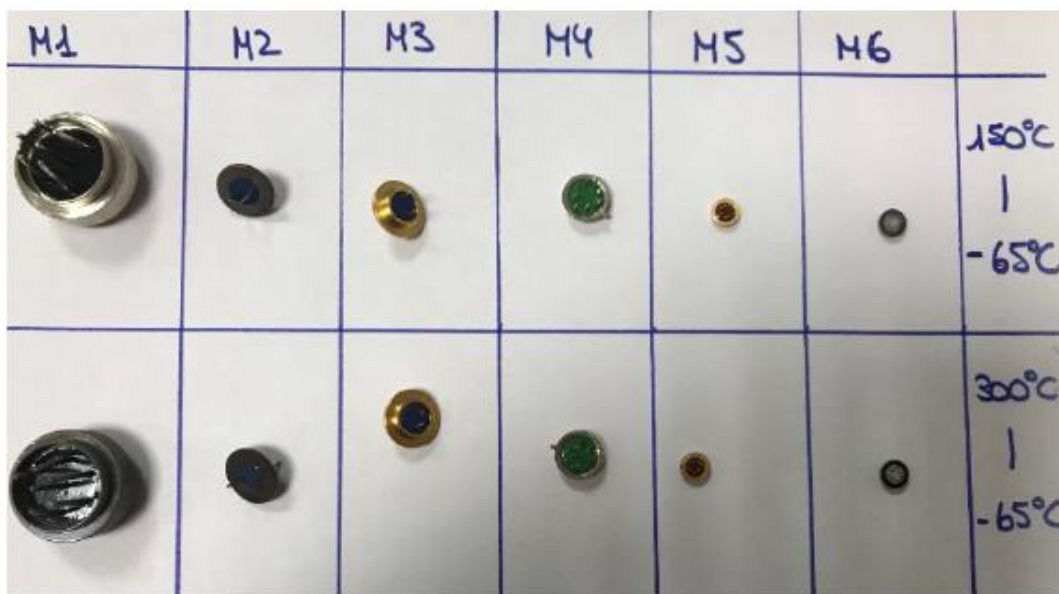


Figura 4.2.30. Aspecto visual de las muestras comerciales al someterlas a los dos ciclos de temperatura establecidos en la norma [MIL-STD-883].

En las tablas 4.2.14 y 4.2.15 se presentan los resultados de las propiedades después de realizar cada uno de los ensayos de ciclos de temperatura. Se comprueba que en el ensayo del test C, correspondiente a alcanzar 150 °C, las muestras presentan los mismos valores de hermeticidad y resistencia eléctrica que previas al ensayo. Por otro lado, en el caso del test E, correspondiente a 300 °C, la hermeticidad de la unión permanece constante, aunque no lo hace la resistencia eléctrica. En este caso, tal como se detalla en la tabla 4.2.15, las muestras 1 y 3 presentan una disminución de esta propiedad. Esta disminución puede ser debida a la oxidación de las muestras, influyendo estas partículas como impurezas que facilitan el paso de la electricidad. Dado que el requisito que deben cumplir estas piezas es una resistencia mayor a $10^4 \text{ M}\Omega$, se considera que, pese a la disminución del valor de esta propiedad, las piezas siguen cumpliendo los requisitos establecidos como estándar y, por tanto, las muestras pasan también el test E.

Tabla 4.2.14. Resultados de hermeticidad y eléctricos del ensayo de ciclo térmico test C (-65 °C a 150 °C)

Muestra	Hermeticidad /bar·cm ³ ·s ⁻¹	Resistencia eléctrica /MΩ	Fuerza dieléctrica /V _{cc}
1 – Muestra A	< 10 ⁻⁸	100·10 ⁴	1500
2	< 10 ⁻⁸	100·10 ⁴	1500
3	< 10 ⁻⁸	100·10 ⁴	1500
4 – Muestra B	< 10 ⁻⁸	100·10 ⁴	1500
5 – Muestra C	< 10 ⁻⁸	100·10 ⁴	1500
6 – Muestra D	< 10 ⁻⁸	100·10 ⁴	1500

Tabla 4.2.15. Resultados de hermeticidad y eléctricos del ensayo de ciclo térmico test E (-65 °C a 300 °C)

Muestra	Hermeticidad /bar·cm ³ ·s ⁻¹	Resistencia eléctrica /MΩ	Fuerza dieléctrica /V _{cc}
1 – Muestra A	< 10 ⁻⁸	1,5·10 ⁴	1500
2	< 10 ⁻⁸	100·10 ⁴	1500
3	< 10 ⁻⁸	10·10 ⁴	1500
4 – Muestra B	< 10 ⁻⁸	100·10 ⁴	1500
5 – Muestra C	< 10 ⁻⁸	100·10 ⁴	1500
6 – Muestra D	< 10 ⁻⁸	100·10 ⁴	1500

A continuación, se presentan las imágenes de las muestras 1 y 2, observadas mediante MEB, antes y después de cada uno de los ensayos realizados. También se presentan imágenes de la muestra 4 ya que el aspecto del recubrimiento de oro cambia al realizar el ensayo del test E. El resto de los casos, presentan aspectos similares antes y después de los ciclos de temperatura.

Muestra 1

En la figura 4.2.31 se muestran las imágenes de antes y después de cada uno de los ensayos. Tanto en las imágenes superiores, correspondientes a antes del ensayo, como las inferiores, piezas llevadas hasta 150 °C, se observa la presencia del recubrimiento de estaño en la unión con el vidrio. En cambio, debido a que a 300 °C el estaño ha desaparecido, las imágenes centrales no presentan dicho recubrimiento. Además, presentan una base metálica con elevada porosidad debido al ataque corrosivo que ha sufrido.

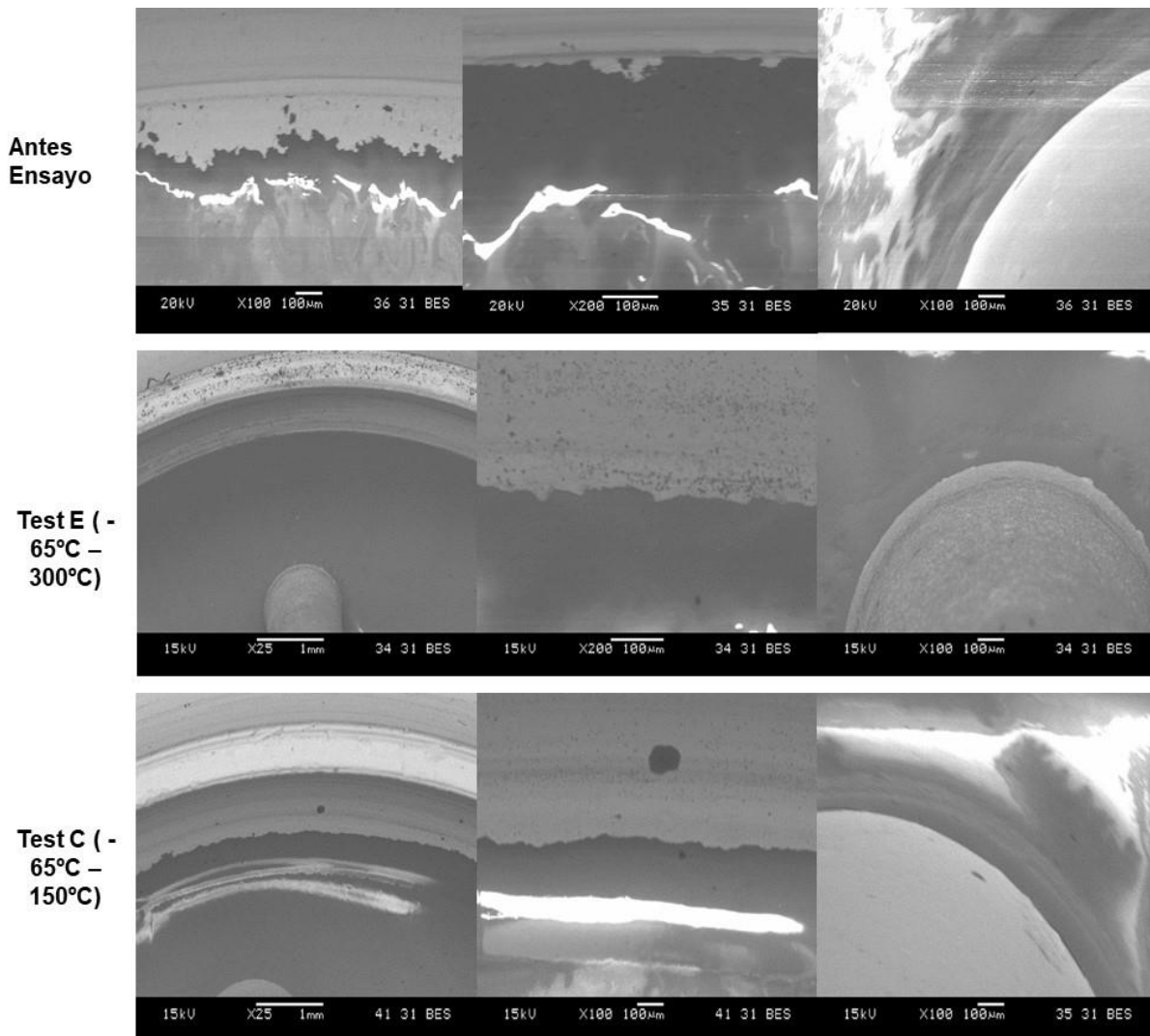


Figura 4.2.31. Imágenes de MEB de la muestra A (muestra 1) antes de aplicar los ciclos térmicos y después de los dos ciclos térmicos diferentes

Para garantizar si la pieza es funcional después del ensayo, dado que las propiedades de hermeticidad y eléctricas sí se verifican, el cliente debe realizar un ensayo de corrosión según las especificaciones determinadas y las características que deba cumplir la pieza.

Muestra 2

En la muestra 2, tal como se comentó anteriormente, la base metálica presentó corrosión al realizar ambos ensayos. Se observa como el anillo de la base metálica presenta manchas más oscuras, correspondientes al óxido formado en la base de hierro.

Igual que en la muestra A, en caso de que la pieza deba someterse a estas condiciones de temperatura en su vida funcional, se debe garantizar mediante un ensayo de corrosión que las muestras resisten las condiciones de trabajo correspondientes. En caso contrario, se debería cambiar el recubrimiento aplicado sobre las muestras, ya que las condiciones de hermeticidad y eléctricas sí se cumplen y, por tanto, la unión vidrio – metal es adecuada.

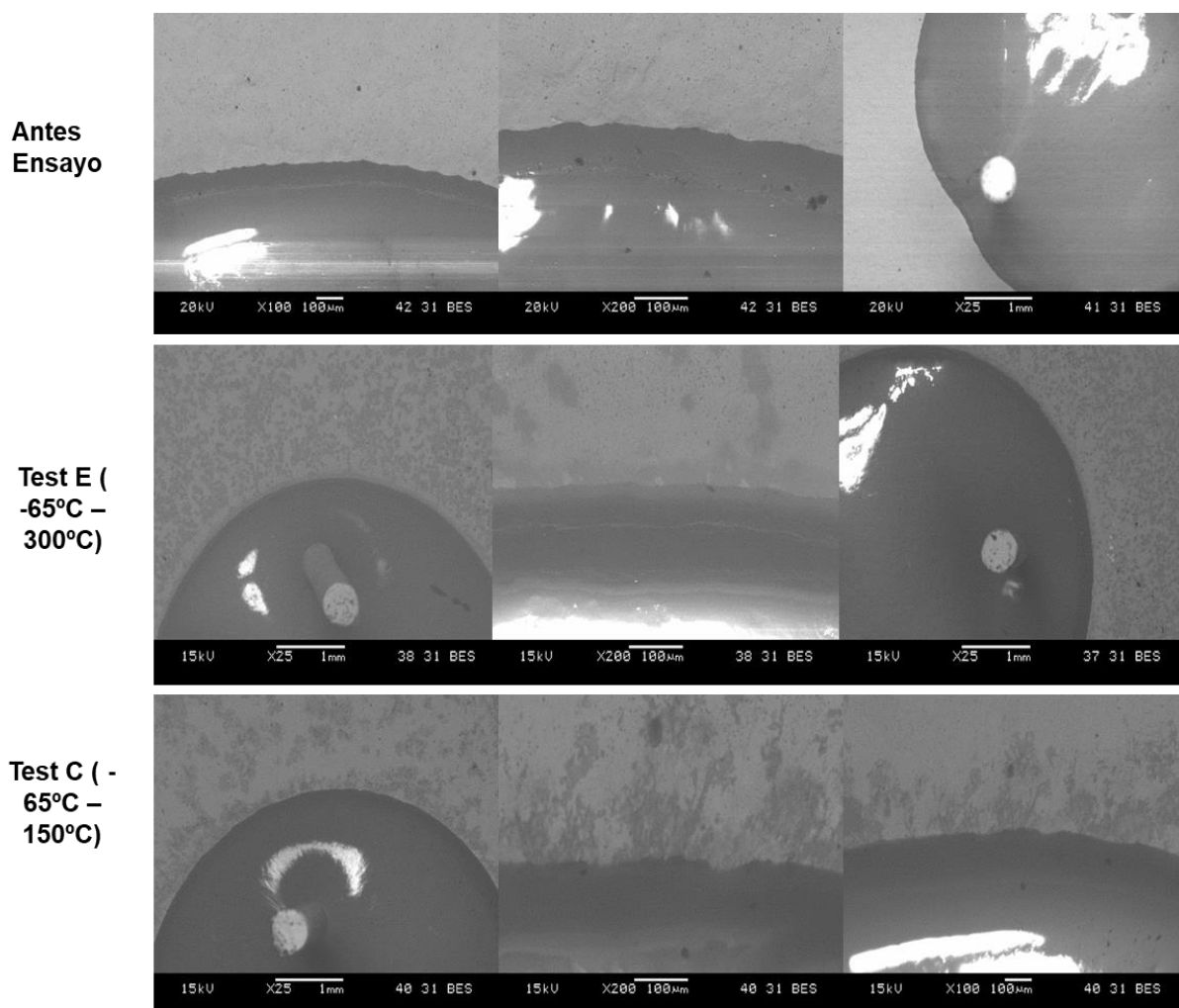


Figura 4.2.32. Imágenes de MEB de la muestra 2 antes de aplicar los ciclos térmicos y después de los dos ciclos térmicos diferentes

Muestra 5

La figura 4.2.33 presenta los resultados de la muestra D antes de someterla al ensayo térmico y después del test E, ensayo que alcanza los 300 °C. En este caso, se observa como saltó parte del recubrimiento de oro, exponiendo el material base directamente a la atmósfera que se encuentre. En esta muestra, al contrario que las muestras 1 y 2, aunque salte parte del recubrimiento la muestra no presentó oxidación ya que se trata de una base de acero inoxidable 316L. En cambio, las muestras 1 y 2, al ser bases de acero de bajo carbono, presentan un ataque más agresivo y fácil sobre ellas.

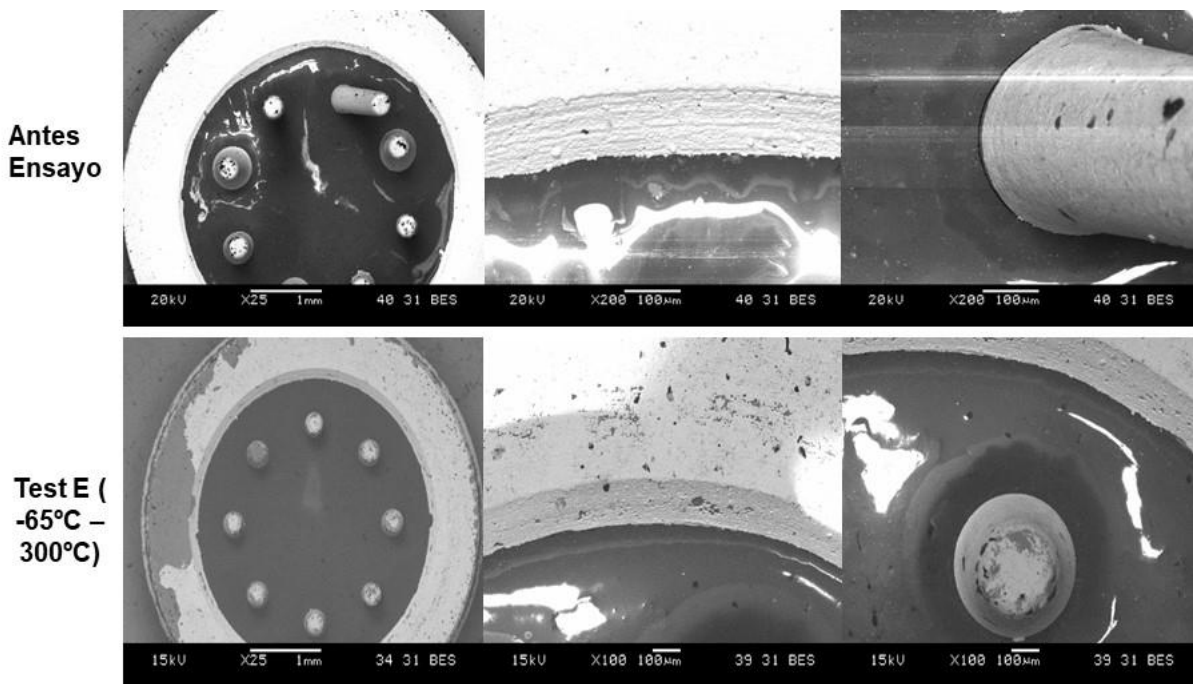


Figura 4.2.33. Imágenes de MEB de la muestra C (muestra 5) antes de aplicar los ciclos térmicos y después de los dos ciclos térmicos diferentes

Debido a que al comprobar los resultados de los ensayos según el test C y E, ambos cumplen los requerimientos de hermeticidad, resistencia y fuerza dieléctrica, en los próximos ensayos solo se realiza el test E, correspondiente a los ambientes más extremos.

Muestras según geometrías y combinaciones de materiales planteadas en esta tesis

Según los resultados positivos obtenidos en los ensayos de ciclos de temperatura de las muestras comerciales, tal como ya se ha mencionado, sólo se realizó el test E de la normativa, indicado en la Tabla 3.4.1 y sometiendo las muestras a diez ciclos de temperatura entre -65 °C y 300 °C . Tal como se explica en la metodología, la temperatura alta se consigue mediante un horno, mientras que la temperatura de -65 °C se consigue mediante una caja de hielo seco que se dispone el mismo día que se realiza el experimento.

Según se muestra en la figura 4.2.34, se introdujeron un conjunto de piezas en una caja metálica para hacer el experimento sobre varias muestras a la vez. Junto con las piezas se introduce el termopar que permite el registro de los datos a lo largo del tiempo, comprobando los tiempos y las temperaturas que marca la normativa para este ensayo. En la figura 4.2.35 se muestra la pantalla que presenta el equipo de registro para asegurar que se alcanza la temperatura requerida en el tiempo establecido.

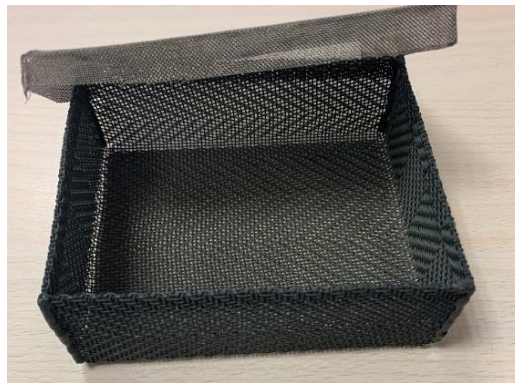


Figura 4.2.34. Caja metálica donde se introducen las muestras para realizar el ensayo de ciclo de temperatura



Figura 4.2.35. Equipo de registro de Temperatura

En la figura 4.2.36 se muestra el gráfico de registro de temperatura a lo largo del tiempo de todo el ensayo, presentando 10 ciclos, tal como marca la norma. El gráfico no empieza a tiempo cero debido a que se realiza un primer ciclo con problemas en el cambio de temperatura, conllevando tiempos demasiado elevados. Por ello, se consideró cero el punto indicado en el gráfico y correspondiente al inicio del segundo ciclo del ensayo. Además, se indican en el gráfico los límites de temperatura del ambiente frío, así como del caliente. El registro de temperaturas debe estar dentro del intervalo. La tabla 4.2.16 muestra los tiempos correspondientes a cada cambio de ambiente, es decir, a cada línea vertical del gráfico respecto la siguiente. La normativa marca que debe estar en cada ambiente un mínimo de 10 minutos, hecho que se cumple, mientras que no puede estar más de 15 minutos a temperatura extrema. Aunque en el ciclo 13 se tarda 17 minutos en volver a cambiar de temperatura, no implica estar 17 minutos a -65°C , sino que cuesta más alcanzar la temperatura. La figura 4.2.36 junto con la tabla 4.2.16, corroboraron que el ensayo de ciclo de temperatura se realizó según dicta la norma MIL-STD-883 método 1010.9.

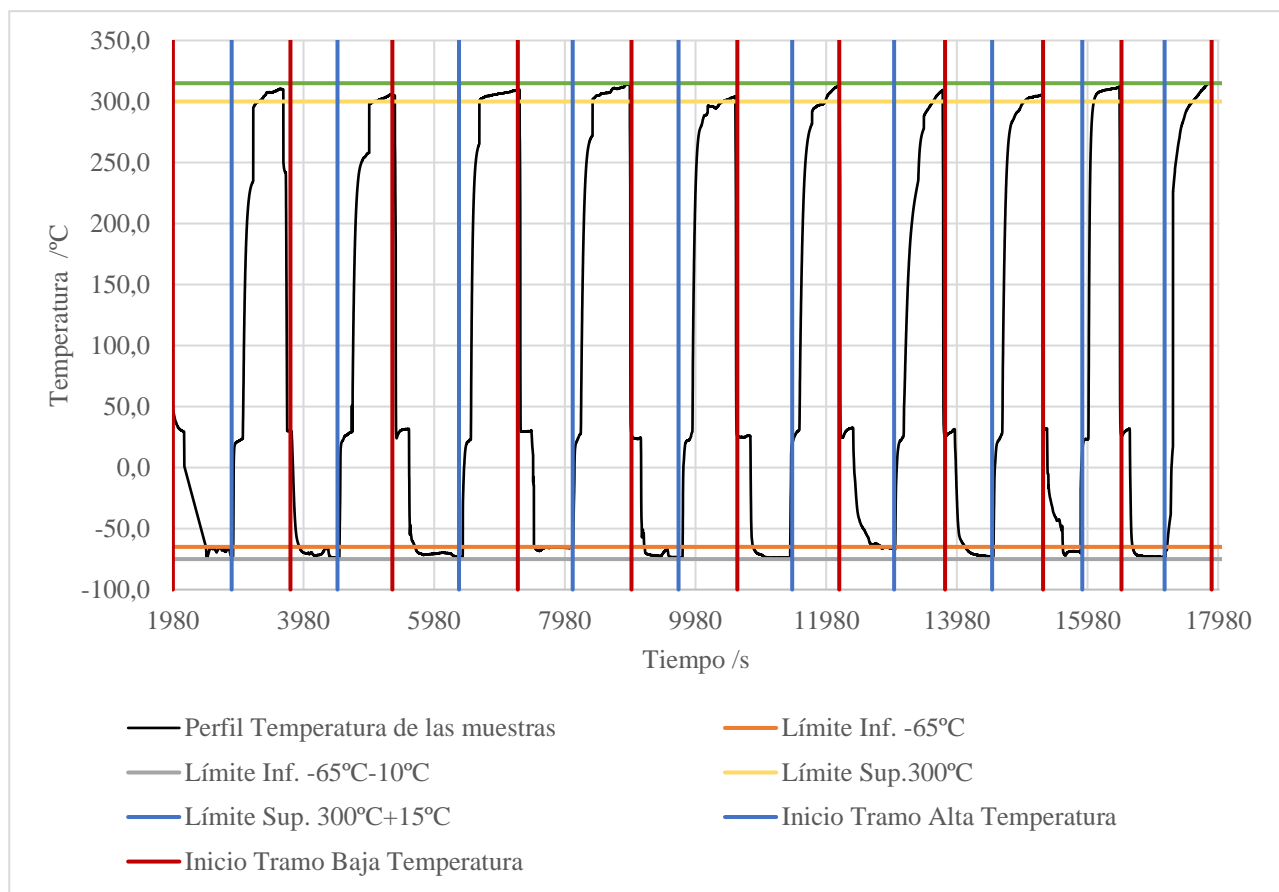


Figura 4.2.36. Gráfico con el registro de la temperatura vs tiempo del ensayo de ciclo de temperatura, indicando los límites que debe cumplir el ensayo

Tabla 4.2.16. Tiempo en que las muestras se han mantenido en cada ambiente en cada cambio de ciclo

Nº Ciclo	Tiempo cambio /min	Nº Ciclo	Tiempo cambio /min
1	15	6	14
	15		12
2	12	7	14
	14		13
3	17	8	12
	15		13
4	14	9	10
	15		10
5	12	10	11
	15		12

En las siguientes figuras se presenta el aspecto visual de las piezas al acabar el ensayo de temperatura. Se comprueba que las piezas que presentan base de acero de bajo carbono son las únicas con oxidación. Se trata de piezas con el material base menos protegido, presentando una mayor oxidación. En la figura 4.2.37 se observa el aspecto final de piezas FBK, base de acero de bajo carbono, vidrio BO2 y pasador de Kovar®.



Figura 4.2.37. Muestras de FBK (acero de bajo carbono-BO2-Kovar®) después de realizar el ensayo de ciclo de temperatura

En la figura 4.2.38 se presenta el resultado de las seis combinaciones de materiales después de realizar el ensayo de temperatura. Al observar los distintos materiales, como se ha dicho anteriormente, las únicas muestras oxidadas son las compuestas de acero de bajo carbono, es decir, FSA y FBK. Por otro lado, aquellas que presentan acero inoxidable en su base, siguen presentando un aspecto verde resultante de la atmósfera reductora del horno. Por último, la pieza base de Kovar® no presenta influencia en su aspecto por el ensayo de temperatura.



Figura 4.2.38. Aspecto que presentan las seis combinaciones de materiales después de realizar el ensayo de temperatura

En las tablas 4.2.17 y 4.2.18 se muestran los resultados de hermeticidad, resistencia y fuerza dieléctrica que presentan las muestras después del ensayo. Los valores correspondientes a antes del ensayo se muestran en las tablas 4.2.11 y 4.2.12, donde la hermeticidad es mejor a 10^{-8} bar·cm³·s⁻¹, la resistencia eléctrica alcanza los $50 \cdot 10^4$ MΩ y la fuerza dieléctrica los 2000V_{cc}. En todas las combinaciones de materiales y geometrías se toman 5 muestras de referencia para evitar errores experimentales. En todos los casos, se determinó que para una misma referencia el resultado es el mismo en los cinco casos y, por tanto, se muestra el valor resultado para cada referencia diferente.

Tabla 4.2.17. Propiedades de hermeticidad y eléctricas de las muestras KBK (Kovar®-BO2-Kovar®), FBK (acero de bajo carbono-BO2-Kovar®) e IBM (AISI 316-BO2-Molibdeno) después del ciclo térmico

	Hermeticidad /bar·cm ³ ·s ⁻¹	Resistividad eléctrica /MΩ	Fuerza dieléctrica /V _{cc}
KBK01	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
KBK02	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
KBK03	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
KBK04	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
KBK05	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
KBK06	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
KBK07	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
KBK08	< 10 ⁻⁸	5·10 ⁴	2000
KBK09	Fugan	0,5·10 ⁴	2000
FBK01	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FBK02	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FBK03	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FBK04	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FBK05	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FBK06	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FBK07	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FBK08	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FBK09	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBM01	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBM02	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBM03	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBM04	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBM05	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBM06	< 10 ⁻⁸	5·10 ⁴	2000
IBM07	-	-	-
IBM08	-	-	-
IBM09	Fugan	50·10 ⁴	2000

Tabla 4.2.18. Propiedades de hermeticidad y eléctricas de las muestras IBA (AISI 316-BO2-Alloy 52), FSA (acero de bajo carbono-SO5-Alloy 52) e ISA (AISI 316-SO5-Alloy 52) después del ciclo térmico

	Hermeticidad /bar·cm ³ ·s ⁻¹	Resistividad eléctrica /MΩ	Fuerza dieléctrica /V _{cc}
IBA01	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBA02	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBA03	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBA04	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBA05	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBA06	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
IBA07	Fugan	50·10 ⁴	2000
IBA08	Fugan	50·10 ⁴	2000
IBA09	< 1·10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FSA01	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FSA02	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FSA03	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FSA04	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FSA05	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FSA06	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FSA07	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FSA08	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
FSA09	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
ISA01	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
ISA02	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
ISA03	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
ISA04	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
ISA05	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
ISA06	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
ISA07	-	-	-
ISA08	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000
ISA09	< 10 ⁻⁸	50·10 ⁴	2000

Según los datos presentados en las tablas 4.2.17 y 4.2.18, y teniendo en cuenta los valores de CTE de los distintos materiales (tabla 3.3.3) se pueden destacar los siguientes aspectos:

- Las combinaciones de vidrio SO5 y pasador Alloy52, es decir, FSA e ISA, no presentan, en ninguna de las nueve combinaciones de dimensiones, variación entre antes y después de realizar el ciclo de temperatura.
- Para combinaciones en que la base ejerza compresión debido a un elevado CTE, pero vidrio y pasadores presenten CTE parecidos, es decir para muestras FBK e IBM, se comprueba que las muestras pasan el ensayo de ciclo de temperatura para todos los valores de FBK. En cambio, en el caso de las muestras IBM, la muestra IBM06 disminuye su resistencia eléctrica, pero el valor sigue siendo superior al requerido por la norma, $10^4 M\Omega$, por lo que se puede aceptar como buena. Por otro lado, en esta combinación de materiales no ha sido factible fabricar IBM07 ni IBM08 debido a que la cantidad de material de la base no era suficiente para hacer compresión. Por ese mismo motivo, y aunque la muestra IBM09 sí fue capaz de fabricarse debido a que hay más cantidad de vidrio, al realizar el ciclo de temperatura la unión se deteriora conllevando piezas no herméticas.
- En las muestras de IBA, donde hay compresión tanto por parte de la base como de los pasadores metálicos, la hermeticidad no es adecuada en las muestras IBA07 y IBA08, es decir, para diámetro de 16 mm y alturas de 2 y 4 mm de base. En estos casos, debido a la poca cantidad de material base que hace compresión sobre el vidrio, la unión se rompe disminuyendo la hermeticidad de las muestras. Estas muestras presentan una mayor diferencia de CTE metal – vidrio, pero con la menor cantidad de metal para realizar la compresión.
- Por último, en el caso de las muestras KBK, con una unión acorde, la muestra KBK08 presenta una disminución de la resistencia eléctrica, que es aceptable bajo los requerimientos de la norma. En cambio, la muestra de mayor diámetro de vidrio y más altura, KBK09, presenta una resistencia eléctrica que no cumple la norma además de presentar fugas en la unión del vidrio con las partes metálicas.

Se concluyó que el vidrio SO5 no presenta ninguna afectación en los test E del ensayo de temperatura. Por otro lado, el vidrio BO2 sí presenta afectaciones cuando la base metálica tiene un espesor pequeño en comparación con la cantidad de vidrio, es decir, cuando la diferencia de diámetro externo (OD) e interno (ID) es menor. Este hecho se presenta en las muestras 07, 08 y 09, donde el diámetro externo de la base es 19 mm mientras que el interno, es decir, donde se introduce el vidrio, es de 16 mm.

Una vez comprobados los resultados de hermeticidad y propiedades eléctricas de las piezas, se realizó una comparación de las muestras antes y después del ensayo al observarlas con MEB. En este caso, las muestras no se embuten ni pulen, ya que se pretende observar la diferencia en la superficie expuesta directamente a los ambientes extremos. Por ello, en las siguientes figuras se observa como las imágenes presentan brillos en la

parte correspondiente al vidrio. Este hecho se produce debido a que se trata de un material aislante, y que, al no realizar un metalizado sobre las muestras, el vidrio dificulta el paso de los electrones de MEB para observar mejor las imágenes.

A continuación, se presentan las imágenes según cada combinación de materiales, comparando las muestras antes del ensayo de ciclo térmico y después, tanto para la unión vidrio – base, como vidrio – pasador.

Muestras de KBK (Kovar® – BO2 – Kovar®)

En primer lugar, la figura 4.2.39 presenta un cambio de altura entre la base y el vidrio, quedando este último por debajo. Como ya se ha explicado antes, al montar los diferentes componentes es preferible que el vidrio quede más bajo a que desborde, y por ello, algunas muestras presentan dicho aspecto. Según las diferentes normativas aplicadas, mientras el vidrio ocupe al menos 2/3 de la altura total del metal, no hay problema en esa menor altura presente.

Si se observan las uniones, tanto de pasador como de base con el vidrio, no existe la presencia de ninguna grieta que haya podido atacar cualquiera de las uniones.

Por otro lado, en las imágenes inferiores, se observan puntos negros en la base debido a la presencia de óxido después de realizar el ensayo. Pese a que no se observa la oxidación a simple vista, sí que existe parte de ataque al Kovar® en las imágenes de MEB.

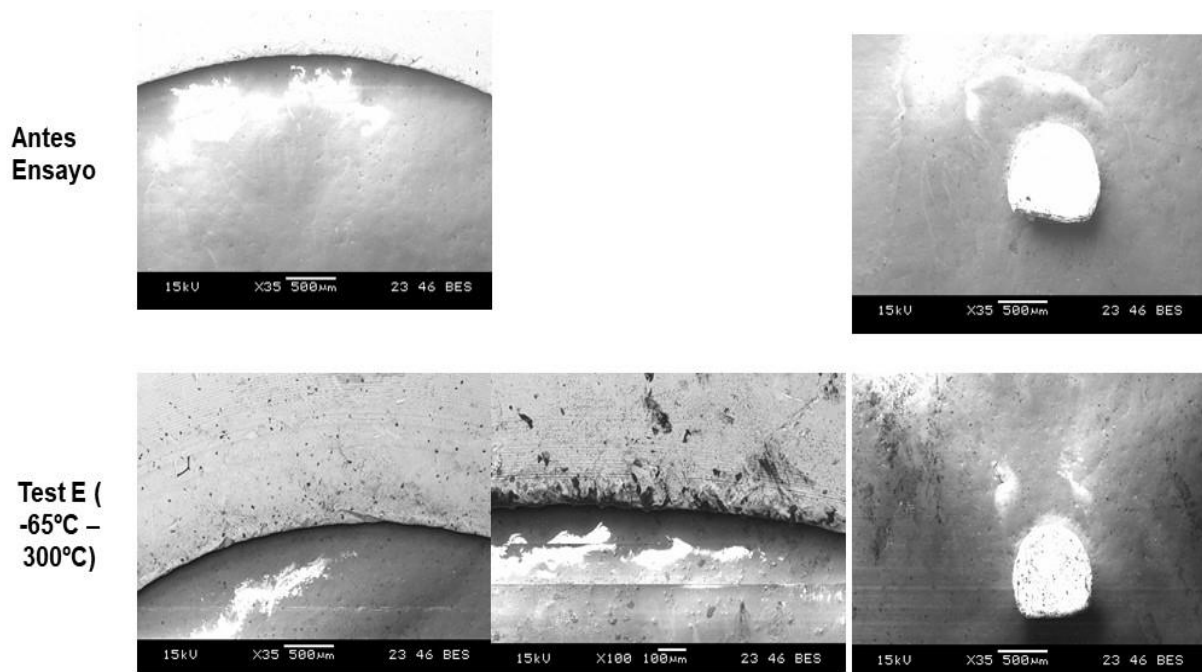


Figura 4.2.39. Imágenes en MEB de la unión vidrio – metal, tanto base como pasador, antes y después del ciclo térmico para muestras KBK (Kovar®-BO2-Kovar®).

Muestras de FBK (Acero de bajo carbono – BO2 – Kovar®)

En la figura 4.2.40 se muestran los resultados para la combinación de FBK. Igual que en el caso anterior, no se observa la presencia de grietas ni en la unión vidrio – base, ni vidrio – pasador. En ninguna de las interfaces la unión se ha visto afectada por el ensayo de ciclo de temperatura.

Como ya se ha dicho anteriormente, lo que si se ve afectado es el componente de la base, ya que se trata de un acero de bajo carbono no protegido. Es por ello, que después de realizar el ciclo de temperatura, se observa presencia elevada de óxido.

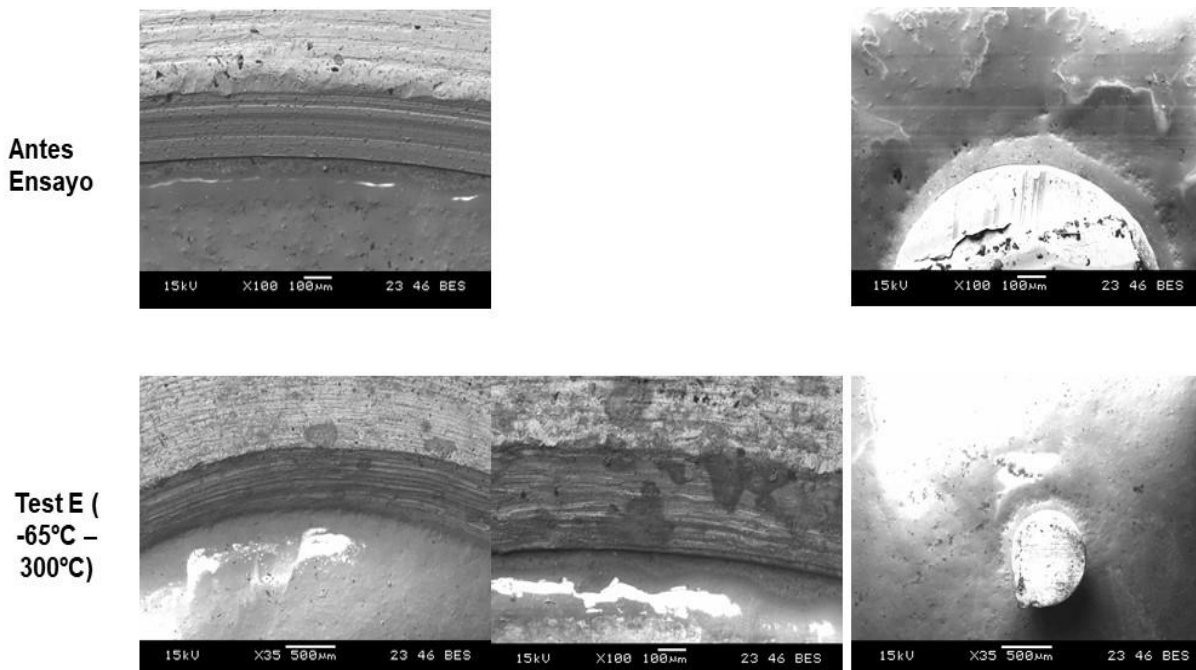


Figura 4.2.40. Imágenes en MEB de la unión vidrio - metal, tanto base como pasador, antes y después del ciclo térmico para muestras FBK (acero de bajo carbono-BO2-Kovar®).

Muestras de IBM (Inoxidable 316L – BO2 – Molibdeno)

En la figura 4.2.41 correspondiente a la combinación IBM, no se observa prácticamente diferencia antes y después del ensayo de temperatura. En ambos casos, el vidrio presenta un aspecto diferente en la unión respecto al resto de vidrio, generando una interfase distinta justo en la unión. La unión con los pasadores presenta también un aspecto similar antes y después del ensayo. Por tanto, la combinación IBM no presenta una superficie afectada visualmente por el ensayo de temperatura.

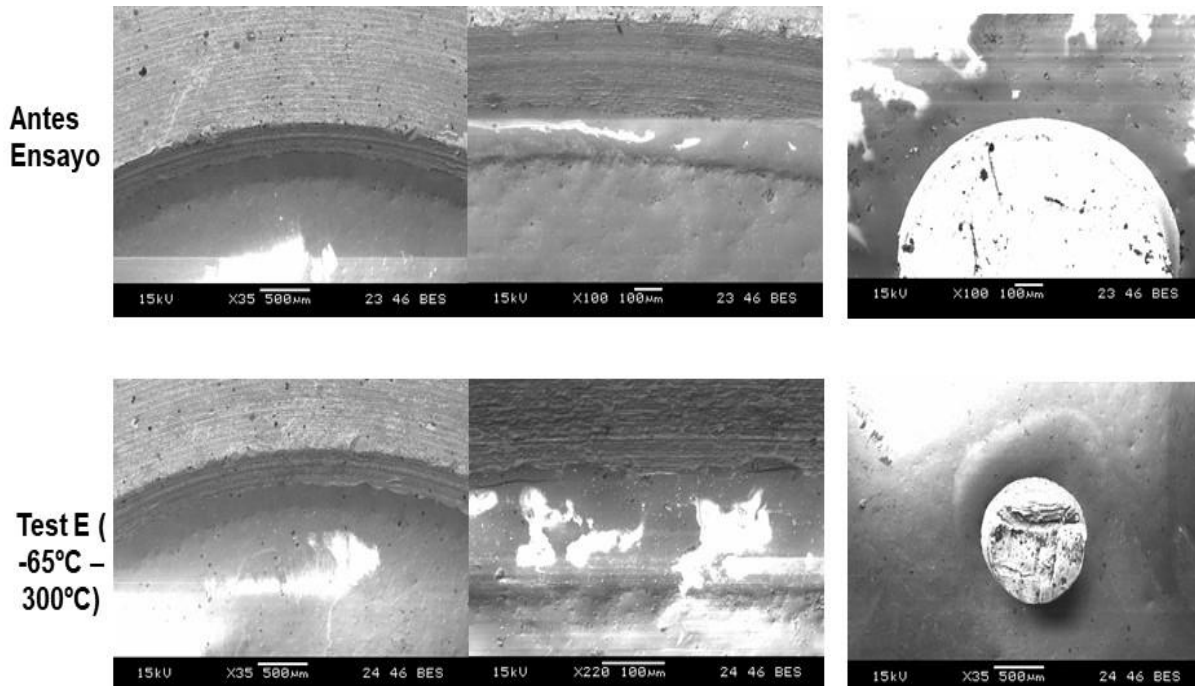


Figura 4.2.41. Imágenes en MEB de la unión vidrio - metal, tanto base como pasador, antes y después del ciclo térmico para muestras IBM (AISI 316-BO2-Molibdeno).

Muestras de IBA (Inoxidable 316L – BO2 – Alloy52)

La figura 4.2.42 correspondiente a la combinación IBA, muestra una interfase de aspecto distinto de vidrio en la unión con la base. Además, esta capa de vidrio distinta presenta tal como se observa en la imagen central de después del ensayo, trozos de vidrio desprendidos, lo que indica que los ciclos de temperatura han afectado parcialmente al vidrio, generando pequeñas roturas en la interfase. Este mismo hecho ocurre en la unión del vidrio con el pasador. Estos trozos de vidrio saltado son los causantes que en las muestras IBA07 e IBA08, al ser de menor grosor de vidrio, así como la compresión que realiza la base metálica también es menor, la unión deje de ser hermética.

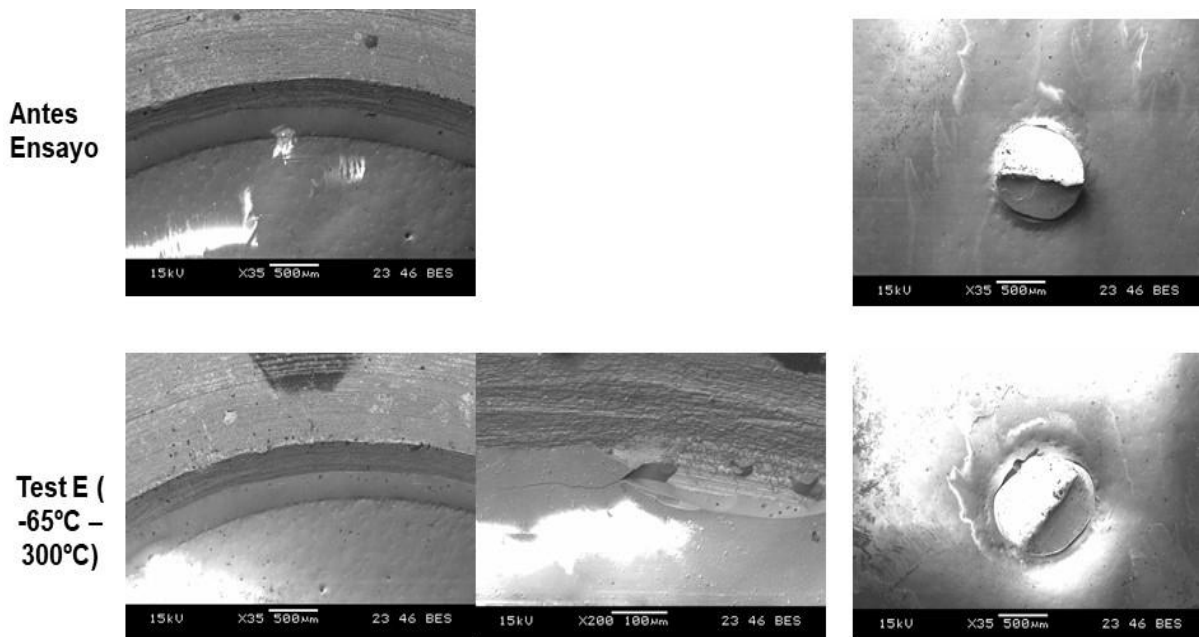


Figura 4.2.42. Imágenes en MEB de la unión vidrio - metal, tanto base como pasador, antes y después del ciclo térmico para muestras IBA (AISI 316-BO2-Alloy 52).

Muestras de FSA (Acero de bajo carbono – SO5 – Alloy 52)

Las imágenes correspondientes a la combinación FSA, presentadas en la figura 4.2.43, muestran como los ciclos de temperatura no han afectado a las uniones vidrio – metal, ya que no hay presencia de grietas. Aun así, igual que en el caso FBK, el material base es acero de bajo carbono, material que presenta una rápida oxidación después del ensayo realizado. La presencia de óxido se observa en la imagen izquierda inferior, con zonas de la base más oscuras.

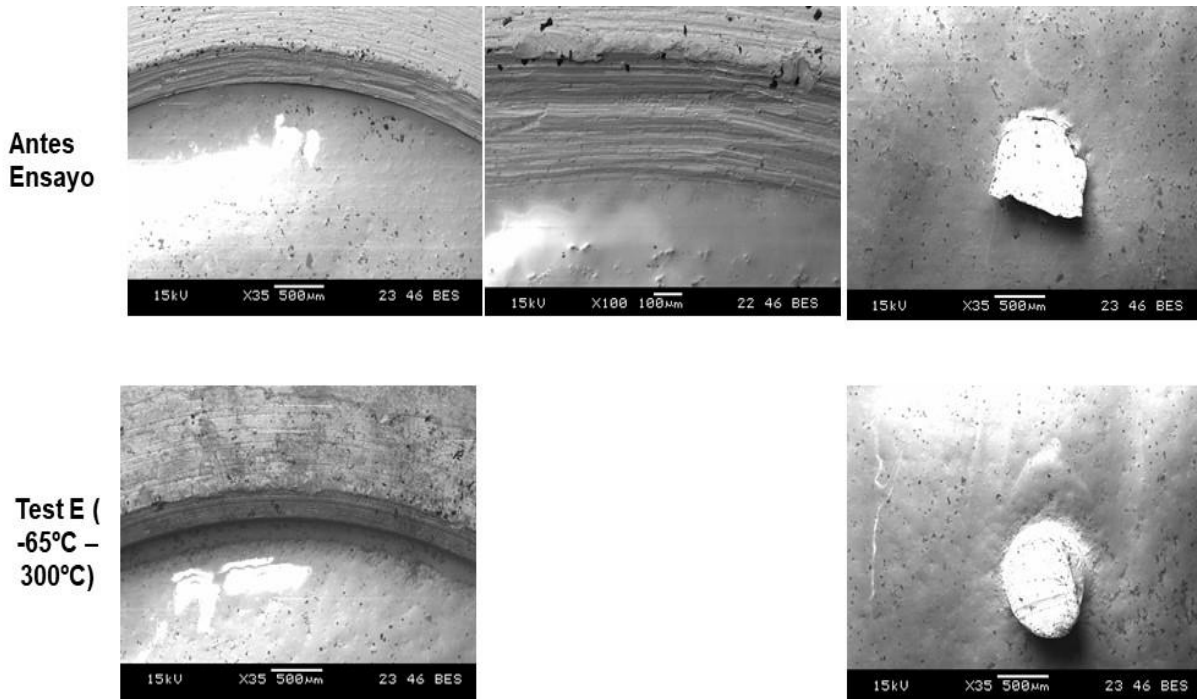


Figura 4.2.43. Imágenes en MEB de la unión vidrio - metal, tanto base como pasador, antes y después del ciclo térmico para muestras FSA (acero de bajo carbono-SO5-Alloy 52).

Muestras de ISA (Inoxidable 316L – SO5 – Alloy52)

Igual que en el resto de casos donde la base es de acero inoxidable, la combinación ISA presenta un aspecto diferente de vidrio en la interfase de unión con la base metálica, tal como se muestra en la figura 4.2.44. Se comprueba que esta interfase de unión entre vidrio y base presenta siempre un aspecto diferente al resto del vidrio, cuando la base es de acero inoxidable. Por otro lado, la combinación ISA presenta grietas en ambas uniones, con base y pasador.

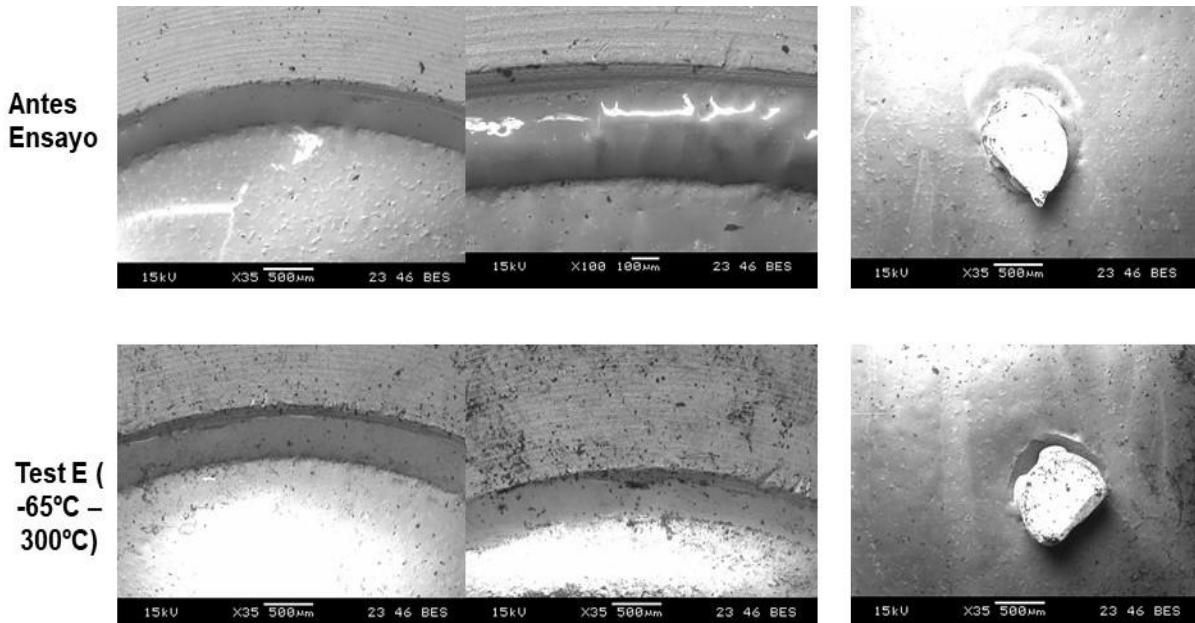


Figura 4.2.44. Imágenes en MEB de la unión vidrio - metal, tanto base como pasador, antes y después del ciclo térmico para muestras ISA (AISI 316-SO5-Alloy 52)

Después de observar las muestras mediante MEB, se determinó que la parte más afectada es la base metálica debido a la oxidación que sufre durante el ciclo térmico, sobre todo cuando se trata de una base de acero de bajo carbono. Se determinó que la unión vidrio – metal, ya sea con base o con pasador, no sufre prácticamente el efecto de los ciclos de temperatura al someter las piezas de -65 °C a 300 °C durante 10 ciclos.

Se concluyó también que cuando la base es de acero inoxidable, la unión del vidrio con ésta presenta un aspecto diferente al resto del vidrio. Esta unión, en el caso de las geometrías de diámetro mayor, 16 mm de vidrio, presentó pequeñas roturas en el vidrio que acabaron derivando en ciertos casos en piezas no herméticas.

4.2.4. Ensayos de Presión

Según se detalla en el apartado 3.4.6, se realizaron los ensayos de presión determinando las fuerzas de rotura de las uniones de las diferentes muestras.

Los ensayos de presión se realizaron tanto sobre muestras fabricadas mediante la tecnología GTMS, como sobre muestras que se habían sometido al ensayo de ciclo de temperatura. Por otro lado, para determinar si el punto de rotura se encuentra principalmente en la unión vidrio – base y, por tanto, la base metálica es la mayor influencia, se realizaron ensayos de presión sobre muestras sin pasador, únicamente con una unión base – vidrio.

Para todas las muestras descritas se realizó el ensayo sobre cinco piezas, obteniendo un valor promedio y un error experimental en los datos obtenidos. En el apartado 7.5. ANEXO E – DATOS ENSAYOS DE FUERZA DE ROTURA se presentan los datos obtenidos en todos los ensayos realizados. De las tablas de los anexos se observa que no todas las muestras presentan valores de fuerza de rotura, debido al error de la toma de datos o bien, porque los datos presentaron un error experimental elevado y no se tuvieron en cuenta. Por ello, hay muestras que no disponen de cinco resultados para una misma combinación de materiales y dimensiones.

Para algunas de las referencias no se realizó el ensayo por no disponer de muestras, como el caso de las referencias IBM07, ISA07 e IBM08. Por otro lado, las muestras de Kovar® para base y pasadores, así como vidrio BO2 en la geometría M09 presentaba gran dispersión de datos y no se tuvo en cuenta en el estudio. En el caso de las muestras sin pasador no fue posible sellar ninguna combinación de materiales de la referencia M07, ni las muestras IBM-KBK-ISA M08 ni M09. Todas las muestras nombradas corresponden a un diámetro de vidrio de 16 mm, con alturas 1,65 mm en la M07, 3,30 mm en la muestra M08 y 6,60 mm en la muestra M09.

En la figura 4.2.45 se observa el gráfico obtenido al realizar el ensayo explicado en este método. Tal y como se aprecia, la fuerza aumenta hasta llegar a un valor máximo, momento en el cual disminuye de golpe. Este punto corresponde a la fuerza de rotura y el desplazamiento alcanzado en ese punto, presentados en las tablas del apartado 7.5. ANEXO E – DATOS ENSAYOS DE FUERZA DE ROTURA. Las fuerzas correspondientes a este punto se producen por dos motivos: el vidrio se rompe o bien se desplaza separándose de la base metálica. En la figura 4.2.46 se observa una muestra con el vidrio agrietado y roto, presentándose en aquellas muestras con altura de vidrio menor, es decir, en las muestras M01, M04 y M07. Para el resto de las muestras, según la figura 4.2.47, debido a que la altura de vidrio es mayor, el vidrio no se rompe, sino que se desplaza a lo largo de la base y aparecen grietas, rompiendo la unión vidrio – base. Al producirse este desplazamiento del vidrio, se asume que la pieza deja de ser hermética.

El punto de interés en este estudio corresponde a la rotura de la interfase vidrio – base, y por ello, la comparación de resultados se realiza principalmente sobre las muestras con altura de vidrio 3,30 mm y 6,60 mm, donde la rotura se produce en todos los casos en la interfase vidrio – base.

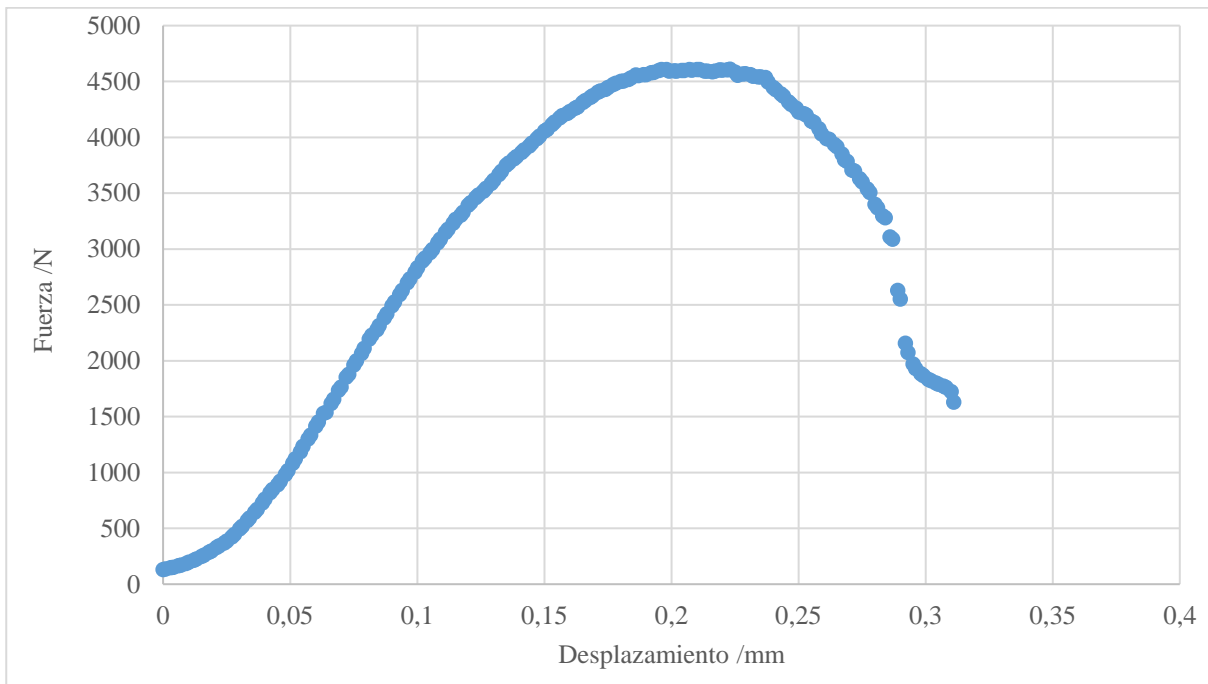


Figura 4.2.45. Curva de fuerza – desplazamiento del registro de valores del ensayo de fuerza realizado en el equipo Instron sobre la combinación FBK01 (acero de bajo carbono-BO2-Kovar®)



Figura 4.2.46. Figura 4.2.42. Muestra FBK01 (acero de bajo carbono-BO2-Kovar®, 6 mm de diámetro de vidrio y 1,65 mm de altura) después de realizar en el ensayo de presión. Se observa el vidrio roto.



Figura 4.2.47. Muestra FSA09 (acero de bajo carbono-SO5-Alloy 52, 16 mm de diámetro de vidrio y 6,60 mm de altura) después del ensayo de fuerza con vidrio desplazado respecto la base metálica.

Por un lado, se tratan las muestras M01, M04 y M07, correspondientes a una altura de vidrio de 1,65 mm. La característica que presentan estas muestras es que, al tratarse de un vidrio con poca altura, el vidrio flexiona generando tensiones máximas y produciendo en algunos casos la rotura del vidrio en lugar de la rotura de la interfase vidrio - base. En cambio, en las muestras con más altura de vidrio, éste no flexiona y, por tanto, no alcanza la tensión máxima de rotura, produciéndose primero la separación de la interfase vidrio – base, provocando la rotura. Por tanto, las muestras de alturas 3,30 mm y 6,60 mm se comparan entre ellas al generarse la rotura de la unión vidrio - metal (M02, M03, M05, M06, M08 y M09).

En las tablas 4.2.19 y 4.2.20 se presentan los datos de fuerza de rotura promedio de cada una de las muestras, así como las presiones calculadas según la ecuación 3.4.2, teniendo en cuenta la superficie de contacto en la unión vidrio – base. Para cada muestra se presentan los resultados iniciales, los valores de presión de rotura en muestras después de realizar el ensayo de ciclo térmico y en muestras sin pasador. En la tabla 4.2.19 se presentan los valores para las muestras de altura menor, aquellas muestras que se encuentran dentro del límite de rotura del vidrio por flexión. Por otro lado, la tabla 4.2.20 corresponde a aquellas muestras con un vidrio más grueso y, por tanto, la rotura se produce debido a la separación de la unión vidrio - base.

Tabla 4.2.19. Fuerzas y presiones promedio de rotura del vidrio para las muestras con vidrio de altura 1,65 mm en los distintos procesos estudiados.

Ref.	ID /mm	h /mm	S /mm ²	PIEZAS FABRICADAS MEDIANTE GTMS					PIEZAS GTMS DESPUÉS DE TRATAMIENTO TÉRMICO					PIEZAS GTMS SIN PASADOR				
				Fuerza rotura /N	Desviación /N	Presión rotura /MPa	Desviación /MPa	Error /%	Fuerza rotura /N	Desviación /N	Presión rotura /MPa	Desviación /MPa	Error /%	Fuerza rotura /N	Desviación /N	Presión rotura /MPa	Desviación /MPa	Error /%
FBK01	6	1,65	27,33	4658	385	170	14	0,08	6128	98	224	4	0,02	5499	144	201	5	0,03
KBK01				4567	312	167	11	0,07	4253	517	156	19	0,12	4169	578	153	21	0,14
IBM01				6198	625	227	23	0,10	7146	403	261	15	0,06	7228	614	264	22	0,08
IBA01				5894	474	216	17	0,08	7298	392	267	14	0,05	7228	614	264	22	0,08
FSA01				3975	618	145	23	0,16	5500	501	201	18	0,09	4114	66	151	2	0,02
ISA01				6231	335	228	12	0,05	7228	465	264	17	0,06	8186	64	299	2	0,01
FBK04	10	1,65	51,84	5710	391	110	8	0,07	6152	463	119	9	0,08	6392	211	123	4	0,03
KBK04				5959	385	115	7	0,06	6318	435	122	8	0,07	7275	201	140	4	0,03
IBM04				6805	308	131	6	0,05	5473	683	106	13	0,12	9020	0	174	0	0,00
IBA04				6007	421	116	8	0,07	6207	465	120	9	0,07	9020	0	174	0	0,00
FSA04				3950	439	76	8	0,11	4786	398	92	8	0,08	5955	404	115	8	0,07
ISA04				4879	455	94	9	0,09	7938	752	153	15	0,09	10277	438	198	8	0,04
FBK07	16	1,65	82,94	4118	178	50	2	0,04	3542	147	43	2	0,04					
KBK07				4296	108	52	1	0,03	2602	357	31	4	0,14					
IBA07				3961	1459	48	18	0,37	2947	450	36	5	0,15					
FSA07				3163	435	38	5	0,14	3867	267	47	3	0,07					

ISA: AISI 316 – SO5 – Alloy52

IBM: AISI 316 – BO2 – Molibdeno

IBA: AISI 316 – BO2 – Alloy 52

FBK: Acero de bajo carbono – BO2 – Kovar®

KBK: Kovar® - BO2 – Kovar®

FSA: Acero de bajo carbono – SO5 – Alloy 52

Tabla 4.2.20. Fuerzas y presiones promedio de rotura de la unión vidrio – base para las muestras con vidrio de altura 3,30 mm y 6,60 mm en los distintos procesos estudiados

Ref.	ID /mm	h /mm	S /mm ²	PIEZAS FABRICADAS MEDIANTE GTMS					PIEZAS GTMS DESPUÉS DE TRATAMIENTO TÉRMICO					PIEZAS GTMS SIN PASADOR				
				Fuerza rotura /N	Desviación /N	Presión rotura /MPa	Desviación /MPa	Error /%	Fuerza rotura /N	Desviación /N	Presión rotura /MPa	Desviación /MPa	Error /%	Fuerza rotura /N	Desviación /N	Presión rotura /MPa	Desviación /MPa	Error /%
FBK02	6	3,30	62,20	14506	881	233	14	0,06	14615	935	235	15	0,06	11370	20	183	0	0,00
KBK02				15958	266	257	4	0,02	13312	350	214	6	0,03	15500	920	249	15	0,06
IBM02				19128	422	307	7	0,02	15364	1349	247	22	0,09	19280	43	310	1	0,00
IBA02				17848	997	287	16	0,06	16734	823	269	13	0,05	19280	43	310	1	0,00
FSA02				15320	400	246	6	0,03	12440	541	200	9	0,04	12010	443	193	7	0,04
ISA02				19860	295	319	5	0,01	19348	727	311	12	0,04	17785	445	286	7	0,03
FBK03		6,60	124,41	30212	996	243	8	0,03	27506	865	221	7	0,03	27553	490	221	4	0,02
KBK03				27543	2444	221	20	0,09	16107	1245	129	10	0,08	24720	1970	199	16	0,08
IBM03				34618	1448	278	12	0,04	31375	2004	252	16	0,06	35477	946	285	8	0,03
IBA03				34446	1673	277	13	0,05	31298	436	252	4	0,01	35477	946	285	8	0,03
FSA03				26074	1008	210	8	0,04	26982	1409	217	11	0,05	27293	514	219	4	0,02
ISA03				36980	1941	297	16	0,05	36390	1167	293	9	0,03	37697	1280	303	10	0,03
FBK05	10	3,30	103,67	16470	743	159	7	0,05	16743	803	161	8	0,05	19997	498	193	5	0,02
KBK05				16248	881	157	9	0,05	16416	928	158	9	0,06	24633	1181	238	11	0,05
IBM05				18343	790	177	8	0,04	16228	772	157	7	0,05	22910	1002	221	10	0,04
IBA05				17223	1873	166	18	0,11	15320	320	148	3	0,02	22910	1002	221	10	0,04
FSA05				18636	1804	180	17	0,10	17548	905	169	9	0,05	20810	842	201	8	0,04
ISA05				21542	2341	208	23	0,11	21026	1108	203	11	0,05	23590	1750	228	17	0,07
FBK06		6,60	207,35	42584	1071	205	5	0,03	36748	436	177	2	0,01	39123	869	189	4	0,02
IBM06				37034	2028	179	10	0,05	30422	219	147	1	0,01	36980	1243	178	6	0,03
IBA06				37830	495	182	2	0,01	31718	1048	153	5	0,03	36980	1243	178	6	0,03
FSA06				40378	396	195	2	0,01	36518	2174	176	10	0,06	39153	1717	189	8	0,04
ISA06				51517	990	248	5	0,02	44135	2605	213	13	0,06	50590	1578	244	8	0,03
FBK08				16	3,30	165,88	13174	743	79	4	0,06	12750	226	77	1	0,02	12807	476
KBK08	8329	46	50				0	0,01	8656	308	52	2	0,04					
IBA08	12800	1576	77				9	0,12	7609	573	46	3	0,08	12673	1923	76	12	0,15
FSA08	11352	768	68				5	0,07	11652	158	70	1	0,01	16845	1025	102	6	0,06
ISA08	13805	976	83				6	0,07	13808	688	83	4	0,05					
FBK09	6,60	331,75	25288				1651	76	5	0,07	21692	1160	65	3	0,05	22870	1366	69
IBA09			14812		699	45	2	0,05	10218	938	31	3	0,09	15557	1046	47	3	0,07
FSA09			25918		2025	78	6	0,08	21005	948	63	3	0,05	27827	1027	84	3	0,04
ISA09			32940		3566	99	11	0,11	27235	1492	82	4	0,05					

Resultados para las muestras iniciales – Piezas fabricadas mediante GTMS

En la tabla 4.2.21 se muestran los valores de presión de rotura para las diferentes muestras, ordenadas según la geometría de mayor a menor resistencia de presión. Cada color identifica una combinación de materiales distinto, mientras que el valor mostrado corresponde al valor de presión de rotura promedio para cada una de las referencias en las muestras iniciales (*Piezas fabricadas mediante GTMS*). Se presentan en la parte izquierda de la tabla los valores de las tres muestras que se encuentran en el límite de la flexión, las muestras M01, M04 y M07, mientras que al otro lado de la tabla se muestran el resto de combinaciones con presiones de rotura correspondientes a la rotura de la interfase vidrio – base.

Tabla 4.2.21. Presiones de rotura en MPa del vidrio o de la interfase vidrio – metal de las muestras según las dimensiones y materiales seleccionados

Rotura del vidrio			Rotura de la interfase vidrio - metal					
M01	M04	M07	M02	M03	M05	M06	M08	M09
ISA 228	IBM 131	KBK 52	ISA 319	ISA 297	ISA 208	ISA 248	ISA 83	ISA 99
IBM 227	IBA 116	FBK 50	IBM 307	IBM 278	FSA 180	FBK 205	FBK 79	FSA 78
IBA 216	KBK 115	IBA 48	IBA 287	IBA 277	IBM 177	FSA 195	IBA 77	FBK 76
FBK 170	FBK 110	FSA 38	KBK 257	FBK 243	IBA 166	IBA 182	FSA 68	IBA 45
KBK 167	ISA 94		FSA 246	KBK 221	FBK 159	IBM 179	KBK 50	
FSA 145	FSA 76		FBK 233	FSA 210	KBK 157			

ISA: AISI 316 – SO5 – Alloy52
 IBM: AISI 316 – BO2 – Molibdeno
 IBA: AISI 316 – BO2 – Alloy 52
 FBK: Acero de bajo carbono – BO2 – Kovar®
 KBK: Kovar® - BO2 – Kovar®
 FSA: Acero de bajo carbono – SO5 – Alloy 52

Para comparar los resultados de las diferentes geometrías y combinaciones de materiales, no solo se tiene en cuenta el diámetro o la altura, sino también una serie de parámetros recogidos en la tabla 4.2.22 para cada combinación de dimensiones: la relación diámetro / altura y el área de contacto de la interfase vidrio – base.

Tabla 4.2.22. Valores geométricos característicos de cada combinación de muestras según las dimensiones de diámetro y altura de vidrio

		Diámetro / Altura	Área de contacto B – V /mm²
Rotura Vidrio	M01	4,14	27,33
	M04	6,06	51,84
	M07	9,70	82,94
Rotura interfase Vidrio - Base	M02	1,82	62,20
	M03	0,91	124,41
	M05	3,03	103,67
	M06	1,52	207,35
	M08	4,85	165,88
	M09	2,42	331,75

En la tabla 4.2.22 se observa que aquellas muestras en que el límite de flexión del vidrio conlleva la rotura de la pieza, la relación diámetro / altura es superior al resto de casos.

Al comparar las muestras correspondientes a la altura de 1,65 mm de vidrio, cuanto menor es el diámetro de vidrio, mayor es la compresión realizada por la base metálica y mayores presiones de rotura resisten. Por tanto, muestras con diámetro 6 mm y altura de 1,65 mm (M01) resisten mayor presión respecto a las M04 y M07. Además, según la tabla 4.2.21, estas tres geometrías con altura de vidrio menor, presentan una presión de rotura mucho menor al resto de muestras debido a que no se alcanza la rotura de la unión.

En cuanto a la segunda parte de la tabla 4.2.21, correspondiente a las muestras M02, M03, M05, M06, M08 y M09, donde la unión se ha roto debido a que el vidrio se ha desplazado respecto de la base metálica, se observa como la muestra de materiales de acero inoxidable 316 con vidrio SO5 y pasadores de Alloy 52 es la muestra con mayor resistencia a la rotura de la interfase. Además, es la muestra M02, con diámetro 6 mm y altura 3,30 mm, la que resiste mayores presiones en todas las combinaciones de materiales. Esta muestra corresponde a la mayor compresión que genera la base metálica, ya que su espesor es mayor, siendo de aproximadamente 13 mm, la diferencia entre el diámetro externo (19 mm) y el diámetro del vidrio (6 mm).

Por otro lado, al comparar las muestras con mismo diámetro, siendo las alturas 3,30 mm o 6,60 mm, los valores de presión de rotura de la interfase son parecidos entre ellos. De esta forma, las muestras M02 y M03 tienen presiones de rotura de la interfase superiores a 200 MPa. En segundo lugar, son las muestras de diámetro 10 mm, es decir, M05 y M06 con presiones de rotura entre 150 MPa y 250 MPa. Por último, las muestras con un diámetro de 16 mm, siendo las que menor compresión sufren debido al fino espesor de la base, no superan los 100 MPa de presión de rotura.

En las figuras 4.2.48, 4.2.49 y 4.2.50 se muestran los datos de la tabla 4.2.21 correspondientes a las muestras que presentan rotura en la interfase vidrio - metal. Las presiones de rotura de la interfase se representan en función de la relación diámetro / altura, del diámetro y del área de contacto de la unión vidrio –base, presentados los valores correspondientes a cada muestra en la tabla 4.2.22.

De la figura 4.2.48 se observa que a mayor relación de diámetro / altura, menor es la presión de rotura y, por tanto, menos resiste la interfase de la unión. Se observa que no hay una relación directa con este parámetro, sino una influencia del diámetro que presentan, es decir, si la altura se mantiene, a medida que aumenta el diámetro, la presión de rotura de la interfase es más pequeña. Además, en aquellas muestras en que el diámetro del vidrio es el mismo, pero variando la altura, la presión de rotura es similar. Por todo ello, se concluye que la variación de diámetro influye en mayor medida, provocando una disminución de la presión de rotura de la interfase a medida que el diámetro del vidrio es mayor. Esta relación se observa en la figura 4.2.49, donde un mayor diámetro de vidrio implica que la base metálica genera una compresión menor y en consecuencia la presión de rotura disminuye.

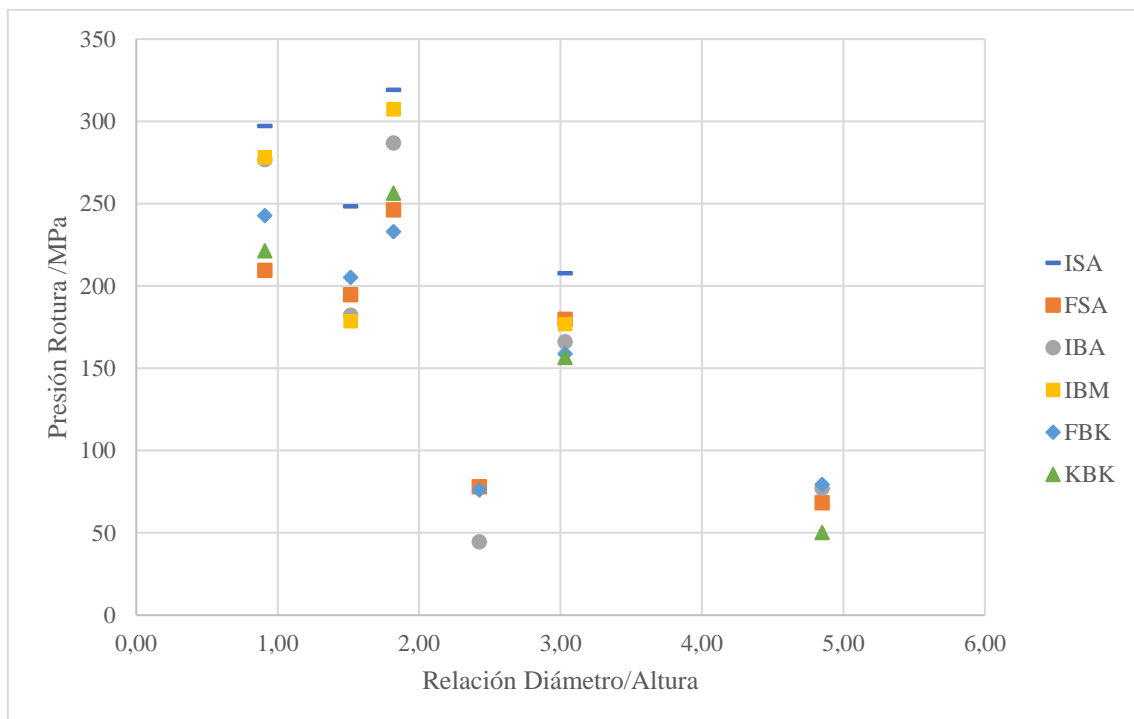


Figura 4.2.48. Presiones de rotura de las muestras de altura 3,30 mm y 6,60 mm en función de diámetro / altura

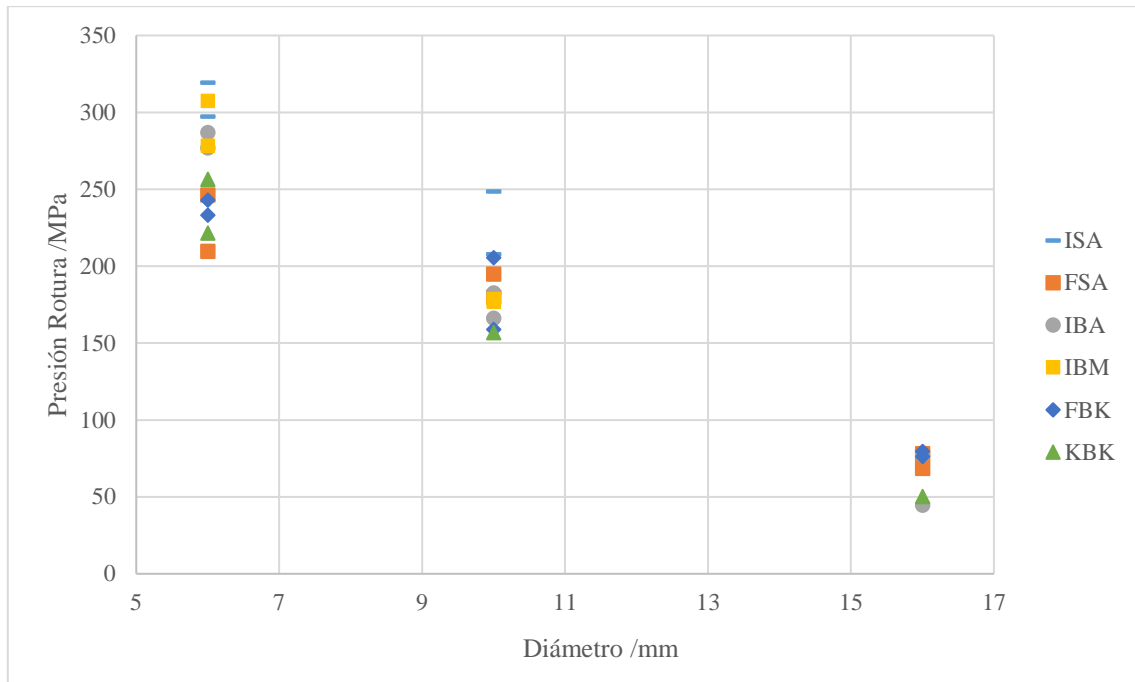


Figura 4.2.49. Presiones de rotura de las muestras de altura 3,30 mm y 6,60 mm en función del diámetro

En la figura 4.2.50 se observan los resultados al representar frente al área de contacto de la base - vidrio. En este gráfico, igual que en el caso anterior, se observa que, para una misma altura de vidrio pero distintos diámetros, la presión de rotura de la interfase disminuye a medida que aumenta el área de contacto de la interfase debido a este aumento de diámetro. En cambio, un aumento de la altura que provoca el aumento del área de contacto, conlleva una presión de rotura del área de la interfase similar para el mismo diámetro de vidrio.

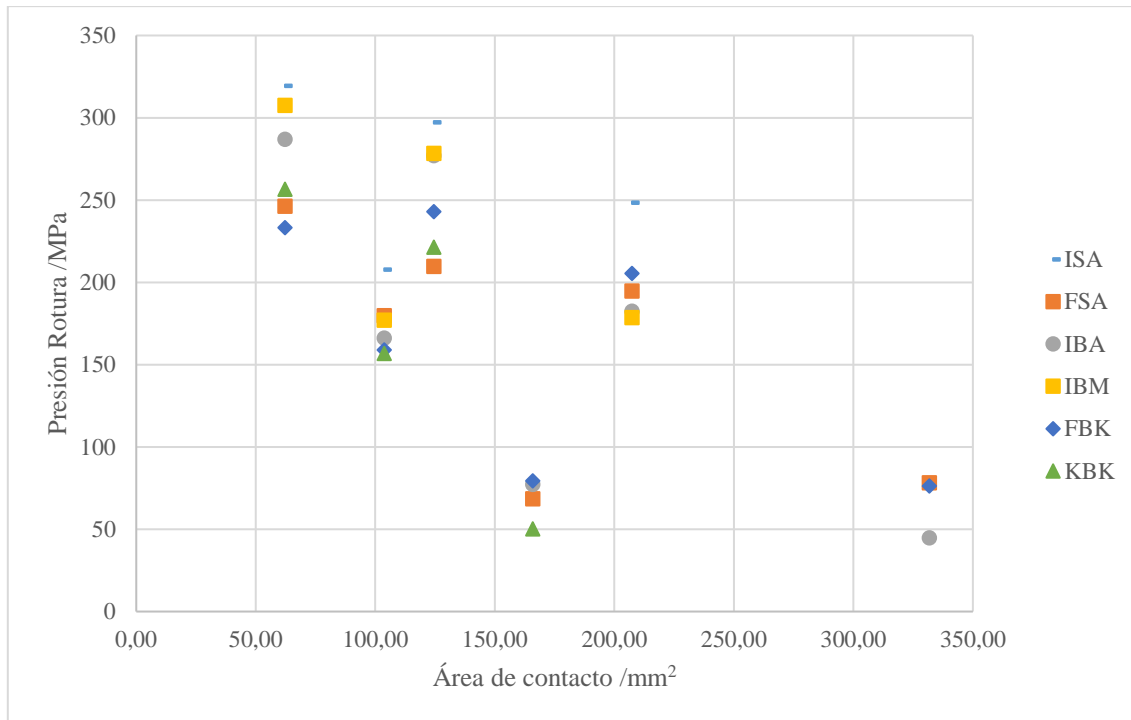


Figura 4.2.50. Presiones de rotura de las muestras de altura 3,30 mm y 6,60 mm en función del área de contacto

Con los datos obtenidos de las figuras 4.2.48, 4.2.49 y 4.2.50 se comprueba que no solo la combinación de materiales influye en las presiones de rotura de la unión, sino que el diámetro de vidrio también influye inversamente en la rotura de la unión, de manera que al aumentar el diámetro, la presión de rotura disminuye. Por otro lado, un aumento de altura no implica cambios significativos en la presión de rotura de la interfase. Debido a que la rotura se produce debido al deslizamiento del vidrio respecto a la base, rompiendo esta unión vidrio – metal, la altura no influye en dicho desplazamiento. Al observar que el diámetro del vidrio sí es un parámetro influyente en la presión de rotura de la unión se asume que esto es debido a la compresión generada por la base metálica, característica que no es la misma en todos los casos. La base metálica en todas las muestras estudiadas tiene un mismo diámetro externo, 19 mm, mientras que el diámetro interno equivale al diámetro del vidrio y, por tanto, es una de las dimensiones que cambia en las diferentes muestras. Con estos parámetros, la diferencia entre ambos diámetros corresponde al espesor de base metálica, responsable de aplicar el esfuerzo compresivo sobre el vidrio, garantizando una mejor unión. Además, la compresión aplicada es mayor cuanto mayor es la diferencia entre los CTE de la base y el vidrio. Con estas características y concluyendo con los resultados obtenidos, cuanto menor es el diámetro de vidrio, mayor es la cantidad de base metálica que aplica compresión sobre el vidrio y por tanto más estable el enlace vidrio – metal al presentarse mayor espesor de material de CTE mayor. Por tanto, el diámetro del vidrio, o más bien, el espesor de base metálica que hace compresión sobre el vidrio, sí influye en la presión de rotura de la unión vidrio – metal, siendo las muestras de 6 mm aquellas que aguantan mejor (M02 y M03), mientras que a medida que el diámetro aumenta la presión

disminuye. En las muestras M08 y M09, con diámetro de vidrio de 16 mm y, por tanto, un espesor de 3 mm de base metálica, la compresión que se aplica es menor debido a esta reducción de cantidad de metal y por ello la unión es más débil.

Por tanto, siempre que sea posible y en caso de opción, se incrementará el espesor de base metálica que realiza compresión sobre el vidrio para mejorar la presión de rotura que soporta la unión.

Comparación de muestras con y sin pasador

En la tabla 4.2.23 se presentan los valores de las presiones de rotura en las muestras iniciales, así como las muestras formadas únicamente por base metálica y vidrio, es decir, sin pasador. Con estos datos, se pretende determinar la influencia de la unión del pasador con el vidrio en las presiones de rotura. En el caso de las muestras IBM e IBA, la muestra sin pasador es la misma para ambos casos, IB, base de acero inoxidable 316 y vidrio BO2.

Tal y como se ha expuesto al principio de este apartado, no ha sido posible fabricar piezas M07 (diámetro 16 mm y altura de vidrio 1,65 mm) sin pasador, ya que no hay suficiente metal base para hacer compresión y por tanto las piezas presentan agujeros. Además, tampoco ha sido posible fabricar muestras KBK06 (correspondientes a diámetro 10 mm y altura 6,60 mm), ni ISA, IBM o KBK en geometrías 08 ni 09, que corresponden a aquellas piezas con diámetro 16 mm y altura de vidrio 3,30 mm y 6,60 mm. Dado que no se ha podido fabricar ninguna de estas muestras, no se presentan los datos de presiones de rotura tampoco para las muestras con pasador.

Los valores de la tabla 4.2.23 se separan en dos grupos: por un lado, se presentan los valores de las muestras M01 y M04, que corresponden a las muestras en que la rotura se encuentra en el límite entre flexión del vidrio y rotura de la unión; mientras que, por otro lado, se agrupan las muestras que presentan rotura de la interfase vidrio base, es decir, las muestras con altura 3,30 mm y 6,60 mm.

Se observa que las muestras M01 y M04 presentan una mejora respecto a aquellas muestras que no tienen pasador. Al no tener pasador, únicamente se forma una unión vidrio – base metálica que resiste en mayor medida la flexión del vidrio incrementando esa presión de rotura. En el caso de la muestra M04, donde el diámetro de vidrio es mayor, la diferencia de presión de rotura con y sin pasador es más notable.

En cambio, en la segunda parte de la tabla se presentan las muestras correspondientes a altura de vidrio de 3,30 mm y 6,60 mm. En primer lugar, la muestra M05 presenta también una mejora en la presión de rotura de la interfase si no existe pasador en la pieza. Esta muestra tiene una relación diámetro / altura de vidrio superior a 3, como es el caso de las muestras M01 y M04. Este mismo hecho se presenta en las muestras M08, donde esta relación es igual a 4,85, y en muestras de acero de bajo carbono con vidrio SO5 mejora cuando no hay pasador. El siguiente aspecto a destacar se encuentra en las muestras M02, donde en el caso de las muestras con base acero de bajo carbono, indistintamente del tipo de vidrio, la muestra sin pasador resiste menor presión

de rotura. Por último, el resto de geometrías y combinaciones de materiales presentan valores de presión de rotura cuando no hay pasador que se encuentran dentro del error experimental de los datos, y por tanto se considera que no hay variación

Por tanto, con los datos obtenidos, se puede considerar que la unión que influye en la presión de rotura es la correspondiente a la rotura de la interfase vidrio – base y, por tanto, en las simulaciones se puede considerar únicamente esta unión como responsable de la rotura de las muestras.

Tabla 4.2.23. Comparación de presiones de rotura en las muestras con y sin pasador para los distintos materiales y dimensiones

FBK – FB (acero de bajo carbono – vidrio BO2)				KBK – KB (Kovar® - vidrio BO2)			ISA – IS (AISI 316 – vidrio SO5)		
	Presión rotura CON pasador /MPa	Presión rotura SIN pasador /MPa	% Error	Presión rotura CON pasador /MPa	Presión rotura SIN pasador /MPa	% Error	Presión rotura CON pasador /MPa	Presión rotura SIN pasador /MPa	% Error
M01	170	201	18%	167	173	4%	228	299	31%
M04	110	123	12%	115	140	22%	94	198	111%
M02	233	183	-22%	257	249	-3%	319	286	-10%
M03	243	221	-9%	221	199	-10%	297	303	2%
M05	159	193	21%	157	238	52%	208	228	10%
M06	205	189	-8%				248	244	-2%
M08	79	77	-3%						
M09	76	69	-10%						

FSA – FS (acero de bajo carbono – vidrio SO5)				IBM – IB (AISI 316 – vidrio BO2)			IBA – IB (AISI 316 – vidrio BO2)		
	Presión rotura CON pasador /MPa	Presión rotura SIN pasador /MPa	% Error	Presión rotura CON pasador /MPa	Presión rotura SIN pasador /MPa	% Error	Presión rotura CON pasador /MPa	Presión rotura SIN pasador /MPa	% Error
M01	145	151	3%	227	264	17%	216	264	23%
M04	76	115	51%	131	174	33%	116	174	50%
M02	246	193	-22%	307	310	1%	287	310	8%
M03	210	219	5%	278	285	2%	277	285	3%
M05	180	201	12%	177	221	25%	166	221	33%
M06	195	189	-3%	179	178	0%	182	178	-2%
M08	68	102	48%				77	76	-1%
M09	78	84	7%				45	47	5%

En las figuras 4.2.51, 4.2.52, 4.2.53, 4.2.54 y 4.2.55 se muestran los datos de la tabla anterior correspondiente a las muestras con y sin pasador, juntamente con la barra de error asociada a los datos experimentales. Mediante este error se comprueba que las presiones de rotura en las muestras sin pasador se encuentran dentro del error de los datos y, por tanto, la influencia de la unión vidrio – pasador es mínima. En los gráficos se representan los datos de presión de rotura frente a la relación diámetro / altura para aquellas muestras con rotura de la unión vidrio – base, es decir, muestras de 3,30 mm y 6,60 mm. Además, en el gráfico correspondiente a los datos de base de acero inoxidable con vidrio BO2, se presentan tanto las muestras iniciales IBM como IBA.

A partir de los gráficos siguientes se observa que todas las muestras, independientemente de la combinación de materiales, cuando la relación diámetro / altura es mayor a 3, la presión de rotura en muestras sin pasador es mejor o similar que cuando la pieza presenta pasador. En cambio, para relaciones inferiores a 3 la presión de rotura en las muestras sin pasador se mantiene dentro de la barra de error experimental de los datos o inferior a ella.

Según los resultados observados al comparar las muestras con y sin pasador, debido a la poca diferencia que presentan las presiones de rotura de la unión en los dos casos, se considera que la unión vidrio – base metálica es la correspondiente a la rotura de las muestras en el caso de aplicar una presión sobre ellas.

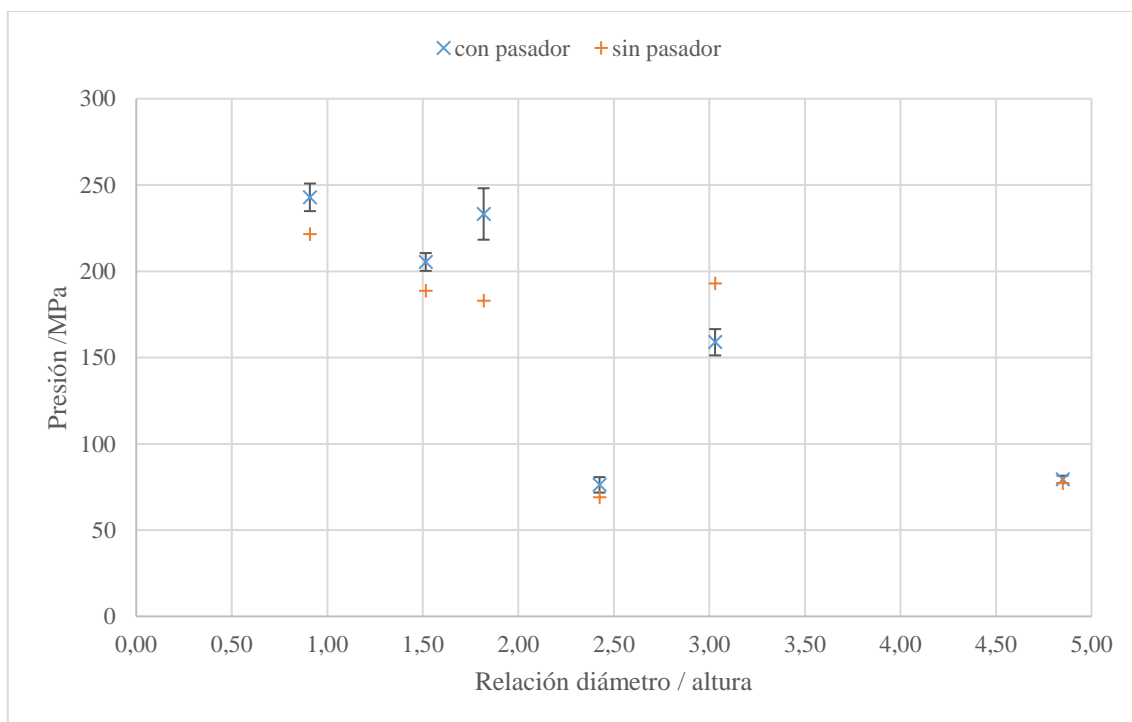


Figura 4.2.51. Presión de rotura en muestras con y sin pasador para la referencia FBK – FB (acero de bajo carbono – vidrio BO2 – Kovar®)

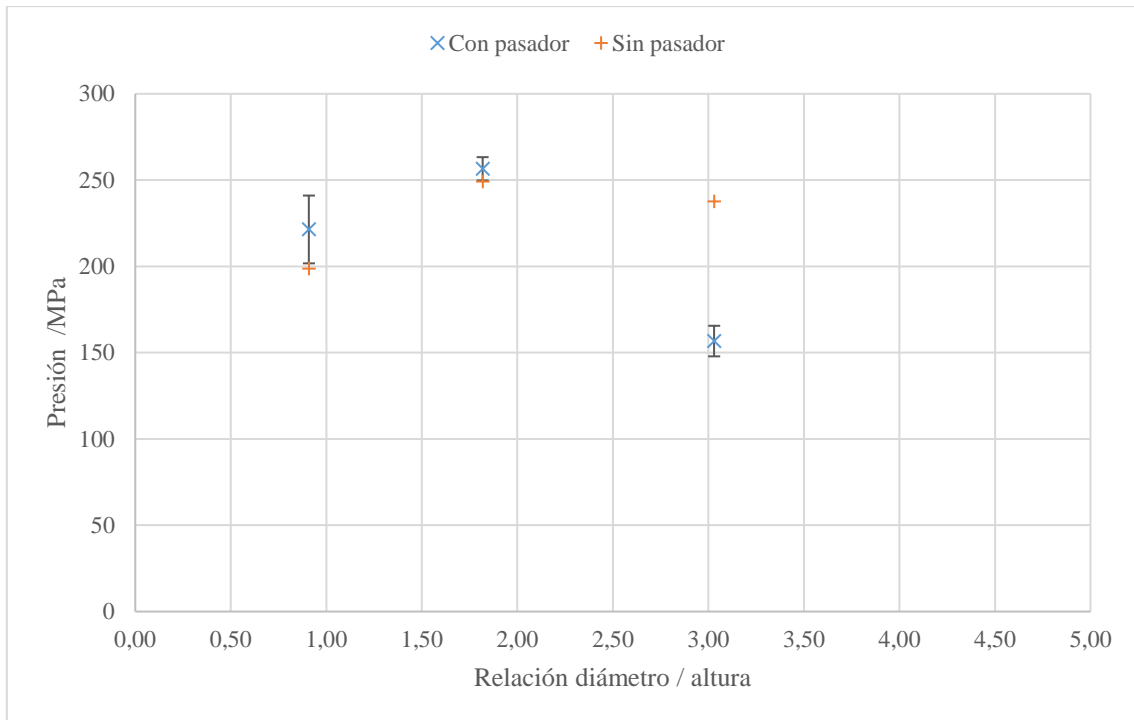


Figura 4.2.52. Presión de rotura en muestras con y sin pasador para la referencia KBK – KB (Kovar® - vidrio BO2 – Kovar®)

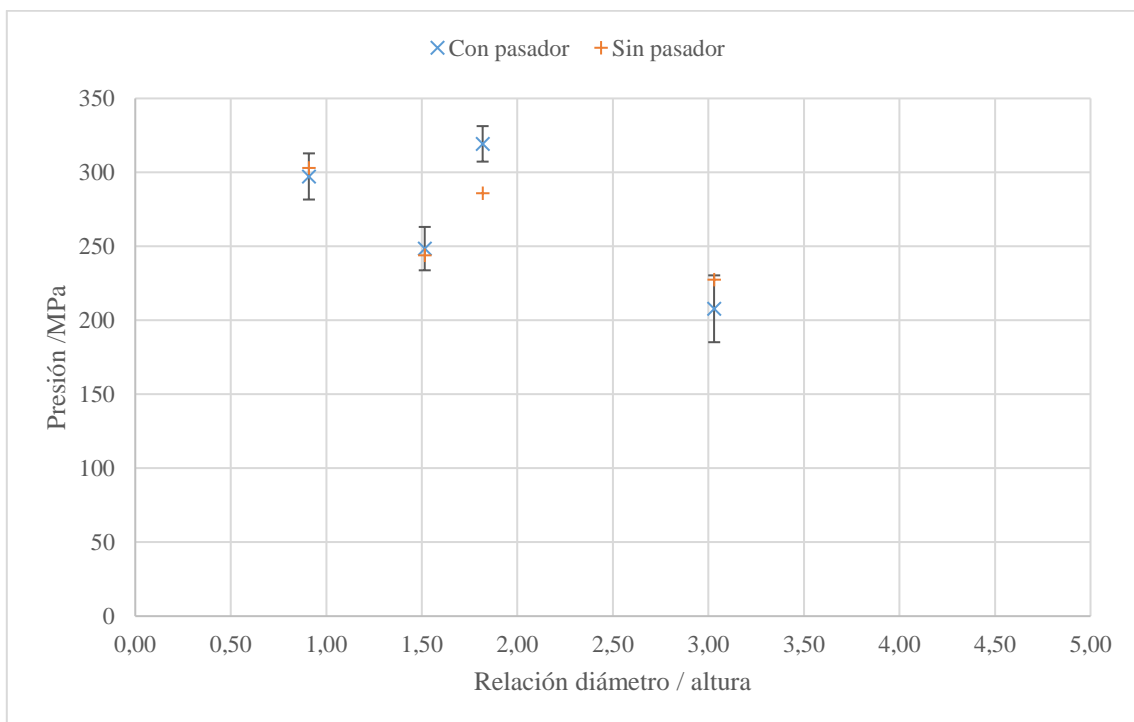


Figura 4.2.53. Presión de rotura en muestras con y sin pasador para la referencia ISA – IS (acero inoxidable 316 – vidrio SO5 – Alloy 52)

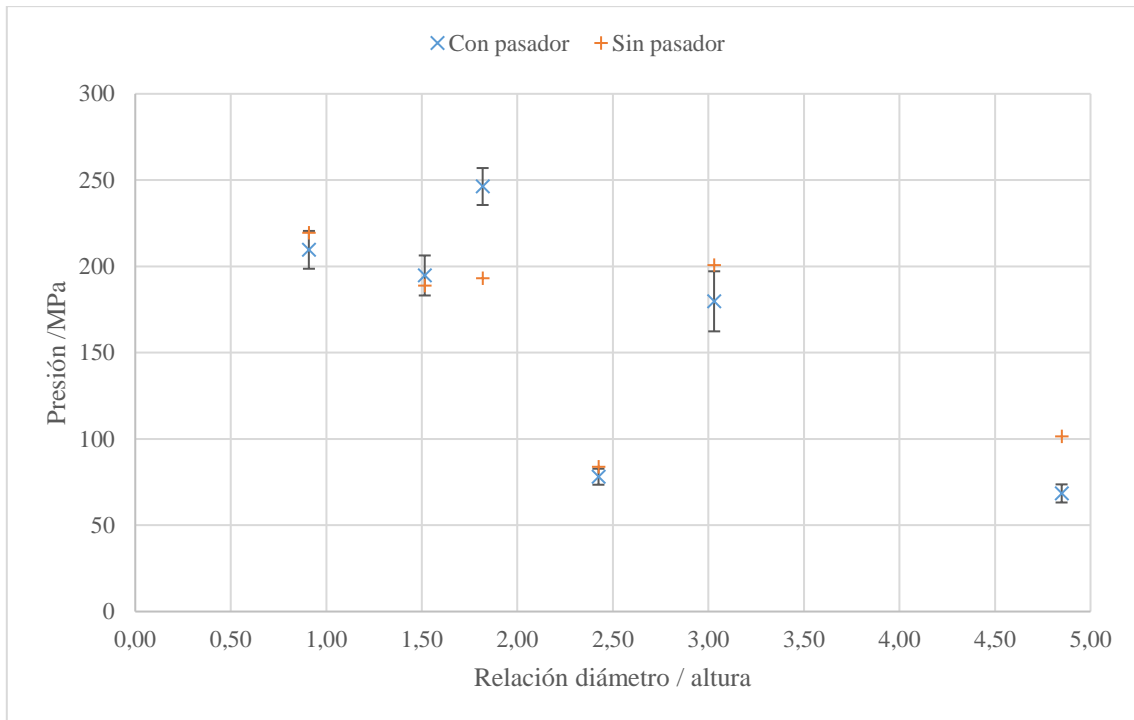


Figura 4.2.54. Presión de rotura en muestras con y sin pasador para la referencia FSA – FS (acero de bajo carbono – vidrio SO5 – Alloy 52)

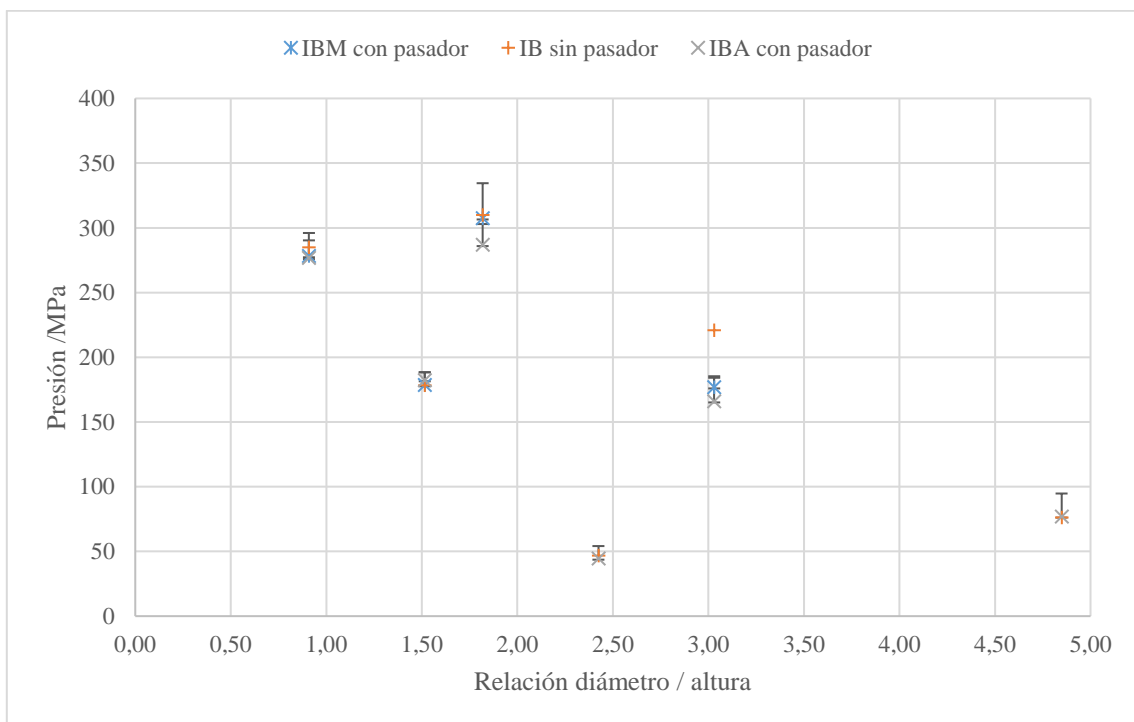


Figura 4.2.55. Presión de rotura en muestras con y sin pasador para la referencia IBA - IBM – IB (acero inoxidable 316 – vidrio BO2 – Alloy 52)

Comparación antes y después del tratamiento térmico

Después de realizar los ensayos de ciclos térmicos sobre el conjunto de muestras, se comprueba si este ensayo influye positiva o negativamente en la unión vidrio – metal.

En la Tabla 4.2.24 se presentan los valores de presiones de rotura de las muestras iniciales, los valores de presión de rotura para muestras después de realizar un ensayo de temperatura y el porcentaje de variación que presentan cada uno de esos datos en las diferentes geometrías y materiales. La tabla se separa en primer lugar para aquellas tres muestras correspondientes a una altura de vidrio de 1,65 mm, estando en el límite de rotura del vidrio por flexión; mientras que en la segunda parte de la tabla se presentan las muestras correspondientes a rotura de la unión vidrio – metal.

Tabla 4.2.24. Presiones de rotura de las muestras antes y después del ensayo de ciclo térmico

	Rotura vidrio			Rotura unión vidrio - metal					
	M01	M04	M07	M02	M03	M05	M06	M08	M09
	FBK	FBK	FBK	FBK	FBK	FBK	FBK	FBK	FBK
P rotura /MPa	170	110	50	233	243	159	205	79	76
P rotura con TT /MPa	224	119	43	235	221	161	177	77	65
Variación %	24,0%	7,2%	-16,3%	0,7%	-9,8%	1,6%	-15,9%	-3,3%	-16,6%
	KBK	KBK	KBK	KBK	KBK	KBK	KBK	KBK	KBK
P rotura /MPa	167	115	52	257	221	157		50	
P rotura con TT /MPa	156	122	31	214	129	158		52	
Variación %	-7,4%	5,7%	-65,1%	-19,9%	-71,0%	1,0%		3,8%	
	ISA	ISA	ISA	ISA	ISA	ISA	ISA	ISA	ISA
P rotura /MPa	228	94		319	297	208	248		
P rotura con TT /MPa	264	153		311	293	203	213		
Variación %	13,8%	38,5%		-2,6%	-1,6%	-2,5%	-16,7%		
	FSA	FSA	FSA	FSA	FSA	FSA	FSA	FSA	FSA
P rotura /MPa	145	76	38	246	210	180	195	68	78
P rotura con TT /MPa	201	92	47	200	217	169	176	70	63
Variación %	27,7%	17,5%	18,2%	-23,2%	3,4%	-6,2%	-10,6%	2,6%	-23,4%
	IBM	IBM	IBM	IBM	IBM	IBM	IBM	IBM	IBM
P rotura /MPa	227	131		307	278	177	179		
P rotura con TT /MPa	261	106		247	252	157	147		
Variación %	13,3%	-24,3%		-24,5%	-10,3%	-13,0%	-21,7%		
	IBA	IBA	IBA	IBA	IBA	IBA	IBA	IBA	IBA
P rotura /MPa	216	116	48	287	277	166	182	77	45
P rotura con TT /MPa	267	120	36	269	252	148	153	46	31
Variación %	19,2%	3,2%	-34,4%	-6,7%	-10,1%	-12,4%	-19,3%	-68,2%	-45,0%

En primer lugar, se observa que las únicas muestras que presentan una mejora destacable en la presión de rotura después de realizar el ensayo térmico son aquellas correspondientes a la rotura del vidrio en el límite de la flexión. Los resultados en estas tres muestras (M01, M04 y M07) se clasifican según los materiales utilizados. En el caso de muestras con vidrio SO5, el comportamiento en los tres casos mejora después de realizar el ciclo térmico. Por otro lado, las piezas de Kovar®, que presentan una unión acorde en todas las interfases, el ciclo térmico empeora la presión de rotura del vidrio. Por último, las muestras que presentan compresión entre la base y el vidrio, mejoran la presión de rotura del vidrio después del ensayo térmico en las muestras de diámetro 6 mm y altura 1,65 mm, pero empeoran en el resto de casos.

Por otro lado, en los resultados correspondientes a las muestras con presiones de rotura de la interfase, es decir, muestras con altura de vidrio 3,30 mm y 6,60 mm, en ninguno de los casos se presenta una mejora considerable de la presión de rotura. Sí es verdad que la tendencia que siguen las muestras presenta el mismo patrón que para muestras de altura 1,65 mm: combinaciones de materiales con vidrio SO5 siguen un mismo comportamiento, por otro lado, las muestras de acero inoxidable con vidrio BO2 presentan entre ellas un perfil similar.

Cuando la unión presentada es acorde, es decir, en muestras de KBK (Kovar® - vidrio BO2 – Kovar®), a medida que el diámetro del vidrio es mayor mejor es el resultado después de realizar el ciclo térmico. Esto se debe a que, al no crear una compresión sobre el vidrio, cuanto mayor es el diámetro, más cantidad de vidrio hay en el plano horizontal, aliviando las tensiones presentes en el vidrio.

En cambio, las muestras de acero inoxidable con vidrio BO2 (IBM e IBA) son las que presentan mayor diferencia de CTE entre la base y el vidrio, generando una mayor compresión. En estas muestras, a medida que aumenta el diámetro, existe menor cantidad de metal base que comprime el vidrio, generando más tensiones al exponer esta unión a cambios bruscos de temperatura. Por todo ello, estas dos combinaciones de materiales a medida que se aumenta el diámetro del vidrio la presión de rotura de la interfase empeora después del ciclo térmico.

Por tanto, cuando se presente una unión acorde, cuanto mayor sea el diámetro de vidrio y menor espesor de base, mejor resisten los ciclos térmicos. En cambio, en el caso de uniones a compresión ocurre lo contrario, es decir, interesa un diámetro pequeño de vidrio con elevados espesores de base metálica que haga compresión.

Pese a que las muestras de acero inoxidable presentan una disminución de su presión de rotura en la mayoría de las geometrías después del ensayo de temperatura, este valor sigue siendo mayor que en el resto de los materiales. Esta mayor presión de rotura se diferencia en las muestras ISA, ya que es prácticamente la mejor combinación de materiales en las diferentes geometrías y junto a FSA, la combinación que mejores resultados ofrece después del ensayo de temperatura.

En las figuras 4.2.56, 4.2.57, 4.2.58, 4.2.59, 4.2.60 y 4.2.61 se representan las presiones de rotura de las muestras iniciales con su error experimental asociado, así como los valores de presión después del ensayo de temperatura, todo ello en función de la relación diámetro / altura. Los gráficos muestran los datos para todas las combinaciones de materiales y para aquellas muestras que la rotura es debido a la unión vidrio – metal, es decir, muestras con altura de vidrio 3,30 mm y 6,60 mm.

Tomando como referencia la relación de diámetro / altura igual a 3, como en el apartado anterior, tanto la muestra FBK como la muestra KBK, según las figuras 4.2.56 y 4.2.57, presentan una variación de la presión de rotura después del ensayo térmico dentro del error experimental de los datos si esta relación es superior a 3. Por otro lado, para relaciones de diámetro / alturas inferiores a 3 se presenta una disminución de la presión de rotura una vez realizado el ensayo de ciclo térmico. Estas dos combinaciones de materiales presentan unión acorde ya sea solo en el pasador vidrio (FBK) como en ambas interfases (KBK), y en este caso los resultados después del ciclo térmico son peores.

Las figuras 4.2.58 y 4.2.59 correspondientes a las muestras con vidrio SO5, presentan comportamientos similares. Cuando la relación diámetro / altura es mayor a 3 y menor a 1, la presión de rotura se encuentra dentro del error de los datos iniciales, por tanto, el ciclo térmico no afecta a la rotura. En cambio, cuando esta relación se encuentra dentro de esos valores de relación de diámetro / altura, la presión de rotura de la unión empeora, afectando el ciclo térmico a esa unión.

Por último, las figuras 4.2.60 y 4.2.61 presentan las muestras IBA e IBM, donde el comportamiento después del ensayo de temperatura es peor en todas las geometrías en que existe la rotura de la pieza por la unión vidrio – base. Por ello, las muestras con vidrio BO2, siendo un vidrio con menor CTE respecto al resto de componentes de la muestra, los ensayos de temperatura generan mayores tensiones que producen que posteriormente la muestra se rompa con mayor facilidad.

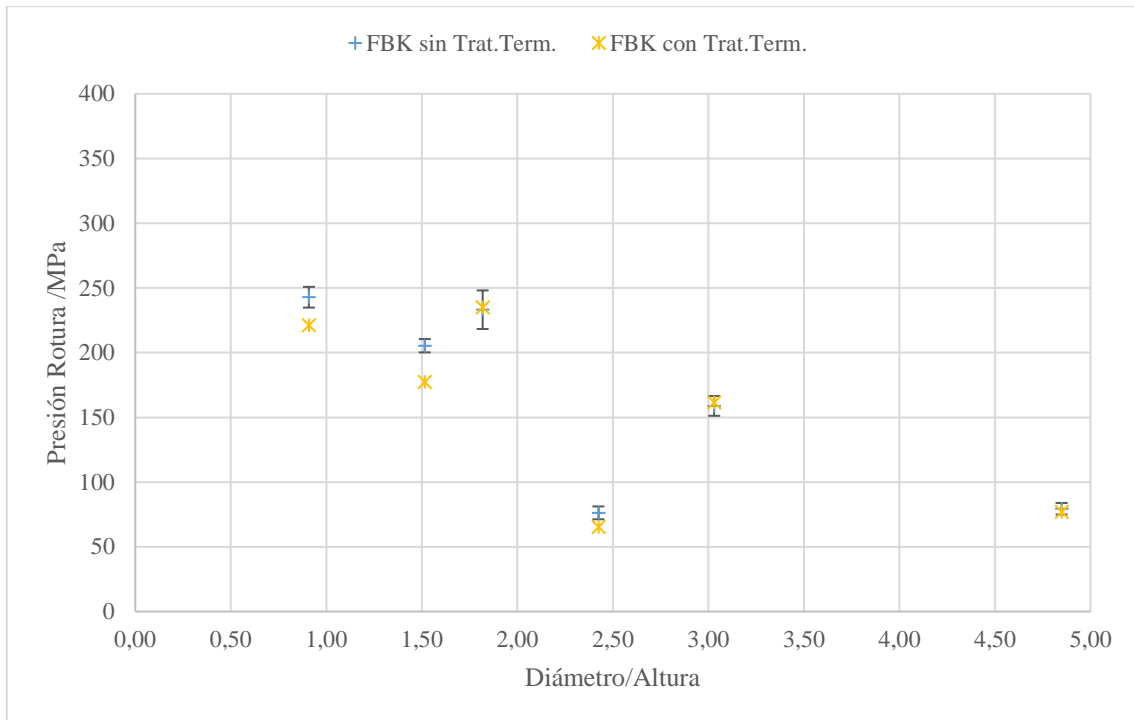


Figura 4.2.56. Comparación de presiones de rotura antes y después del ciclo térmico respecto a la relación diámetro / altura para las muestras FBK (acero de bajo carbono – vidrio BO2 – Kovar®)

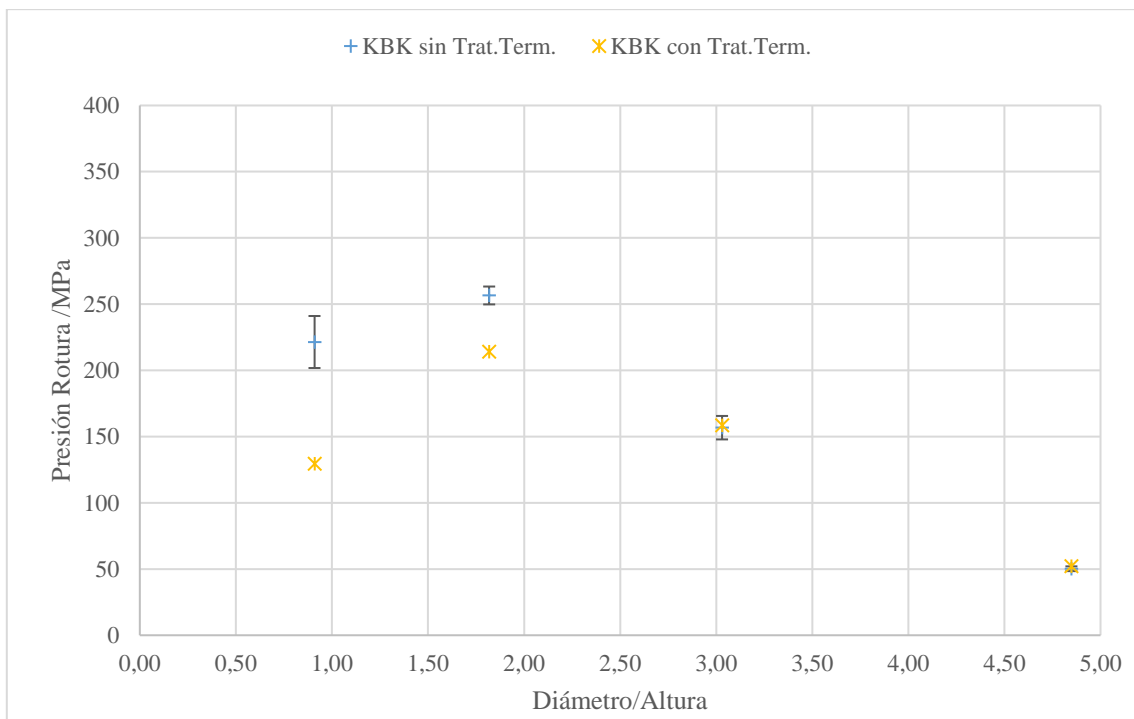


Figura 4.2.57. Comparación de presiones de rotura antes y después del ciclo térmico respecto a la relación diámetro / altura para las muestras KBK (Kovar® - vidrio BO2 – Kovar®)

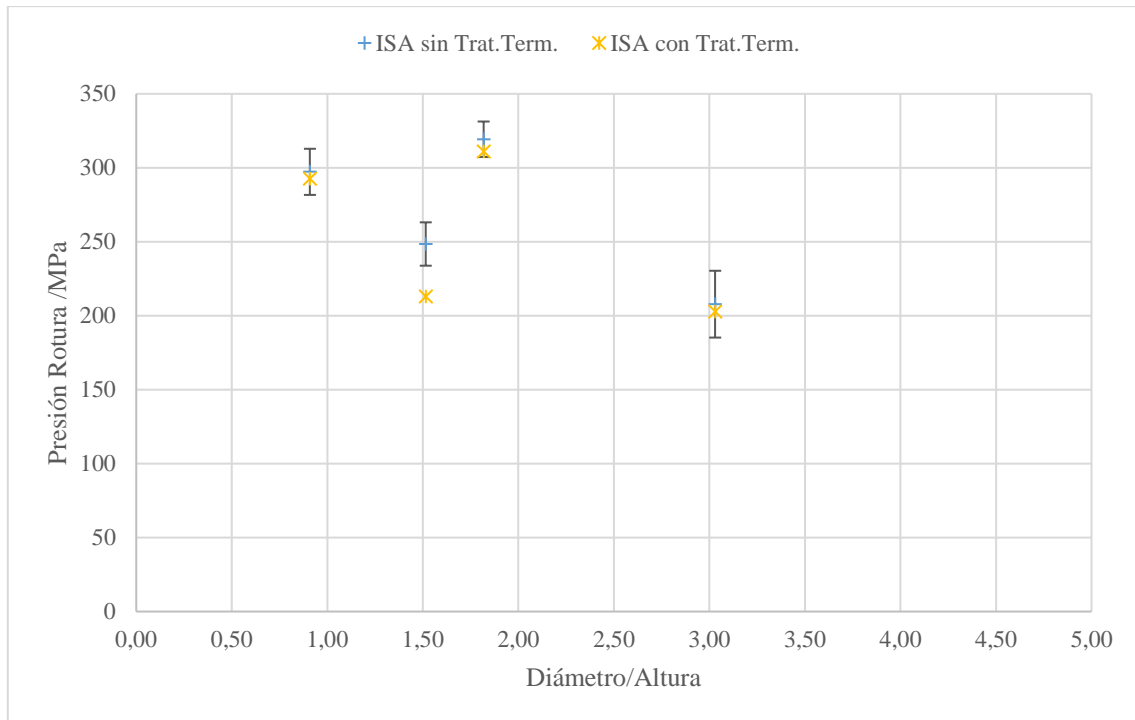


Figura 4.2.58. Comparación de presiones de rotura antes y después del ciclo térmico respecto la relación diámetro / altura para las muestras ISA (acero inoxidable 316 – vidrio SO5 – Alloy 52)

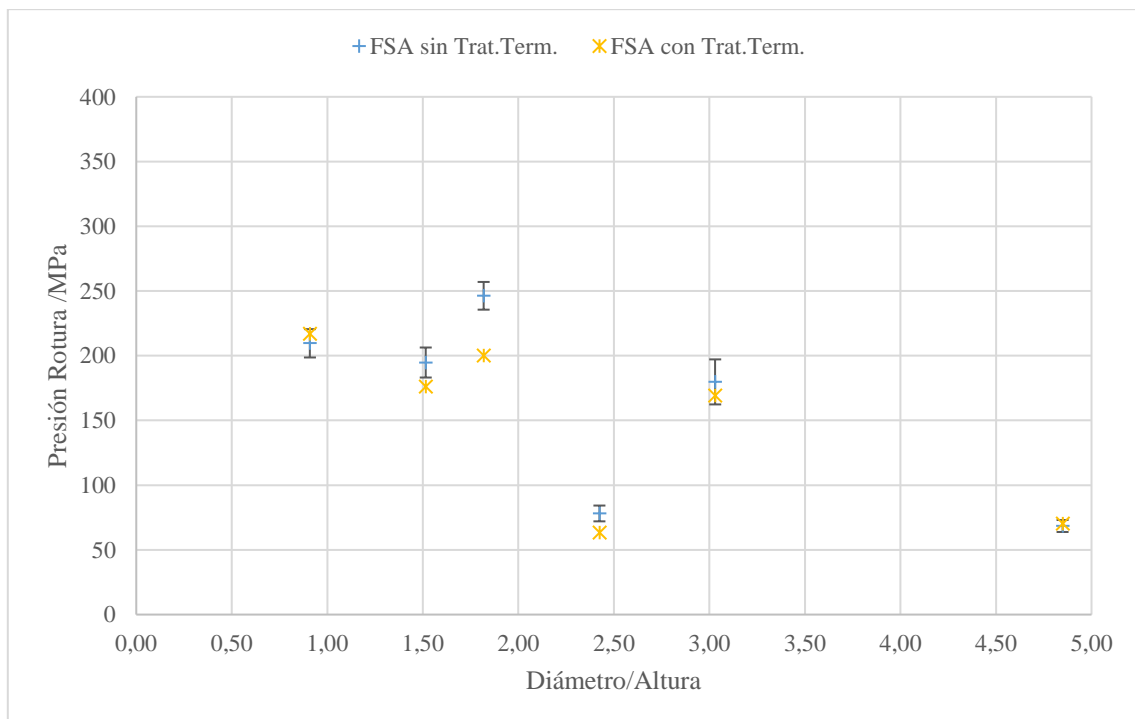


Figura 4.2.59. Comparación de presiones de rotura antes y después del ciclo térmico respecto la relación diámetro / altura para las muestras FSA (acero de bajo carbono – vidrio SO5 – Alloy 52)

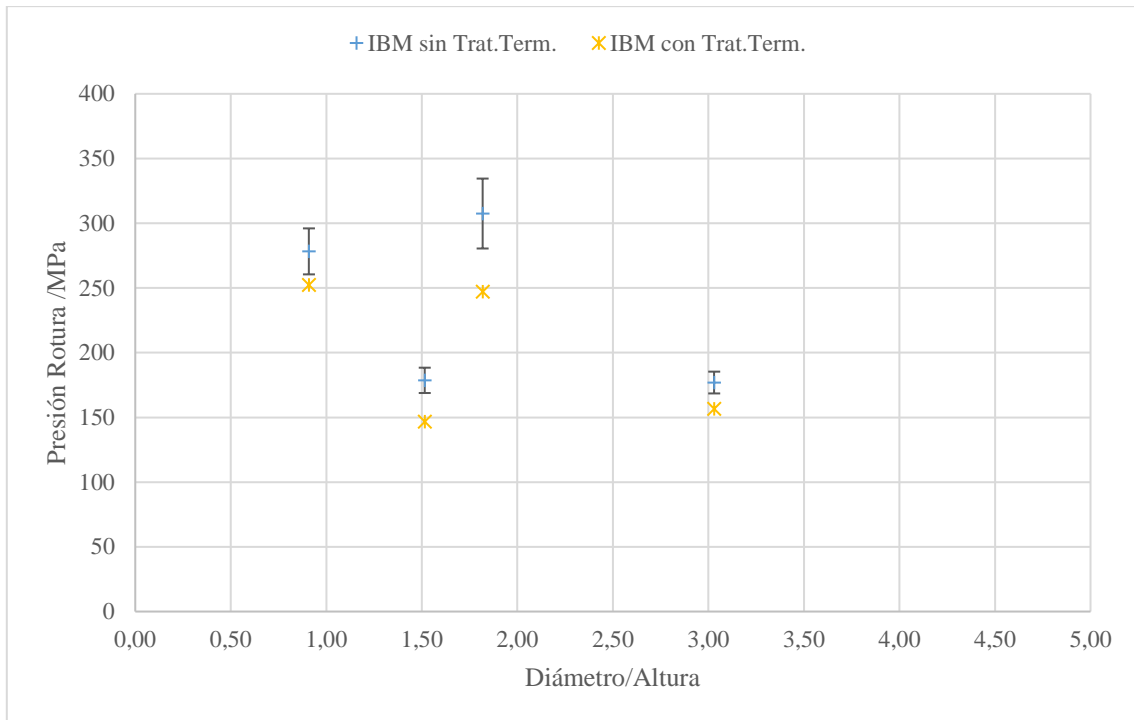


Figura 4.2.60. Comparación de presiones de rotura antes y después del ciclo térmico respecto la relación diámetro / altura para las muestras IBM (acero inoxidable 316 – vidrio BO2 – Molibdeno)

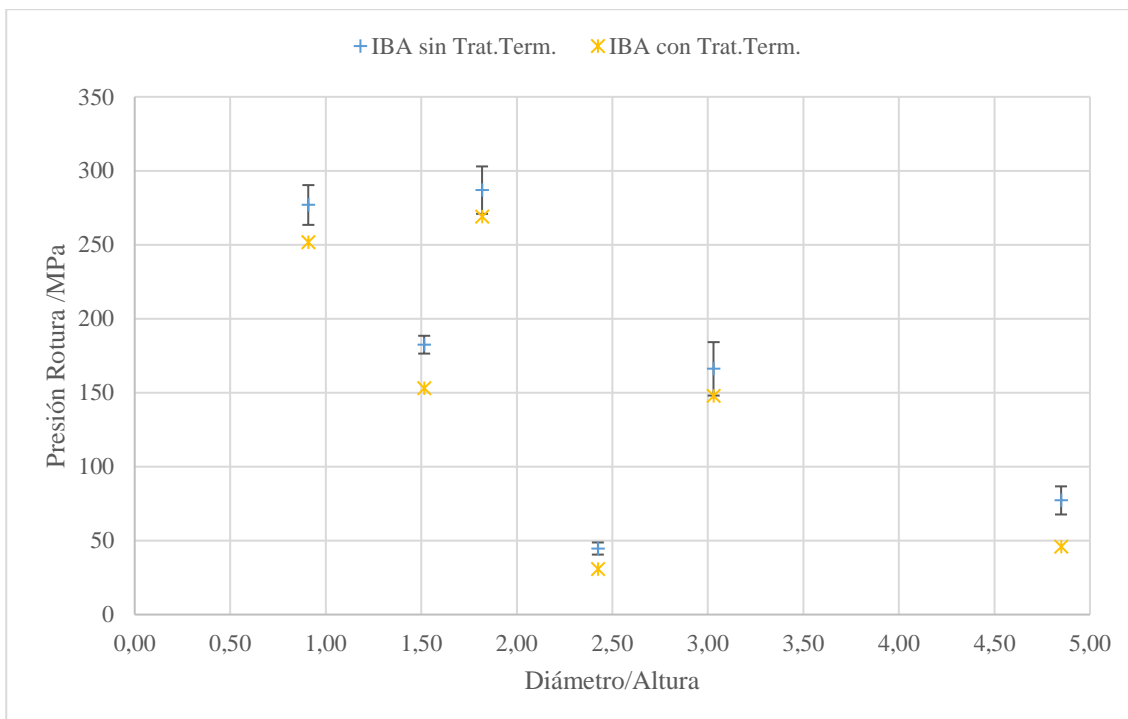


Figura 4.2.61. Comparación de presiones de rotura antes y después del ciclo térmico respecto la relación diámetro / altura para las muestras IBA (acero inoxidable 316 – vidrio BO2 – Alloy 52)

4.2.5. Simulaciones

En el apartado 3.5 se detalló el método utilizado para la simulación de las muestras estudiadas en esta tesis mediante los datos extraídos en los ensayos de presión. En este apartado se determinan las constantes de rigidez de la unión vidrio metal para realizar las simulaciones sobre diferentes muestras, así como el cálculo de la presión máxima que resiste la unión según la simulación.

Los datos utilizados para las simulaciones corresponden a los datos experimentales obtenidos en los ensayos de presión del apartado anterior, 4.2.4. Se tomaron como estudio únicamente las muestras de diámetros 6 mm y 10 mm, ya que en todos los materiales no se ha podido realizar el estudio para las muestras de 16 mm. Con todo ello, el estudio se realizó para las seis primeras geometrías y todas las combinaciones de materiales.

El punto de partida para realizar las simulaciones son los datos de la tabla 3.5.1, correspondientes a las propiedades de los metales que componen la base de las muestras. Según las conclusiones extraídas de los ensayos de presión, dado que la unión influyente es la base – vidrio, las simulaciones se realizaron sin la presencia de pasador, es decir, calculando únicamente la unión del vidrio con la base metálica.

En la tabla 4.2.25 se muestran los datos promedio de los ensayos de presión realizados. En cada muestra se realizaron cinco ensayos, como se ha explicado anteriormente, obteniendo un error experimental en los datos. Eliminando los datos con errores elevados, se presenta el valor promedio para cada muestra. En la tabla se presentan los valores de fuerza máxima, presentados en las tablas del apartado 7.5. ANEXO E – DATOS ENSAYOS DE FUERZA DE ROTURA, así como el desplazamiento y el esfuerzo cortante máximo. Para cada uno de los tres valores, se muestra a su vez el error que incluyen los datos experimentales.

De los datos presentados en la tabla 4.2.25, se extraen varios aspectos. En primer lugar, al comparar los distintos valores de fuerza máxima, se observa que cada grupo de materiales con la misma altura de vidrio presenta fuerzas de orden de magnitud similares, es decir, 01 y 04, 02 y 05, 03 y 06. Todos los datos experimentales de fuerza presentan errores menores al 10%, exceptuando cinco casos, donde aun siendo mayor, se mantienen por debajo del 15%. Por otro lado, en el caso del desplazamiento máximo de las muestras se observa un comportamiento similar a la fuerza máxima, es decir, para una misma altura de vidrio el desplazamiento de las muestras es similar. Los datos recogidos de desplazamiento sí presentan una mayor dispersión del error, principalmente porque se trata de valores menores y una pequeña variación comporta un mayor error. Por tanto, se observa como la altura es el parámetro influyente tanto en la fuerza como en el desplazamiento máximo que soportan las piezas.

Por último, el esfuerzo cortante máximo presentado en todas las muestras es bastante parecido para cada combinación de dimensiones determinada, siendo las muestras con menor altura las que su valor es menor. Se observa cómo tanto el diámetro como la altura influyen. A mayor altura, mayor es el esfuerzo cortante para un mismo diámetro; mientras que un aumento del diámetro comporta una disminución del esfuerzo cortante. Por otro lado, las muestras de altura menor y sobre todo en las muestras de diámetro 10 mm donde hay menor

cantidad de metal que haga compresión, presentan esfuerzos inferiores que el resto de muestras, como ya se ha comentado en los ensayos de presión, debido a la rotura por flexión. Cuanto menor es la altura, más similares son los esfuerzos entre muestras de distinto diámetro, es decir, entre M01 y M04, debido en este caso al hecho anterior, en estas muestra el vidrio puede presentar la rotura por flexión. Por otro lado, las muestras M03 y M06 con una misma altura, 6,60 mm, presentan entre ellas mayores diferencias, siendo las muestras con relación diámetro / altura menor. Por tanto, cuanto menor es la relación de este cociente, mayor diferencia presentan las muestras con misma altura, pero diferente diámetro de vidrio.

Tabla 4.2.25. Datos experimentales de los ensayos de presión para muestras de diámetro 6 mm y 10 mm

Ref.	ID /mm	h /mm	Fuerza máxima /N	% error	Desplazamiento máximo /mm	% error	Esfuerzo cortante máximo /MPa	% error
FBK01	6	2	4658	8,3%	0,25	9,1%	170	8,3%
KBK01			4567	6,8%	0,25	26,5%	167	6,8%
IBM01			6198	10,1%	0,24	7,9%	227	10,1%
IBA01			5894	8,0%	0,19	34,5%	216	8,0%
FSA01			3975	15,0%	0,24	24,0%	145	15,6%
ISA01			6231	5,4%	0,20	5,4%	228	5,4%
FBK02	6	4	14506	6,1%	0,42	17,6%	233	6,1%
KBK02			15958	1,7%	0,77	43,1%	257	1,7%
IBM02			19128	2,2%	0,35	10,9%	307	2,2%
IBA02			17848	5,6%	0,46	33,3%	287	5,6%
FSA02			15320	2,6%	0,36	3,8%	246	2,6%
ISA02			19860	1,5%	0,49	31,1%	319	1,5%
FBK03	6	8	30212	3,3%	0,54	3,6%	243	3,3%
KBK03			27543	8,9%	0,50	21,9%	221	8,9%
IBM03			34618	4,2%	0,50	6,0%	278	4,2%
IBA03			34446	4,9%	0,48	7,7%	277	4,9%
FSA03			26074	3,9%	0,34	50,3%	210	3,9%
ISA03			36980	5,2%	0,55	5,9%	297	5,2%
FBK04	10	2	5710	6,9%	0,26	6,3%	110	6,9%
KBK04			5959	6,5%	0,31	53,7%	115	6,5%
IBM04			6805	4,5%	0,26	2,8%	131	4,5%
IBA04			6007	7,0%	0,26	4,3%	116	7,0%
FSA04			3950	11,1%	0,35	13,9%	76	11,1%
ISA04			4879	9,3%	0,23	16,6%	94	9,3%
FBK05	10	4	16470	4,5%	0,37	16,0%	159	4,5%
KBK05			16248	5,4%	0,48	41,7%	157	5,4%
IBM05			18343	4,3%	0,36	3,0%	177	4,3%
IBA05			17223	10,9%	0,43	22,3%	166	10,9%
FSA05			18636	9,7%	0,44	11,0%	180	9,7%
ISA05			21542	10,9%	0,44	12,8%	208	10,9%
FBK06	10	8	42584	2,5%	0,50	6,8%	205	2,5%
KBK06			39192	7,3%	0,54	49,3%	170	7,3%
IBM06			37034	5,5%	0,46	8,7%	179	5,5%
IBA06			37830	1,3%	0,49	7,0%	182	1,3%
FSA06			40378	1,0%	0,47	5,7%	195	1,0%
ISA06			51517	1,9%	0,63	11,2%	248	1,9%

Tal como se explica en el capítulo de metodología, debido a la naturaleza del ensayo de presión realizado sobre las muestras, se asume que la constante de rigidez en la dirección normal no tiene un efecto considerable, y que, al ser la pieza simétrica, las constantes de las dos direcciones cortantes son iguales. Con esta hipótesis, se trabaja con la matriz de rigidez presentada en la ecuación 3.5.3.

A partir de la relación establecida, se realiza un cálculo aproximado de los valores de K_{ss} y K_{tt} para empezar la calibración de las simulaciones, mostradas en la tabla 4.2.26.

Tabla 4.2.26. Constantes de rigidez en la dirección cortante para empezar la simulación

Ref.	Diámetro de vidrio /mm	Altura de vidrio /mm	Constante de rigidez cortante /N·mm ⁻³	Ref.	Diámetro de vidrio /mm	Altura de vidrio /mm	Constante de rigidez cortante /N·mm ⁻³
FBK01	6	2	673,6	FBK04	10	2	815,2
KBK01			660,9	KBK04			705,5
IBM01			948,9	IBM04			974,9
IBA01			1.092,4	IBA04			841,2
FSA01			603,5	FSA04			418,6
ISA01			1.124,1	ISA04			787,2
FBK02			6	4			558,7
KBK02	335,2	KBK05			539,9		
IBM02	869,3	IBM05			824,5		
IBA02	620,7	IBA05			649,9		
FSA02	691,2	FSA05			684,0		
ISA02	644,3	ISA05			779,6		
FBK03	6	8			453,1	FBK06	10
KBK03			439,3	KBK06	586,9		
IBM03			557,6	IBM06	646,9		
IBA03			580,7	IBA06	622,9		
FSA03			613,2	FSA06	685,9		
ISA03			545,8	ISA06	656,6		

Con los valores iniciales obtenidos hasta ahora, y considerando el vidrio con un comportamiento elástico y la base metálica como un comportamiento elasto – plástico, se ajustó la relación de Ludwick según la ecuación 3.5.6. Con estas consideraciones, se calibró el coeficiente de rigidez cortante para cada condición, según la fuerza máxima requerida para vencer la unión entre el vidrio y la base metálica. Los valores obtenidos al realizar esta simulación se presentan en la tabla 4.2.27. En este caso, se ordenan los datos según cada combinación de materiales ya que para realizar las simulaciones posteriores se realizó un promedio de los datos para cada combinación de materiales, indistintamente de las geometrías presentadas.

Tabla 4.2.27. Datos obtenidos mediante la simulación numérica para cada combinación de materiales y dimensiones

Ref.	Fuerza máxima promedio /N	Fuerza máxima simulación /N	Desplaz. máximo promedio /mm	Desplaz. máximo simulación /mm	Esfuerzo cortante máximo promedio /MPa	Esfuerzo cortante máximo simulación /MPa	Cte. de rigidez cortante /N·mm ⁻³
FSA01	3975	3932	0,24	0,24	145,43	150,65	655
FSA02	15320	15366	0,36	0,35	246,29	285,09	851
FSA03	26074	26886	0,43	0,43	209,59	256,17	650
FSA04	3950	3947	0,35	0,34	76,20	78,88	232
FSA05	18636	19028	0,44	0,45	179,76	192,28	441
FSA06	40378	40525	0,47	0,47	194,74	200,25	450
FBK01	4658	4613	0,25	0,26	170,41	176,75	707
FBK02	14506	14551	0,42	0,42	233,20	269,20	673
FBK03	30212	30000	0,54	0,52	242,85	285,60	595
FBK04	5710	5694	0,26	0,26	110,15	114,43	447
FBK05	16470	16725	0,37	0,37	158,87	168,74	474
FBK06	42584	43182	0,50	0,50	205,38	214,56	447
KBK01	4567	4539	0,25	0,26	167,08	173,75	695
KBK02	15958	16028	0,50	0,48	256,54	311,64	742
KBK03	27543	26750	0,50	0,49	221,40	262,03	618
KBK04	5959	5967	0,31	0,31	114,95	119,70	399
KBK05	16248	16051	0,48	0,47	156,72	163,56	348
KBK06	39192	39181	0,54	0,54	170,55	193,29	379
IBM01	6198	6268	0,24	0,24	226,78	241,50	1050
IBM02	19128	19728	0,35	0,35	307,50	369,51	1130
IBM03	34618	34575	0,50	0,50	278,26	333,69	735
IBM04	6805	6781	0,26	0,26	131,29	136,25	545
IBM05	18343	18556	0,36	0,37	176,94	190,75	545
IBM06	37034	36969	0,46	0,47	178,61	182,60	415
IBA01	5894	5902	0,20	0,20	215,63	228,00	1200
IBA02	17848	17853	0,46	0,46	286,92	331,76	754
IBA03	34446	34158	0,48	0,47	276,88	329,84	760
IBA04	6007	6024	0,26	0,26	115,88	121,16	466
IBA05	17223	17263	0,43	0,42	166,12	177,23	424
IBA06	37830	39075	0,49	0,48	182,45	193,20	420
ISA01	6231	6271	0,20	0,21	227,98	241,36	1219
ISA02	19860	20156	0,50	0,48	319,27	374,74	820
ISA03	36980	37346	0,54	0,55	297,25	358,34	711
ISA04	4879	4893	0,23	0,21	94,12	98,06	476
ISA05	21542	21498	0,44	0,45	207,79	219,50	500
ISA06	51517	51645	0,63	0,62	248,46	256,03	426

De los valores recogidos en la tabla 4.2.27 y calibrados para el coeficiente de rigidez de las distintas uniones, se realizó un promedio para cada combinación de materiales, descartando aquellas geometrías que experimentalmente presentaban un mayor porcentaje de error (aproximadamente por encima del 8%). Los valores calculados en cada combinación de materiales se muestran en la tabla 4.2.28.

Tabla 4.2.28. Coeficientes de rigidez promedio en la dirección cortante para cada combinación de materiales

Ref.	Metal Base	Vidrio	Constante de rigidez cortante promedio /N·mm ⁻³	Esfuerzo cortante promedio experimental /MPa	Esfuerzo cortante promedio simulación /MPa
FSA	Acero de bajo carbono	SO5	598	208	233,44
FBK	Acero de bajo carbono	BO2	547	210	234,53
KBK	Kovar®	BO2	546	174	192,16
IBM/IBA	AISI 316	BO2	669	215	250,77
ISA	AISI 316	SO5	794	274	307,00

De los datos presentados en la tabla 4.2.28 se observa, tal y como se presenta en el apartado anterior de ensayos experimentales de presión, que la muestra ISA (acero inoxidable 316 – SO5 – Alloy 52) es la combinación de materiales con mayor resistencia, mientras que la muestra KBK (Kovar® – BO2 – Kovar®) corresponde, tanto experimentalmente como en las simulaciones, a la combinación de materiales con menor resistencia.

Una vez obtenidos los valores de las constantes de rigidez en la dirección cortante de cada una de las combinaciones de base – vidrio, se realizó la simulación para obtener la presión máxima de cada unión. Para la simulación y cálculo de estos valores es necesario calcular el inicio de rotura, restringiendo el movimiento de la cara externa de la pieza metálica, a la vez que se aplica una rampa de presión en la superficie superior de la muestra, tal como se presentan en la ecuación 3.5.7 y la tabla 3.5.2.

Para esta simulación se ha de asumir que el ensamblaje presenta flexión y, por ello, se considera la posible separación en la dirección normal. Según las ecuaciones 3.5.8 y 3.5.9 se calculan las constantes necesarias para poder realizar las simulaciones. En la tabla 4.2.29 se muestran los parámetros de cada una de las uniones que permiten determinar la presión máxima que soportan las diferentes muestras, según geometría y material.

Tabla 4.2.29. Coeficientes de rigidez de la unión base - vidrio en la dirección normal y tangencial

Ref.	Metal Base	Vidrio	Constante de rigidez normal (K_{nn}) /N·mm ⁻³	Constante de rigidez cortante ($K_{ss,tt}$) /N·mm ⁻³	Tensión máxima de contacto normal (t_n) /MPa	Tensión máxima de contacto cortante ($t_{s,t}$) /MPa
FSA	Acero de bajo carbono	SO5	1590,68	598	404,32	233,44
FBK	Acero de bajo carbono	BO2	1455,02	547	406,21	234,53
KBK	Kovar®	BO2	1452,36	546	332,82	192,16
IBM/IBA	AISI 316	BO2	1779,54	669	434,34	250,77
ISA	AISI 316	SO5	2112,04	794	531,72	307,00

Mediante los datos mostrados en la tabla 4.2.29, calculados asumiendo las diferentes hipótesis presentadas, se determinó la presión máxima de las diferentes geometrías y materiales en dos situaciones diferentes:

- Cuando la parte metálica presenta inicio de deformación plástica, de acuerdo el criterio de fluencia, sobrepasando el límite elástico del material. A partir de este punto se supera la tensión máxima que el material es capaz de soportar sin sufrir deformaciones permanentes y, por tanto, la unión vidrio – metal deja de ser hermética al presentar la parte metálica una deformación permanente en su forma.
- Cuando la unión se separa completamente de la parte inferior, es decir, en el momento que inicia la rotura.

Los datos correspondientes a las dos situaciones expuestas se presentan en la tabla 4.2.30. Se debe tener en cuenta que, durante las simulaciones, en todas las condiciones estudiadas, la base metálica presenta una deformación plástica previa a que se separe totalmente el vidrio de ésta.

Tabla 4.2.30. Presión máxima de las muestras según el criterio de fluencia y el criterio de máxima separación aplicadas sobre las muestras

Ref.	Presión máxima – criterio fluencia /MPa	Presión máxima – criterio de separación /MPa
FSA01	29,0	55,0
FSA02	84,0	174,0
FSA03	204,0	464,0
FSA04	29,0	63,0
FSA05	78,0	178,0
FSA06	161,0	460,0
FBK01	29,0	54,0
FBK02	85,0	180,0
FBK03	192,0	470,0
FBK04	29,0	56,0
FBK05	78,0	178,0
FBK06	163,0	460,0
KBK01	21,0	41,0
KBK02	62,5	137,5
KBK03	140,4	379,0
KBK04	22,0	43,0
KBK05	58,0	128,0
KBK06	124,5	394,0

Ref.	Presión máxima – criterio fluencia /MPa	Presión máxima – criterio de separación /MPa
IBM01/IBA01	38,0	71,0
IBM02/IBA02	111,0	240,0
IBM03/IBA03	252,0	615,0
IBM04/IBA04	38,0	81,0
IBM05/IBA05	117,0	252,0
IBM06/IBA06	214,5	502,0
ISA01	38,0	70,0
ISA02	119,0	234,5
ISA03	252,0	511,0
ISA04	39,0	72,0
ISA05	117,0	252,0
ISA06	229,3	612,0

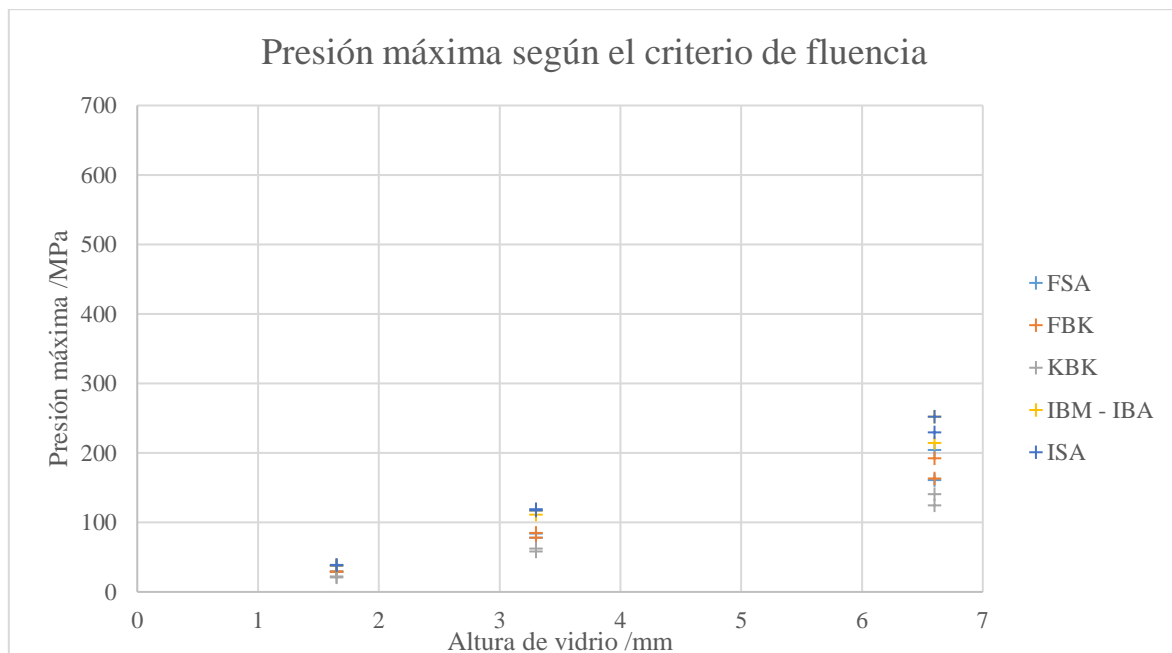


Figura 4.2.62. Presiones máximas obtenidas en la simulación de las diferentes combinaciones de materiales y dimensiones en función de la altura según el criterio de fluencia

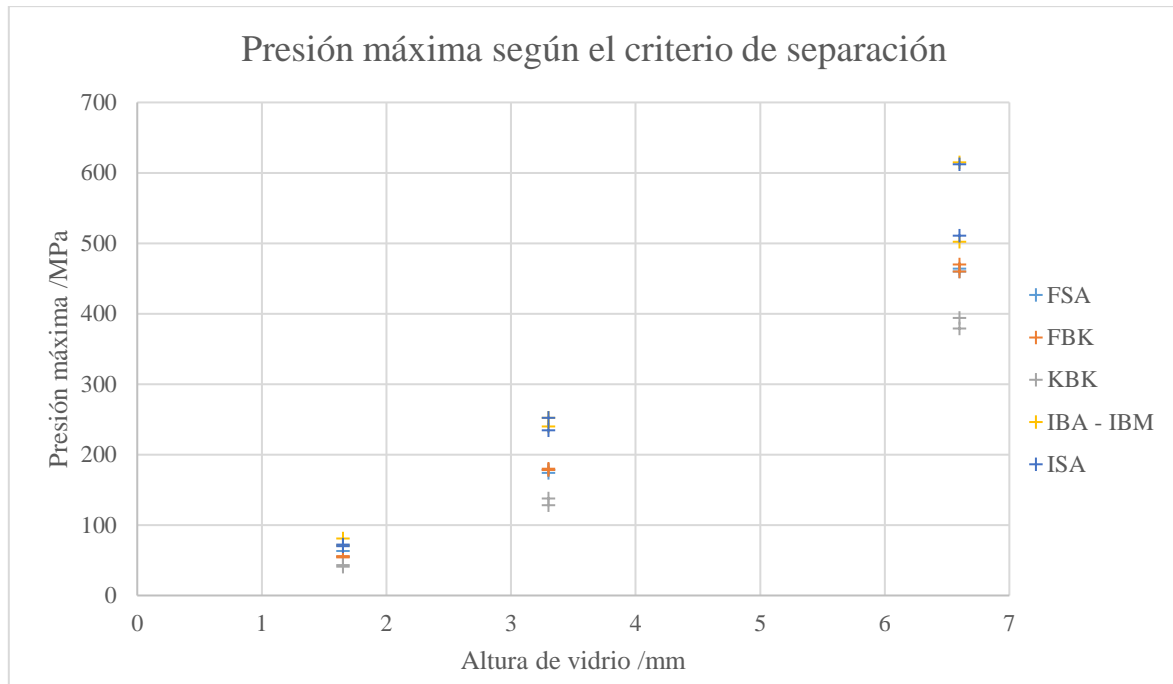


Figura 4.2.63. Presiones máximas obtenidas en la simulación de las diferentes combinaciones de materiales y dimensiones en función de la altura según el criterio de fluencia

Los datos de la tabla 4.2.30 se muestran en las figuras 4.2.62 y 4.2.63 en función de la altura de vidrio que presenta cada muestra. Con los valores de la tabla, se aprecia como la altura es el factor influyente, mientras que una variación en el diámetro apenas influye en la presión máxima si la altura se mantiene. En dichas figuras, se comprueba que la altura tiene un efecto importante en la resistencia a la presión, aumentando directamente la presión máxima en función de la altura. Las muestras con mayor altura de vidrio, 6,60 mm, son las muestras que mayor presión máxima resisten, en concreto aquellas con menor diámetro, las muestras M03. Estos datos corresponden con los datos obtenidos en los ensayos de presión del apartado 4.2.4, donde las muestras M02 y M03 son las muestras con mayor presión de rotura de la interfase.

Por otro lado, al comparar las diferentes combinaciones de materiales, son las combinaciones con base de acero inoxidable 316, con cualquiera de los dos vidrios (SO5 y BO2), es decir, IB o IS, las que presentan una mayor resistencia a la rotura. Este mismo hecho se presenta en la tabla 4.2.21, correspondiente a los resultados de los ensayos experimentales de presión, donde las muestras IB e IS son, en general, las combinaciones de materiales con mayores presiones de rotura.

En el caso de las simulaciones, la presión máxima calculada según el criterio de separación corresponde al hecho de aplicar la presión sobre toda la muestra, tal como se muestra en la figura 4.2.64, incluyendo la presión tanto en el vidrio como en la base, a diferencia del método experimental que solo aplicaba la fuerza sobre el vidrio. Para comparar las presiones máximas simuladas frente a valores experimentales, es necesario calcular la presión experimental que se realiza sobre la cara superior del vidrio. De esta forma, se comparan valores en

la misma superficie de la muestra, la superficie superior. Para calcular las presiones experimentales, se parte de las fuerzas de rotura de cada una de las muestras, según la tabla 4.2.25. Estas fuerzas se han aplicado únicamente sobre el vidrio y, por tanto, para calcular la presión, se divide la fuerza entre la superficie de la cara superior del vidrio, según la ecuación 4.2.1.

$$S = \pi \cdot r^2 \quad (4.2.1)$$

Una vez calculada la presión experimental de rotura que presentan las muestras, cuando se aplica la fuerza sobre la cara superior, se presentan en la tabla 4.2.31 los valores experimentales y simulados de presión máxima de rotura. Además, en la figura 4.2.65 se presenta la variación de estos valores en función de la altura de vidrio.

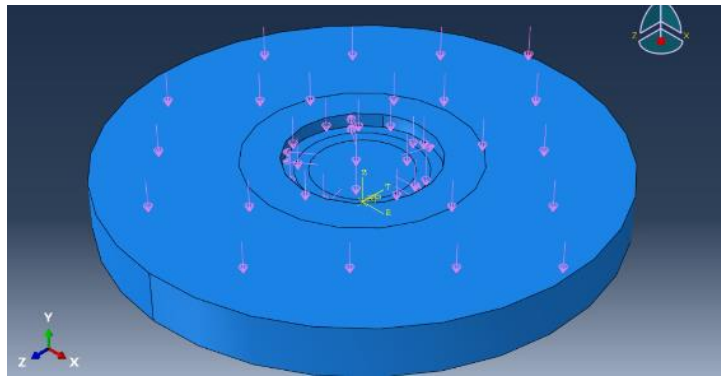


Figura 4.2.64. Superficie de aplicación de la presión en las simulaciones en la muestra

Tabla 4.2.31. Comparación de presiones experimentales con presiones obtenidas al simular según el criterio de separación, realizando la presión en la cara superior del vidrio

Ref.	Presión experimental /MPa	Presión máxima – criterio de separación /MPa	Diferencia entre presiones simuladas y experimentales
FSA01	141	55	156%
FSA02	542	174	211%
FSA03	922	464	99%
FSA04	50	63	-20%
FSA05	237	178	33%
FSA06	514	460	12%
FBK01	165	54	205%
FBK02	513	180	185%
FBK03	1069	470	127%
FBK04	73	56	30%
FBK05	210	178	18%
FBK06	542	460	18%
KBK01	162	41	294%
KBK02	564	138	310%
KBK03	974	379	157%
KBK04	76	43	76%
KBK05	207	128	62%
KBK06	499	394	27%
IBM01	219	71	209%
IBM02	677	240	182%
IBM03	1224	615	99%
IBM04	87	81	7%
IBM05	234	252	-7%
IBM06	472	502	-6%
IBA01	208	71	194%
IBA02	631	240	163%
IBA03	1218	615	98%
IBA04	76	81	-6%
IBA05	219	252	-13%
IBA06	482	502	-4%
ISA01	220	70	215%
ISA02	702	235	200%
ISA03	1308	511	156%
ISA04	62	72	-14%
ISA05	274	252	9%
ISA06	656	612	7%

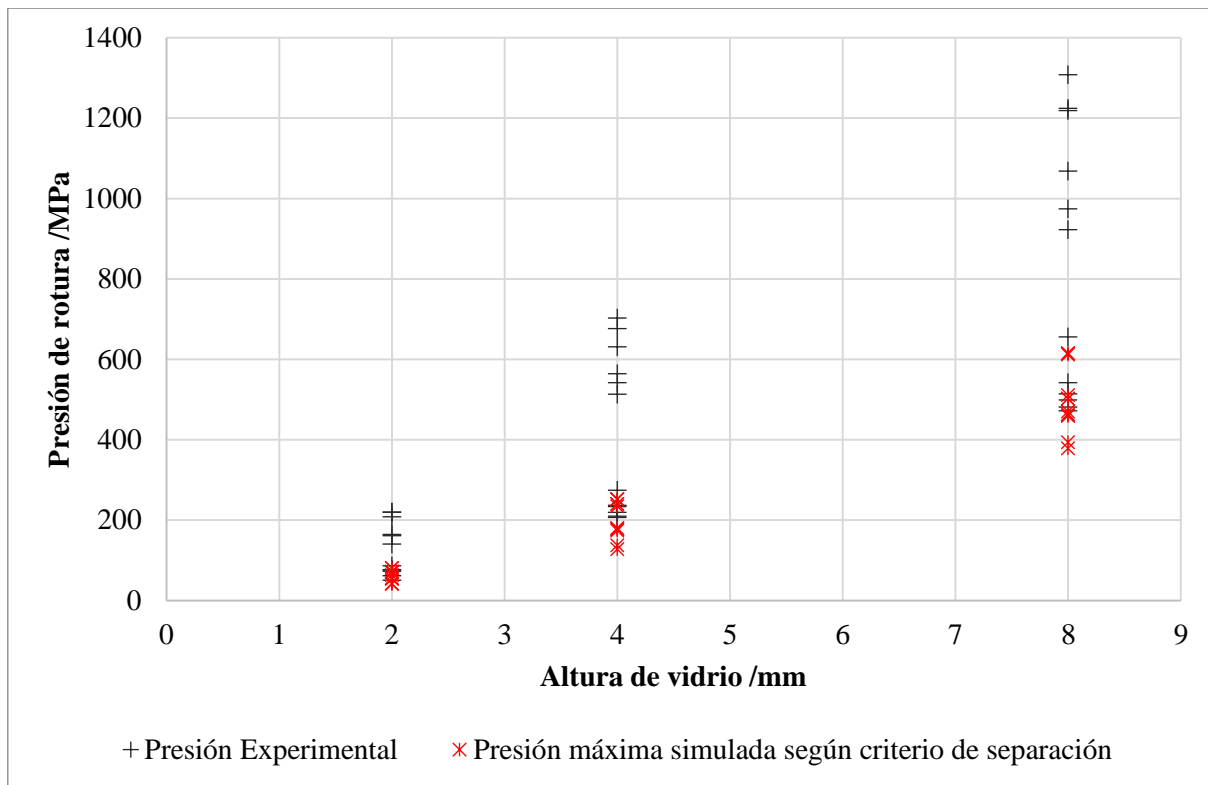


Figura 4.2.65. Comparación de las presiones máximas obtenidas según el criterio de separación en la simulación, así como la presión experimental de rotura que se ejerce sobre el vidrio en cada una de las geometrías y combinaciones de materiales

De los valores de la tabla 4.2.31, se observa que las presiones máximas simuladas se ven afectadas principalmente por la altura, presentando valores similares para muestras con una misma altura pero distinto diámetro, como por ejemplo, las muestras M01 y M04. Por tanto, en la figura 4.2.65 se representa la variación de las presiones simuladas y experimentales frente a la altura de vidrio. Se observa como un aumento de la altura conlleva un aumento de la presión máxima aplicada sobre la muestra antes de romperse. Esta tendencia se observa tanto en los valores simulados como en los experimentales, donde para un mismo diámetro, a medida que se aumenta la altura, la presión de rotura aumenta.

En la tabla 4.2.31 se muestra también la diferencia entre el valor de presión máxima de separación simulada y la presión de rotura experimental para cada una de las geometrías y combinación de materiales. Se observa como las muestras de menor diámetro (M01, M02 y M03), con un diámetro de 6 mm, presentan una diferencia entre ambos valores muy superior a las muestras de diámetro 10 mm. La principal hipótesis para esta diferencia es el método de cálculo de la presión. En el caso del valor simulado, la presión corresponde a la aplicación sobre toda la pieza, abarcando una superficie con un diámetro de 19 mm, incluyendo el vidrio y la base metálica. En cambio, las presiones experimentales, dado que la fuerza de rotura corresponde únicamente a la aplicación del útil sobre la preforma de vidrio, el cálculo de la presión únicamente tiene en cuenta el diámetro del vidrio, 6 mm o 10 mm. Es decir, cuanto mayor es el diámetro del vidrio, más se asemeja la superficie

experimental y simulada sobre la cual se ejerce la presión. La diferencia explicada se muestra en la figura 4.2.66, donde el área roja representa la superficie de aplicación de la presión que lleva la unión a rotura. Se comprueba, como el segundo caso cuando el diámetro es 10 mm, que la superficie de aplicación en la simulación es más similar a la superficie sobre la cual se hace fuerza en los ensayos experimentales. Cuando el diámetro de vidrio es de 10 mm, el vidrio presenta una superficie del 30% respecto la superficie total, mientras que cuando el diámetro es 6 mm solo conlleva un 10% de la superficie total. Esta diferencia en la superficie de aplicación de la presión entre los ensayos experimentales y la simulación provoca que en muestras con un diámetro de 6 mm la diferencia entre las presiones sea mayor al 90%, mientras que cuando la superficie experimental es más similar a la simulada, esta diferencia disminuye.

Sobre estas diferencias mostradas, se observa que los únicos casos en que la presión experimental es menor a la presión simulada es en muestras M04 de las combinaciones FSA e ISA. En ambos casos, se trata de muestras con una altura de vidrio pequeña, donde experimentalmente el vidrio se ha roto por flexión y, por ello, la presión experimental en este caso es inferior al valor simulado. En el caso de las muestras IBM e IBA, estas diferencias no son elevadas, teniendo en cuenta que para simular se han tratado ambas combinaciones de materiales como una, ya que la base y el vidrio son iguales.

Por otro lado, en la misma tabla se observa como las muestras KBK presentan mayor diferencia entre las presiones que el resto de combinación de materiales. En este caso, tal y como se explicaba en el apartado 3.3.2, se trata de una combinación de materiales con un sellado acorde, donde la unión generada entre el vidrio y el metal contiene reacciones entre los óxidos componentes del vidrio y metal. Este hecho no se tiene en cuenta en las simulaciones y, por ello, las presiones máximas de separación simuladas son menores, ya que no contemplan la unión acorde de estos materiales que generan menores tensiones en la unión.

Con estos resultados, las presiones máximas obtenidas mediante la simulación presentan una tendencia similar a los valores experimentales. Aun así, los valores presentan ciertas diferencias que pueden verse afectadas principalmente por tres factores, que en futuras simulaciones se debe comprobar si se trata de factores influyentes para obtener una mejor simulación. El principal factor es la diferencia en la superficie sobre la cual se aplica la presión: experimentalmente, solo se aplica presión sobre la superficie del vidrio, mientras que en la simulación, la presión se aplica sobre toda la pieza. Por este motivo, las muestras de diámetro 6 mm presentan errores superiores al 90%, mientras que cuando las muestras presentan más cantidad de vidrio, la diferencia entre presiones simuladas y experimentales es menor al 25%. Este error menor al 25% en muestras de diámetro 10 mm no se presenta, excepto en muestras de Kovar® con vidrio BO2. En esta combinación, como se comenta anteriormente, los materiales presentan valores de CTE similares y la unión presenta reacciones entre los componentes que conllevan una mayor estabilidad al generarse una unión acorde. Este tipo de unión, no se tiene en cuenta en el momento de simular, hecho que conlleva una diferencia más elevada que en el resto de combinaciones de materiales. Además, se debe tener en cuenta que para realizar las simulaciones, las constantes obtenidas se han calculado a partir de valores promedio para cada combinación

de materiales, es decir, sin tener en cuenta la geometría de la pieza. Dado que muestras de altura pequeña se rompen por flexión, puede influir en los valores promedio calculados, impidiendo conseguir una simulación más parecida a los datos experimentales. Así pues, además de utilizar valores de constantes de la unión promedio indistintamente de la geometría, las simulaciones no tienen en cuenta posibles tensiones generadas en la unión vidrio – metal. Asimismo, se debe tener en cuenta, tal como se indica en el apartado 3.5 y ecuación 3.5.9, que todos los cálculos realizados en esta simulación se basan en la hipótesis que se trata con materiales isotrópicos y homogéneos.

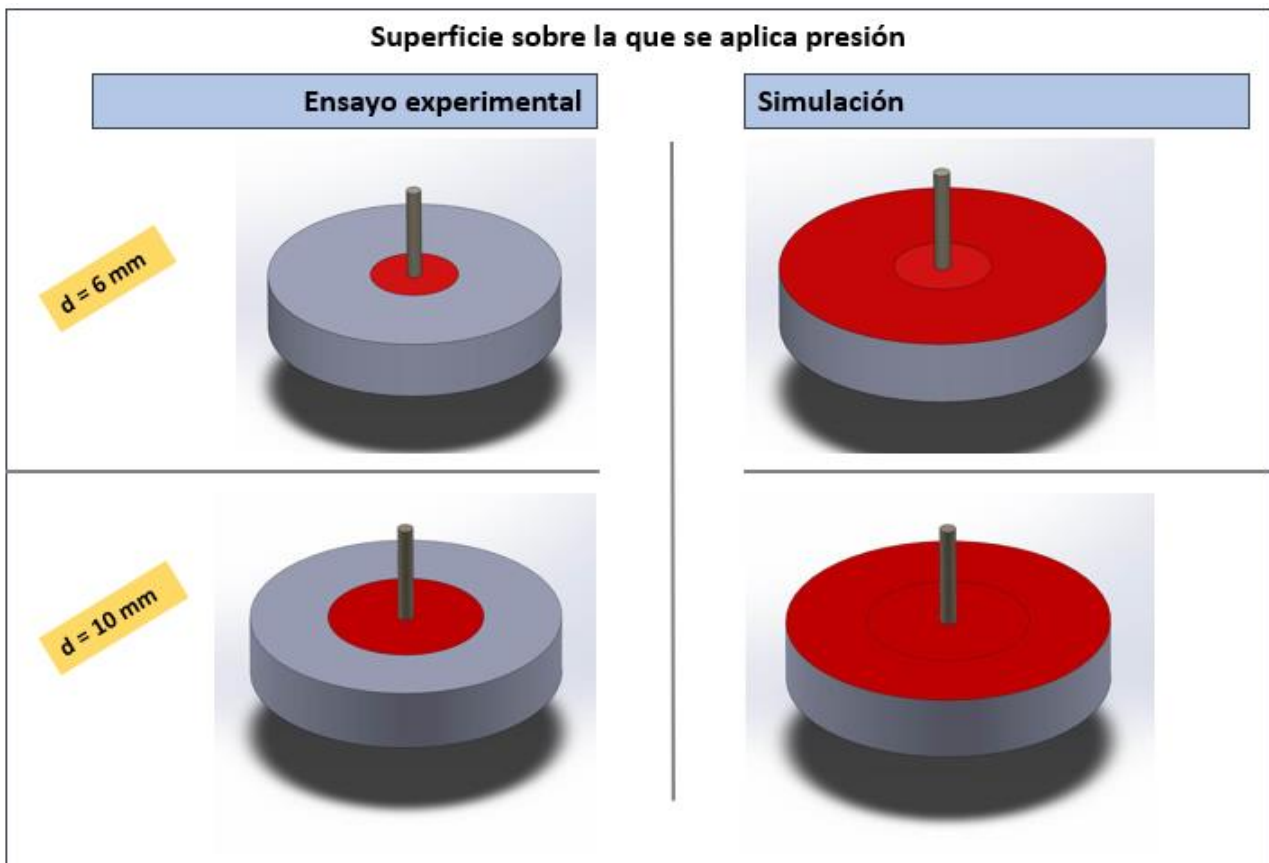


Figura 4.2.66. Superficie donde se aplica la presión en los ensayos experimentales y las simulaciones, según el diámetro del vidrio

4.3. Otros metales: Titanio, Aluminio

4.3.1. Aluminio

Como ya se ha mencionado, el aluminio es un metal con un punto de fusión menor a cualquiera de los otros metales utilizados actualmente en la empresa, lo que ha obligado a efectuar un estudio con vidrios específicos de baja temperatura. La mayoría de los vidrios presentados y analizados en el sellado con aluminio presentan óxido de plomo, ya que es uno de los principales compuestos utilizados para disminuir las temperaturas de trabajo de los vidrios.

Entre los vidrios que se exponen a continuación, el vidrio MLT16, de la empresa Mansol Preforms [MAN15], está compuesto aproximadamente por un 80 % de PbO; por otro lado, la empresa ElectroGlass Products [EGP20] aporta dos vidrios, EG2758 y EG4000, con más de un 60% de este óxido. Esta segunda empresa ofrece también la alternativa sin plomo, el vidrio EG2828, formado por un composite de bismuto – zinc – boro, pero con diversidad de comportamientos según la experiencia del proveedor.

El aluminio utilizado en estos ensayos es una barra cuadrada de aluminio 6082, donde se mecanizan los agujeros interiores para sellar el metal con el vidrio escogido. Este material presenta un CTE de $23,1 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Para el caso del vidrio MLT16 se dispone de círculos de aluminio para realizar este sellado.

Igual que en el caso de las bases de hierro y aleaciones de níquel, se realizó un estudio metalográfico de la microestructura del aluminio, y un ensayo de dureza. Para el ataque metalográfico de la superficie del aluminio, el reactivo utilizado es hidróxido sódico al 10 %.

En las figuras 4.3.1 y 4.3.2 se presenta el resultado obtenido al observar las muestras de aluminio mediante un microscopio óptico Leica MEF 4M, después del corte metalográfico. El aluminio utilizado forma parte de la familia 6000, consistente en aluminio con pequeñas cantidades de magnesio y silicio. Así se observa una matriz clara correspondiente a la fase de aluminio, mientras que las zonas oscuras presentes a lo largo de toda la matriz corresponden a compuestos de Mg_2Si que no se han disuelto en la matriz de aluminio.

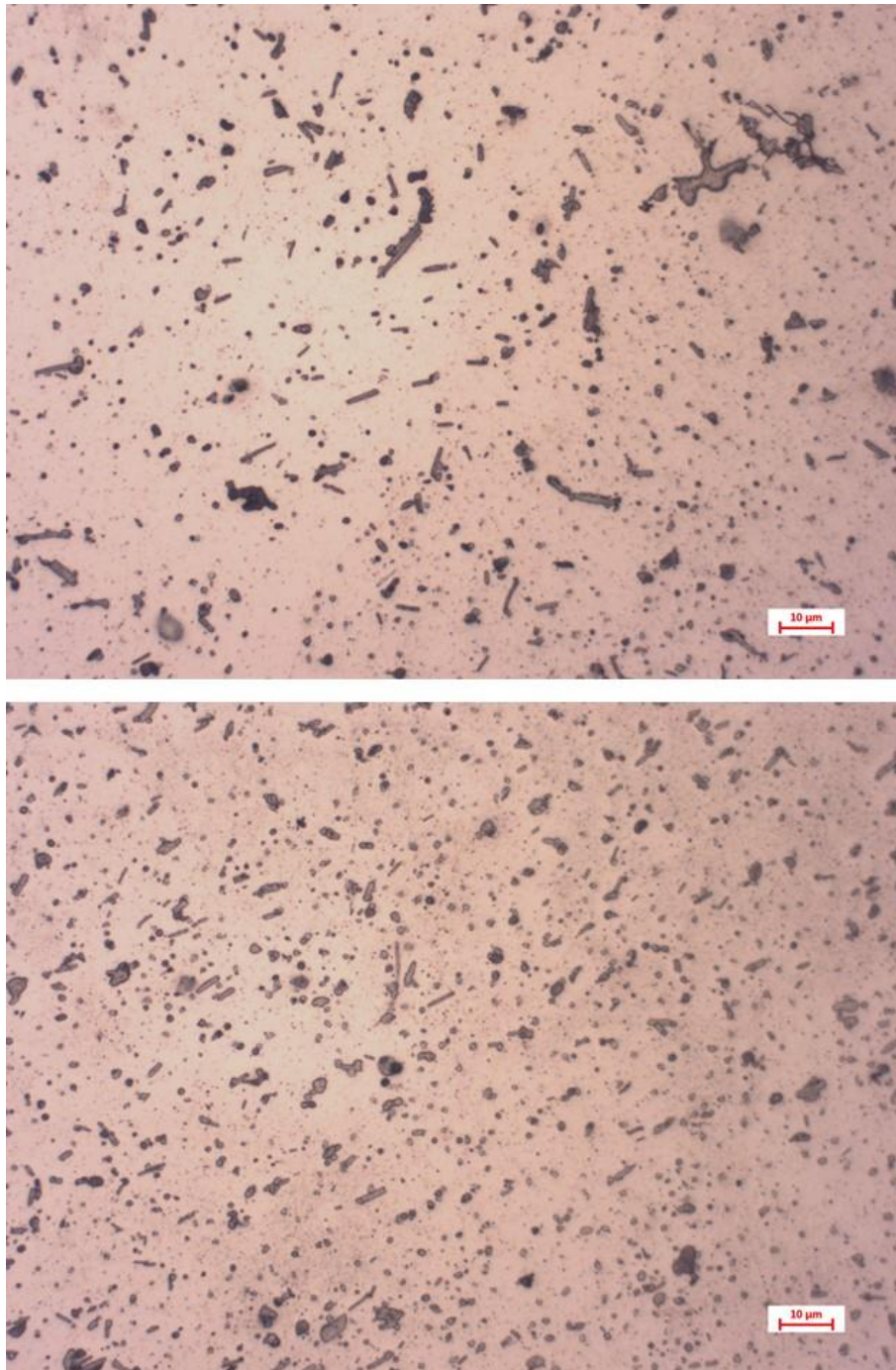


Figura 4.3.1. Metalografía de la base de aluminio 6082 utilizada en los ensayos de GTMS al atacar con hidróxido sódico al 10% (1/2)

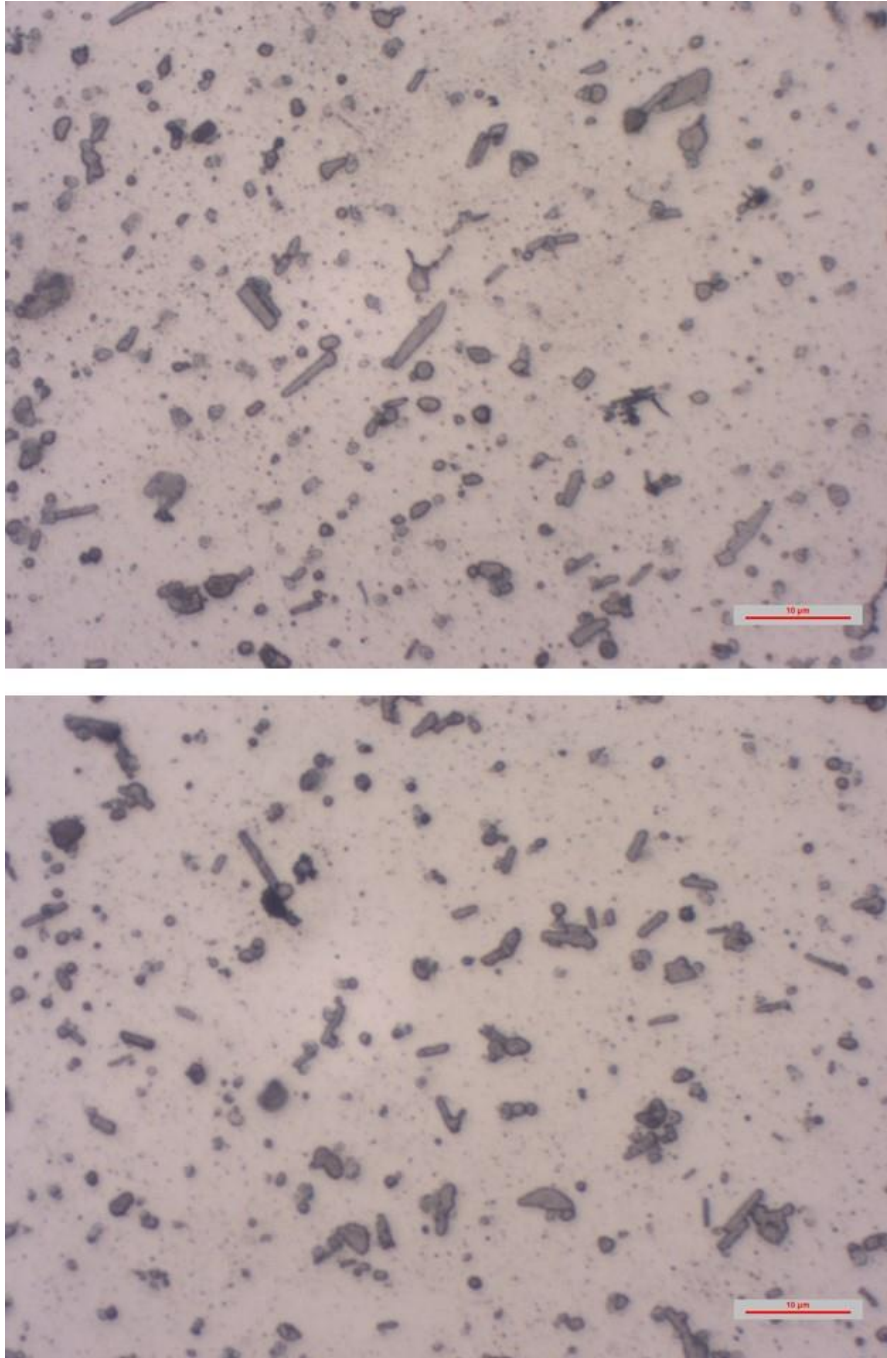


Figura 4.3.2. Metalografía de la base de aluminio 6082 utilizada en los ensayos de GTMS al atacar con hidróxido sódico al 10% (2/2)

Otro ensayo realizado sobre las muestras de aluminio fue la evaluación de su dureza Vickers. Las condiciones de análisis fueron las mismas que en el caso de los aceros presentados en el apartado 4.2.2, es decir, una carga de 1 kg (9,8 N) durante 15 segundos. Este ensayo se realizó sobre cinco muestras obteniendo un valor promedio de dureza de 137 HV. La dureza del aluminio es superior al acero de bajo carbono utilizado en esta tesis, pero menor a la del acero inoxidable y a la del Kovar®. Debido a su baja temperatura de fusión, este sellado no fue posible realizarlo en los hornos continuos que dispone la empresa, sino que se realizó en el horno discontinuo,

detallado en el apartado 3.2.1, introduciendo las especificaciones necesarias para realizar la curva de temperatura adecuada. Dado que el aluminio no presenta problemas de oxidación en contacto con nitrógeno, los ensayos de sellado GTMS se realizaron en atmósfera de nitrógeno.

Para la numeración de los ensayos, tanto en el caso del titanio como del aluminio, se numera según el metal y el vidrio utilizados. En primer lugar, se detalla el metal, es decir, Al para el aluminio y Ti en el caso del titanio. Seguidamente, la nomenclatura correspondiente al vidrio utilizado según el número que se detalla en el nombre del vidrio. Por último, una numeración correlativa para cada tipo de vidrio, enumerando cada uno de los ensayos realizados para una misma combinación de materiales de base y vidrio escogidos.

Vidrio MLT16

El vidrio MLT16, con un contenido mayor al 80 % de óxido de plomo, presenta un CTE de $12 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ y una temperatura de sellado cercana a 400 °C.

Según el CTE del vidrio, el sellado se realizó con pasadores de Alloy 52, presentando una unión a compresión entre la base y el vidrio, mientras que con el pasador y el vidrio se genera una unión acorde debido a la similitud de valores CTE.

Tal y como se explica en el apartado 4.1, este vidrio presenta un tamaño de partícula fino y una distribución de partículas ancha, facilitando el comportamiento del vidrio al aumentar la temperatura. Según los ensayos de microscopía de calefacción, la temperatura de sellado es aproximadamente 400 °C. Además, según las imágenes de MEB, se conoce que este vidrio presenta una estructura granular a lo largo de toda su superficie.

En la figura 4.3.3 se muestran las preformas sinterizadas de vidrio MLT16 junto a la base de aluminio, siendo los componentes previos al sellado.



Figura 4.3.3. Preformas de vidrio MLT16 antes de realizar el sellado

En la figura 4.3.4 se presenta la preforma de vidrio junto a la base de aluminio antes y después de realizar el sellado. Se observa que el vidrio MLT16 al alcanzar la temperatura de sellado, cambia de color, adquiriendo un color negro, además de no unirse al aluminio.

Para determinar que ocurre en este vidrio al alcanzar temperaturas de sellado, se aumentó la temperatura del vidrio hasta 450 °C para fundirlo, y posteriormente estudiar sus propiedades. Al realizar este proceso, según la figura 4.3.5, el vidrio adquirió una tonalidad negra donde, además, durante el calentamiento expulsó un polvo negro. A esta temperatura, el PbO se convierte en Pb₃O₄ al calentarse en aire [CAR12, GAV08, OTT66], provocando además una liberación de polvo que puede contaminar el horno y la unión del vidrio con el metal. Este polvo fino negro se deposita sobre cualquier superficie, convirtiéndose en contaminación en el momento de realizar otros ensayos.



Figura 4.3.4. Resultado del proceso de sellado del vidrio MLT16 con base de aluminio.



Figura 4.3.5. Aspecto del vidrio MLT16 después de aumentar la temperatura hasta 450 °C.

Debido a este extraño comportamiento, el elevado contenido de plomo que presenta el vidrio y los resultados negativos en el sellado con bases de aluminio, es decir, la mala mojabilidad del vidrio respecto al aluminio, se descarta este vidrio como posible opción a sellar con aluminio.

Ángulos de mojabilidad

Después de descartar el vidrio MLT16, se consiguieron muestras de tres nuevos vidrios para realizar pruebas con aluminio. Se trata del vidrio EG4000, EG2758 y el EG2828, explicados al principio del apartado y mostrados respectivamente de izquierda a derecha en la figura 4.3.6.



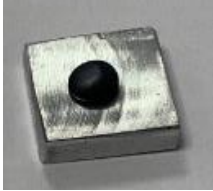
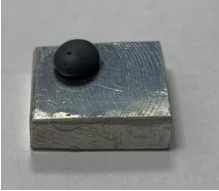
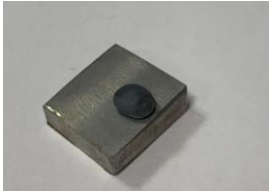




Figura 4.3.6. Preformas de vidrio EG4000, EG2758 y EG2828, respectivamente de izquierda a derecha, antes de realizar el sellado GTMS.

El primer estudio que se realizó para los tres vidrios fue un estudio de mojabilidad, tanto para determinar si se trataba de vidrios adecuados para aluminio, es decir, si tenían una buena unión con el aluminio, como para determinar la temperatura óptima de sellado. Para determinar esta temperatura se tomaron los datos bibliográficos aportados por el proveedor. Según la tabla 3.1.6, las temperaturas de sellado de los tres vidrios se encuentran entre 400 °C y 500 °C. Se realizó el estudio de ángulos de mojabilidad a cuatro temperaturas distintas: 400 °C, 450 °C, 500 °C y 550 °C, dependiendo del vidrio y de la temperatura de sellado que indicaba el proveedor. A su vez, el ensayo se realizó tanto en atmósfera de argón como de nitrógeno, para comprobar que no presentan diferencias en la mojabilidad del vidrio con el aluminio. Como los resultados son similares, se presentan únicamente los resultados en nitrógeno, ya que es el gas utilizado normalmente y más económico que el argón.

En la tabla 4.3.1 se muestran las temperaturas de sellado indicadas por el proveedor, así como los resultados obtenidos en cada temperatura estudiada.

Tabla 4.3.1. Resultados de los ensayos de mojabilidad del aluminio con los vidrios EG4000, EG2758 y EG28288.

Vidrio	Temperatura de sellado proveedor /°C	T = 400 °C	T = 450 °C	T = 500 °C	T = 550 °C		
EG4000	400	 Vidrio no deformado	 Vidrio unido. Ángulo de contacto= 69°	/			
EG2758	450	/		 Vidrio no unido.	 Vidrio no unido.	 Vidrio unido. Ángulo de contacto= 110°	
EG2828	460	/		 Vidrio no unido. Vidrio amarillo transformado en gris	 Vidrio unido. Ángulo de contacto= 116°	/	

Según los resultados obtenidos las conclusiones extraídas de los ensayos de mojabilidad fueron las siguientes:

- El vidrio EG4000, con temperatura teórica de sellado de 400 °C, no consigue fundir ni unirse al aluminio a dicha temperatura. Por otro lado, al aumentar a 450 °C, el vidrio sí se une al aluminio con un ángulo de contacto de 69°, es decir, presentando una buena mojabilidad (< 90°). La diferencia entre la temperatura teórica y la real es debida a que las muestras en el horno no se encuentran en el mismo punto del termopar, presentando una variación de temperatura entre la lectura del termopar y la temperatura real que alcanza la muestra. Según este resultado, el sellado de vidrio EG4000 con aluminio se estudia a una temperatura de 450 °C ± 30 °C, dentro de la cámara del horno.
- El vidrio EG2758 presenta una temperatura de sellado, según el proveedor, de 450 °C, pero debido a los resultados mostrados en el vidrio EG4000, se estudiaron temperaturas de 450 °C, 500 °C y 550 °C. Según la tabla 4.3.1. los resultados a 450 °C y 500 °C no permitieron la unión del vidrio con el metal, aunque sí empezó a deformarse. Por otro lado, a 550 °C sí se unió al metal, aunque con un ángulo de contacto de 110°, es decir, una mojabilidad mala según la normativa MIL-STD-883, que indica que no puede haber meniscos negativos y, por tanto, el ángulo de mojabilidad debe ser menor a 90°. Se debe estudiar si al realizar el sellado junto con el pasador y el grafito que haga peso sobre el vidrio, la mojabilidad mejora. Se escoge por tanto para este vidrio una temperatura de 550 °C ± 30 °C.
- Por último, el vidrio EG2828, siendo el único que no presenta óxido de plomo en su composición, debe presentar una temperatura de sellado de 460 °C y, por tanto, se hizo el estudio a 450 °C y 500 °C. En primer lugar, se observó que, al aumentar la temperatura, el vidrio amarillo se transforma en un vidrio grisáceo. Igual que en el caso del vidrio EG2758, a 450 °C el vidrio empezó a deformar, aunque no se une al aluminio. Por otro lado, a 500 °C sí se unió al metal, aunque, como el caso anterior, con un ángulo de contacto mayor a 90°, en concreto de 116°. Se debe comprobar que en el sellado la unión es hermética y no presente un menisco negativo que genere problemas posteriormente. Los ensayos de este vidrio en el sellado con aluminio se realizan a una temperatura de 500 °C ± 30 °C.

Vidrio EG4000

En la tabla 4.3.2 se muestran los materiales utilizados para cada componente que forma la pieza GTMS, así como el CTE correspondiente para el sellado con el vidrio EG4000. Tal y como se ha explicado, se trata de un vidrio con más de un 60% de PbO en su composición. La presencia de este compuesto permite disminuir las temperaturas características del vidrio, permitiendo el sellado con metales como el aluminio. Según los valores de CTE presentados en la tabla 4.3.2, se observa que se trata de una unión a compresión.

Tabla 4.3.2. Materiales y valores de CTE utilizados en el sellado con el vidrio EG4000.

	BASE	VIDRIO	PASADOR
MATERIAL	Aluminio 6082	EG4000 PbO, SiO ₂ , B ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	Kovar®
CTE /°C⁻¹	23,1·10 ⁻⁶	8,15·10 ⁻⁶	5,5·10 ⁻⁶

Según los ensayos de mojabilidad realizados en el apartado anterior, se escogió una temperatura de sellado de 450 °C ± 30 °C. En la figura 4.3.7 se muestran los componentes montados en el útil de grafito antes de realizar el sellado, utilizando un sombrero de grafito pequeño para hacer peso únicamente sobre el vidrio, según la pieza situada en el centro o bien, un grafito que ocupe la misma superficie que la pieza entera, según la pieza montada en el lado derecho del grafito.

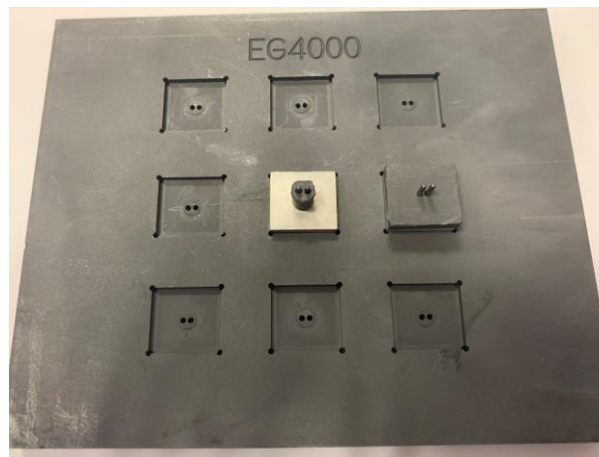


Figura 4.3.7. Combinación de componentes con base de aluminio, vidrio EG4000 y pasador de Kovar® montado en la base de grafito para realizar el sellado, y dos tipos de sombreros distintos.

En la tabla 4.3.3 se muestra un resumen de las pruebas realizadas con este vidrio. Se presenta la numeración de la prueba, la temperatura de sellado, el resultado de hermeticidad y observaciones que presentaban las muestras. En todos los casos el tiempo de sellado es igual a 30 minutos. Aquellas muestras que presentan una unión hermética según la normativa MIL-STD-883, es decir, mejor que 10⁻⁸ bar·cm³·s⁻¹ [MIL-STD-883], se presentan marcadas en color verde en la tabla.

A partir de la numeración de cada prueba, se detallan algunos aspectos, imágenes y resultados conseguidos en el sellado con este vidrio.

Tabla 4.3.3. Resumen de los ensayos GTMS realizados con el vidrio EG4000.

TABLA 4.3.3 CONFIDENCIAL

En primer lugar, pese a que el CTE del vidrio EG4000 indica que el pasador debe tener un CTE menor a $8 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, se realizaron ensayos con pasador de Alloy 52. Tal y como se esperaba, el sellado del vidrio con este material presenta una unión que fuga. Por ello, se decidió realizar el estudio con pasadores de Kovar®, donde el CTE del pasador es menor al del vidrio.



FIGURA 4.3.8 CONFIDENCIAL

Figura 4.3.8. Curva de temperatura - tiempo del horno discontinuo al realizar el ensayo AI4000.9.

El tipo de sombrero utilizado en la parte superior del montaje se observa en la figura 4.3.6, no influyendo si el sombrero solo hace peso sobre el vidrio o sobre toda la pieza. En la figura 4.3.9 se muestran las imágenes de la unión alcanzada con este vidrio, mientras que en la figura 4.3.10 se muestra la misma unión observada en el microscopio óptico a 10 aumentos.

En estas imágenes se observa una unión correcta tanto con la base como con el vidrio, sin grietas ni agujeros en la superficie de éste, considerando una unión adecuada y una solución para el sellado con aluminio.



Figura 4.3.9. Imágenes de la unión generada entre el aluminio y el vidrio EG4000 en el ensayo AI4000.9.

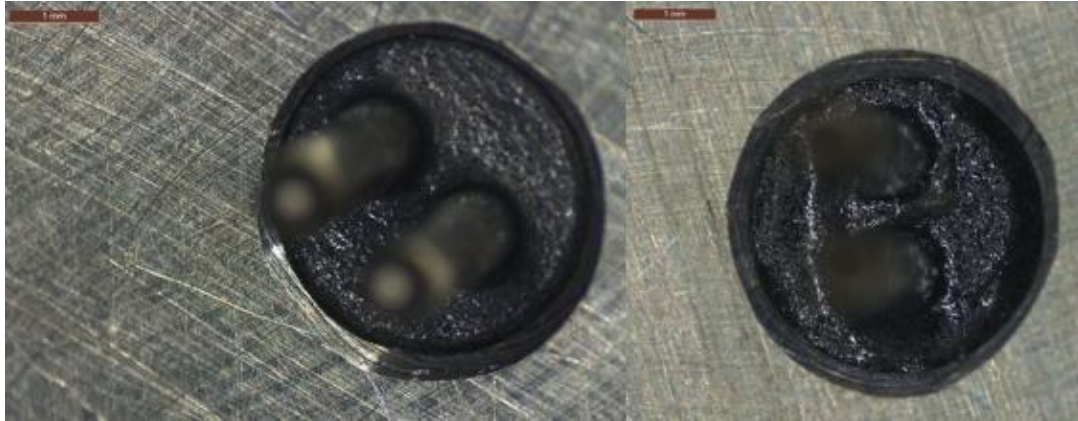


Figura 4.3.10. Imágenes obtenidas mediante un microscopio óptico de las muestras del ensayo AI4000.9.

En estas muestras se determinó su resistividad eléctrica. Después de realizar el sellado, se limpiaron las muestras en un equipo de ultrasonidos durante 15 minutos con percloroetileno para eliminar la presencia de grafito que pudiera quedar presente en el vidrio. Después de comprobar la resistividad eléctrica, las piezas se encontraban entre $10^3 \text{ M}\Omega$ y $10^4 \text{ M}\Omega$ a $500 \text{ V}_{\text{cc}}$. Dado que había muestras que se encuentran por debajo de los requerimientos de la normativa, $10^4 \text{ M}\Omega$ [MIL-STD-883], se volvieron a limpiar las muestras en este caso a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos. Después de este proceso, todas las muestras presentaron una resistencia eléctrica correcta según la normativa [MIL-STD-883]. Por tanto, se debe tener en cuenta que, al realizar el sellado de este vidrio es necesario limpiar las muestras para eliminar todas las impurezas de grafito presentes en el vidrio.

Debido al buen resultado presentado en la prueba AI4000.9, se fabricaron muestras bajo estas mismas condiciones para realizar un ensayo de ciclos de temperatura. Debido a la baja temperatura de trabajo tanto del vidrio como de la base metálica, el ensayo de temperaturas se realizó entre $-65 \text{ }^\circ\text{C}$ y $150 \text{ }^\circ\text{C}$, correspondiente al test C del método 1010.9 *Temperature Cycling* de la norma MIL-STD-883.

Se realizó el ensayo de ciclo térmico sobre 26 muestras, sometiéndolas a cambios de temperatura entre $-65 \text{ }^\circ\text{C}$ y $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Después de realizar el ensayo se comprobaron las propiedades que caracterizan la unión vidrio – metal, es decir, la hermeticidad y la resistividad eléctrica. En el caso de esta segunda propiedad, todas las muestras presentan el mismo valor que antes de realizar los ciclos térmicos, es decir, siguen manteniendo un valor superior a $10^4 \text{ M}\Omega$ y, por tanto, son aceptables según la normativa MIL-STD-883. En cambio, cuando se analiza la hermeticidad de las muestras, en este caso los ciclos térmicos si han afectado a esta propiedad. Todas las muestras presentan una unión que fuga en un valor aproximado de $10^{-4} \text{ bar}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ y, por tanto, no son aceptables y ya que la unión fuga después de realizar el ensayo de ciclo térmico a estas temperaturas, entre $-65 \text{ }^\circ\text{C}$ y $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Por tanto, mientras la pieza no deba someterse a una variación de temperatura durante su ciclo de vida no habrá problema en utilizar esta combinación de base de aluminio, vidrio EG4000 y pasador de Kovar®. En cambio,

si se requiere que las condiciones de trabajo de la pieza se encuentren entre un intervalo de $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, no se puede garantizar esta combinación de materiales ya que la unión se deteriora disminuyendo su hermeticidad.

Se debe recordar también, que se trata de un vidrio con óxido de plomo y, por tanto, para cumplir la normativa RoHS [RoHS] es necesario que el producto no tenga más de 0,1% en peso de plomo en su totalidad.

Vidrio EG2758

Igual que en el vidrio anterior, el vidrio EG2758 es un vidrio con un alto contenido de óxido de plomo en su composición. Según los ensayos de mojabilidad realizados, la temperatura de sellado estudiada en esta combinación de materiales es de $540\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Según los valores de CTE de cada material presentados en la tabla 4.3.4 se trata de una unión a compresión.

Tabla 4.3.4. Materiales y valores de CTE utilizados en el sellado con el vidrio EG2758.

	BASE	VIDRIO	PASADOR
MATERIAL	Aluminio 6082	EG2758 PbO, Zn	Kovar®
CTE /$^{\circ}\text{C}^{-1}$	$23,1 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$

En la figura 4.3.11 se presenta el montaje de la base de grafito junto los tres componentes que componen la pieza GTMS, así como el tipo de sombrero utilizado para garantizar la unión.

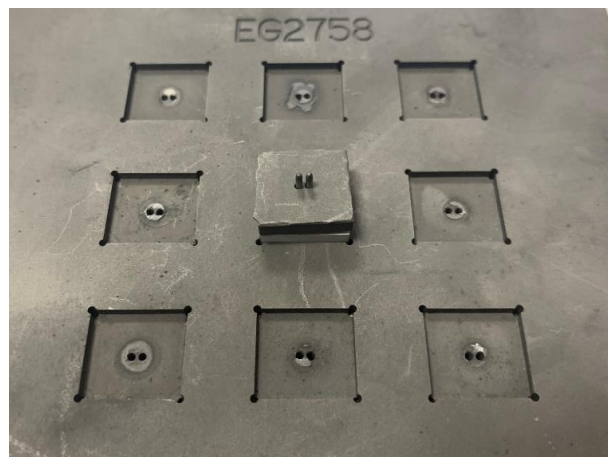


Figura 4.3.11. Montaje previo al sellado del grafito con los componentes seleccionados: base de aluminio, vidrio EG2758 y pasadores de Kovar®.

En la tabla 4.3.5 se muestra el resumen de ensayos realizados con el vidrio EG2758, presentando el nombre de la prueba, la temperatura y el pasador utilizado en el sellado, así como el resultado que presenta cada ensayo según la hermeticidad de la unión.

Tabla 4.3.5. Resumen de los ensayos realizados con el vidrio EG2758.

TABLA 4.3.5 CONFIDENCIAL

En primer lugar, se observa, en algunas de las pruebas realizadas, que el grafito se queda enganchado al vidrio. Por otro lado, en aquellas pruebas que se determinó una hermeticidad correcta, se observa que la temperatura de sellado se encuentra dentro del parámetro determinado en los ensayos de mojabilidad. Aun así el ángulo de mojabilidad fue mayor a 90°, presentando una unión del vidrio con la base de aluminio con un menisco negativo, no aceptado según normativa MIL-STD-883. Este menisco conlleva que, en determinadas ocasiones, como por ejemplo en la prueba AI2758.11, se presente un agujero en la unión creando una unión no hermética.

En las figuras 4.3.12 y 4.3.13 se muestra el resultado de la unión generada entre el vidrio EG2758 y el aluminio en las diferentes pruebas que presentan un valor de hermeticidad correcto, pero con el menisco negativo en la unión. Los tres casos presentan estos meniscos negativos en el vidrio que pueden acabar derivando en fugas en la unión vidrio – base. Por tanto, pese a que al comprobar la hermeticidad es correcta, no se pueden aceptar los resultados como buenos debido al tipo de menisco que presenta la unión vidrio - base.

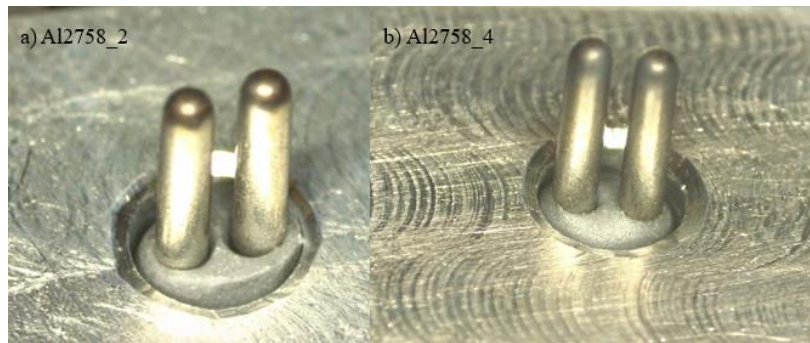


Figura 4.3.12. Muestras de los ensayos Al2758.2 y Al2758.4, donde se generó una unión hermética, pero menisco negativo entre el vidrio y la base.



Figura 4.3.13. Muestra del ensayo Al2758.10 con unión hermética después de realizar el sellado, pero menisco negativo entre vidrio y base.

Por otro lado, en la figura 4.3.14 se muestra el ensayo correspondiente a la prueba Al2758.5, donde debido a la mala afinidad que presenta este vidrio con el grafito, el sombrero se quedó enganchado. Por mucho que se retire el grafito a la fuerza, siempre quedan pequeñas partículas incrustadas al vidrio, siendo residuos que contaminan el vidrio y disminuyen su poder aislante entre las diferentes partes metálicas.



Figura 4.3.14. Muestra correspondiente al ensayo Al2758.5 con el sombrero de grafito enganchado al vidrio.

Por último, en la figura 4.3.15, correspondiente al último ensayo realizado, A12758.11, se observa un punto de contacto donde no se generó unión. Pese a que este ensayo se realizó en las mismas condiciones que aquellos que presentan resultados de hermeticidad correctos, debido al menisco negativo que forma el vidrio con la base metálica, es decir, la mala mojabilidad, hace que en determinadas ocasiones se puedan presentar fugas en el sellado vidrio – base.

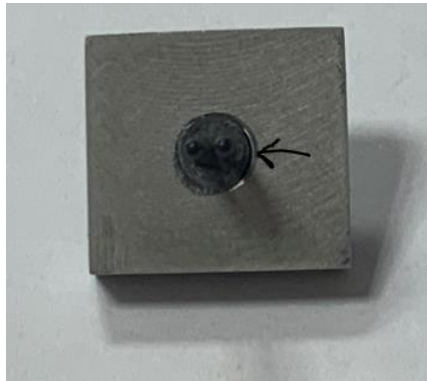


Figura 4.3.15. Muestra del ensayo A12758.11, donde no hay una buena unión debido a un agujero en la unión base – vidrio.

El uso de vidrio EG2758 para unir con bases de aluminio se descarta debido a los resultados presentados en estos ensayos, donde el vidrio genera una unión con menisco negativo. Además, este vidrio es muy similar en cantidad de PbO al vidrio anterior, EG4000, con el cual sí se obtienen buenos resultados. A continuación se muestra el estudio del sellado de aluminio con un vidrio distinto, EG2828, donde a diferencia de los dos vidrios ya presentados, no contiene óxido de plomo en su composición.

Vidrio EG2828

Tal y como ya se ha expuesto, el uso de plomo en la fabricación de piezas GTMS viene determinado según la normativa RoHS [RoHS], donde el producto no debe presentar más de un 0,1% de plomo en peso en la muestra. Debido a esta normativa, se estudia el sellado de vidrios que no contengan plomo en su composición.

Según la tabla 4.3.6, el vidrio EG2828 presenta un CTE de $9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ y, por tanto, se estudió el sellado con pasadores de Alloy 52 y de Kovar®. En el primer caso, el CTE del vidrio y del pasador son similares, siendo la base la que provoca una unión a compresión con el vidrio. Por otro lado, en el caso de utilizar pasadores de Kovar®, la unión generada en la muestra es una compresión reforzada, al presentar los tres componentes CTE distintos entre ellos y ordenados de mayor a menor, desde la base al vidrio y pasador.

Tabla 4.3.6. Materiales y valores de CTE utilizados en el sellado con el vidrio EG2828.

	BASE	VIDRIO	PASADOR	
MATERIAL	Aluminio 6082	EG2828 Bi – Zn – B	Alloy 52	Kovar®
CTE /°C⁻¹	$23,1 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$10 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$

El primer aspecto que se detectó en este vidrio es el cambio de color que presenta al alcanzar la temperatura de sellado. Inicialmente, según se presenta en la figura 4.3.6, el vidrio EG2828 es un vidrio amarillo, mientras que una vez alcanzada la temperatura de sellado adquiere un color grisáceo. En la figura 4.3.16. se muestra el cambio de color que presenta este vidrio al someterlo a la temperatura de sellado, $500\text{ °C} \pm 30\text{ °C}$.



Figura 4.3.16. Vidrio EG2828 después de alcanzar la temperatura de sellado, presentando un cambio de color de amarillo (según la imagen derecha de la figura 4.3.6) a gris.

En la figura 4.3.17 se presenta el montaje de los tres componentes junto con los grafitos utilizados para el sellado. Debido a la dificultad para generar la unión, en este caso se estudia el sellado con un sombrero o bien dos, siendo este segundo caso utilizado para aportar más peso sobre el vidrio.



Figura 4.3.17. Montaje de los componentes de aluminio, vidrio EG2828 y pasadores de Kovar® y Alloy 52, junto con los sombreros de grafito.

En la tabla 4.3.7 se detallan los diferentes ensayos realizados con el vidrio EG2828. [REDACTED]

En los primeros ensayos se determinó que el pasador de Alloy 52 presenta mejores resultados que las muestras selladas con pasadores de Kovar®, es decir, que la unión a compresión acorde es mejor que la unión a compresión reforzada en este vidrio. Con estos resultados se decidió realizar el resto de ensayos de aluminio y vidrio EG2828 junto con pasadores de Alloy 52. Además, en el ensayo A12828.2, realizado con pasador de Kovar®, al analizar la hermeticidad mediante líquidos penetrantes, se determinó que la fuga se encuentra en la unión vidrio – pasador.

Tabla 4.3.7. Resumen de los ensayos en la unión generada entre bases de aluminio y vidrio EG2828.

TABLA 4.3.7 CONFIDENCIAL

Según la tabla 4.3.7, se observa que no se alcanzaron resultados positivos en el sellado con este vidrio. Solo un ensayo consigue una hermeticidad aceptable, aunque el vidrio presenta menisco negativo con el aluminio, motivo por el cual en el resto de casos la hermeticidad no es correcta. Tal y como ya se explica en el estudio de mojabilidad realizado anteriormente, el vidrio EG2828 presenta un ángulo de contacto elevado al sellar con aluminio, es decir una mojabilidad mala ($> 90^\circ$), creando ese menisco negativo en los ensayos realizados.

En las figuras 4.3.18 y 4.3.19 se muestran los resultados del ensayo Al2828.7 y las imágenes mediante microscopio óptico del ensayo Al2828.8, tanto de la parte inferior como superior de la pieza, según se coloca ésta en el grafito. En ambos ensayos se observa que la unión del vidrio con la base presenta un menisco negativo, es decir, el vidrio tiene forma de bola debido a la mala mojabilidad. Este hecho es el responsable de que al comprobar la hermeticidad de las muestras ésta no sea aceptable.

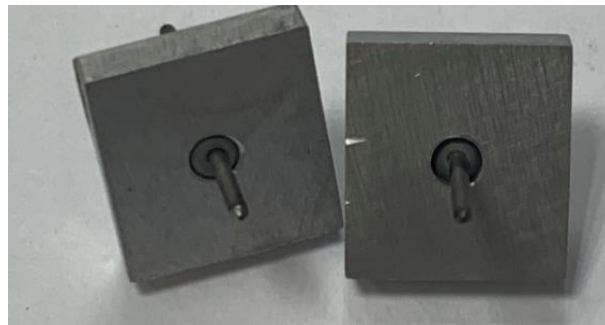


Figura 4.3.18. Unión generada en el ensayo Al2828.7 entre la base de aluminio y el vidrio EG2828 generando una unión no hermética.



Figura 4.3.19. Imágenes de microscopio óptico del ensayo Al2828.8, donde la imagen izquierda corresponde a la parte superior de la muestra, mientras que la imagen derecha a la parte inferior, después de realizar el sellado.

Según los ensayos realizados con este vidrio, no se consiguió una unión hermética con aluminio, presentando el vidrio una mala mojabilidad respecto al metal base. Por tanto, debido a los resultados negativos presentados, se descarta el uso de este vidrio como posibilidad para sellar con aluminio.

Conclusiones de los vidrios estudiados para sellar con aluminio

Durante el estudio del sellado de diferentes vidrios con bases de aluminio se han estudiado los vidrios MLT16, EG2758, EG4000 y EG2828. De los cuatro vidrios solo uno de ellos, el vidrio EG4000 presenta resultados adecuados en cuanto a la unión generada con este metal.

El vidrio MLT16, vidrio con más de un 80% de óxido de plomo, no se une al aluminio a la vez que desprende un polvo negro al someterlo a la temperatura de sellado. Debido a estos dos aspectos se rechaza este vidrio.

Por otro lado, los vidrios EG2758 y EG2828, tal como se presenta en el estudio de mojabilidad, presentan un ángulo de contacto cercano a 110°, es decir una mala mojabilidad respecto al aluminio. Al realizar el sellado de este vidrio con los componentes correspondientes, se observa como esta mala mojabilidad se mantiene, presentándose como una unión con menisco negativo y vidrio en forma de bola, resultando en la mayoría de los casos uniones no herméticas. Debido a estos resultados negativos, la posibilidad del uso de estos dos vidrios con aluminio también se descarta.

Por último, el vidrio EG4000 es el que consigue resultados positivos en el sellado con aluminio. En el estudio de mojabilidad, este vidrio presenta un ángulo de contacto bueno, 69° a 450 °C, es decir, buena mojabilidad. Con estos resultados, y después de realizar los diferentes ensayos para conseguir la temperatura óptima de sellado, se alcanzan las condiciones adecuadas en los ensayos A14000.9 y A14000.10. [REDACTED]

Las muestras correspondientes a estas condiciones de ensayo presentan una hermeticidad mejor a 10^{-8} bar·cm³·s⁻¹, mientras que después de un proceso de limpieza en un baño de ultrasonidos a 65 °C durante 15 minutos, la resistencia eléctrica es mejor a 10^4 MΩ.

Por otro lado, al realizar los ensayos de ciclos térmicos entre -65 °C y 150 °C, correspondientes al test C del método 1010.9 *Temperature Cycling* de la norma MIL-STD-883, las muestras con vidrio EG4000, bases de aluminio y pasadores de Kovar® mantienen su resistividad eléctrica pero disminuyen la hermeticidad de la unión generada entre el aluminio, el vidrio y el pasador. Por ello, se concluye que este vidrio es aceptable si no debe someterse durante su ciclo de vida a un ciclo térmico en condiciones de trabajo, mientras que en caso de tener que resistir cambios de temperatura, esta combinación de materiales no se podrá utilizar debido a la disminución de su hermeticidad.

4.3.2. Titanio

El titanio es un metal con una combinación de propiedades químicas y mecánicas que permiten emplearlo en diferentes aplicaciones. En esta tesis se utiliza una aleación de titanio - aluminio - vanadio, Ti6Al4V, correspondiente a titanio grado 5. Esta aleación presenta una alta resistencia a la corrosión y bajo peso, siendo una buena solución para sectores desde el industrial hasta el aeronáutico.

El primer análisis que se realizó sobre las bases de titanio, igual que en las bases metálicas de aluminio, fue estudiar la microestructura que presenta dicho material. En el caso de esta aleación, fue necesario el uso de reactivo Kroll para realizar el ataque de la microestructura que presenta el titanio. Este reactivo se compone de 3 ml de ácido fluorhídrico, 6 ml de ácido nítrico y 100 ml de agua.

Después de realizar el corte metalográfico, el desbaste y pulido, así como el ataque mediante el reactivo de Kroll, se obtienen las imágenes presentadas en las figuras 4.3.20 y 4.3.21. La microestructura correspondiente a la aleación de titanio de grado cinco corresponde a granos equiaxiales de la fase α del titanio, estabilizada por el aluminio. Por otro lado, las zonas oscuras corresponden a una matriz de agregado laminar α y β que rodea los granos de esta fase α . Esta segunda fase se estabiliza gracias al segundo elemento aleante, el vanadio. La combinación de aluminio y vanadio, permite obtener una aleación de titanio con una combinación estable de las dos fases que lo forman, fase α y β .

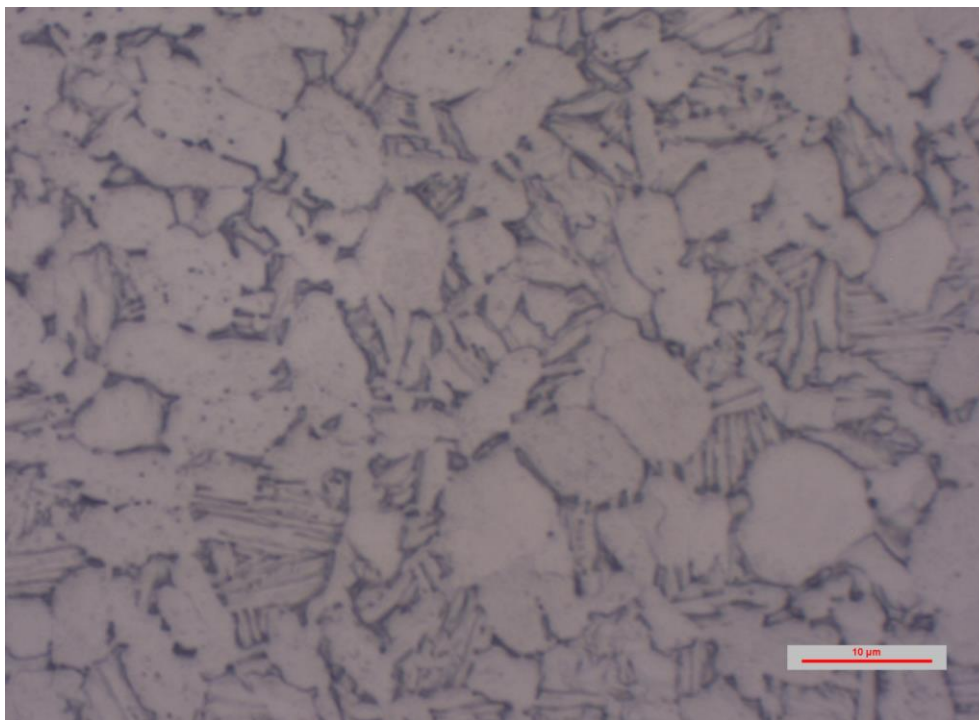


Figura 4.3.20. Metalografía de las bases de la aleación de titanio Ti6Al4V

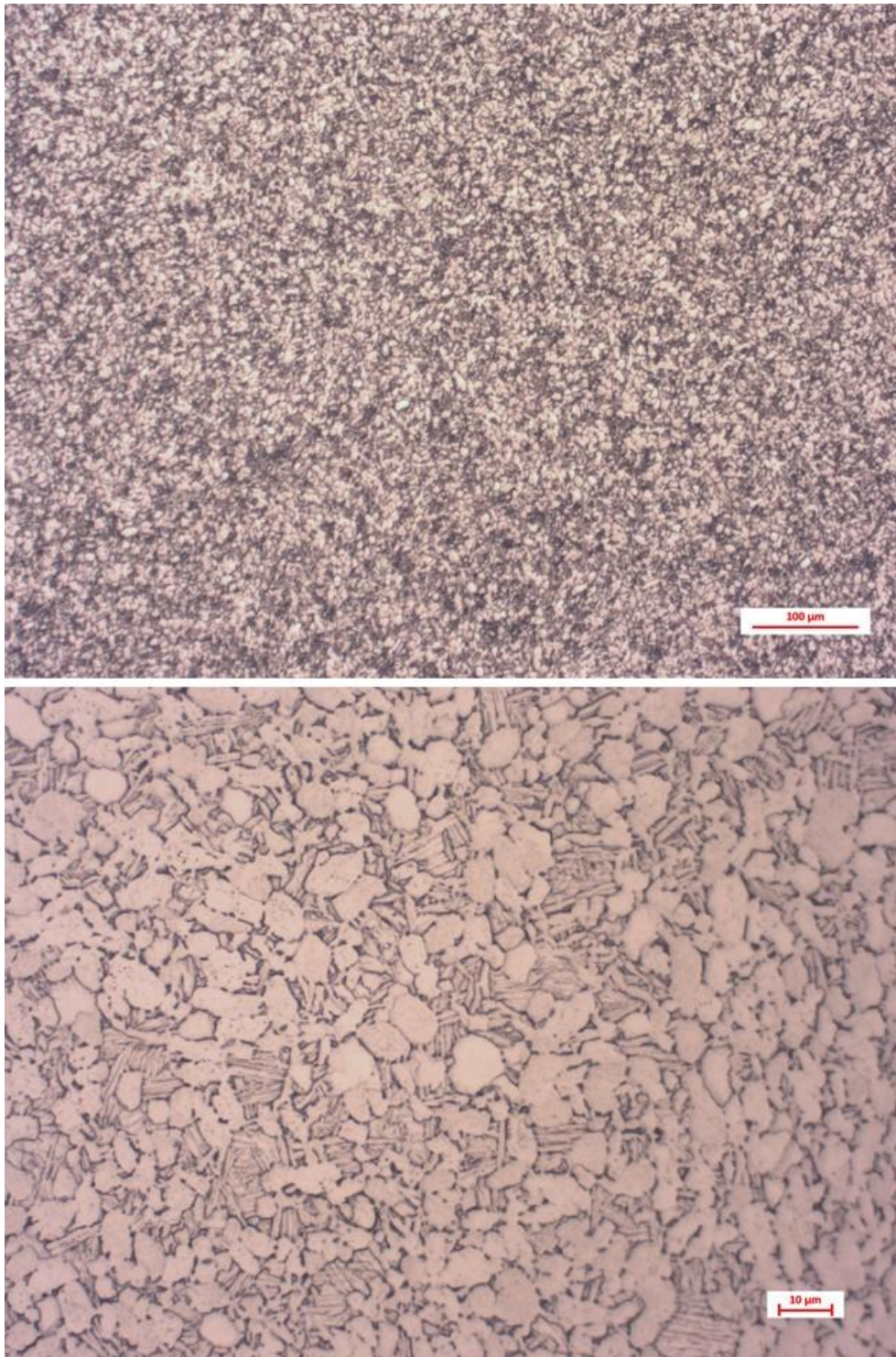


Figura 4.3.21. Metalografía de las bases de la aleación de titanio Ti6Al4V

Igual que en el resto de metales utilizados para las bases, se analizó su dureza Vickers. Después de realizar el ensayo en las mismas condiciones que el resto de metales, se obtiene un valor promedio de dureza Vickers de 334 HV. Por tanto, de todos los metales utilizados como base para el sellado vidrio – metal, el titanio es el metal con una mayor dureza.

Uno de los problemas principales que presenta el sellado con titanio es el uso de atmósferas reductoras de N_2 / H_2 . A alta temperatura y en presencia de atmósferas reductoras, el titanio reacciona y conlleva una nitruración en la superficie del metal. Por este motivo, el sellado GTMS con titanio es necesario realizarlo en atmósferas inertes, por ejemplo, atmósfera de argón. Además, en este apartado se analiza el uso de atmósferas de argón de distinta pureza, determinando la influencia que aporta cada una de ellas sobre el titanio durante el proceso de sellado.

Entre los vidrios estudiados, la empresa Mansol Preforms [MAN15] aporta como posibles soluciones dos vidrios, el MLT20 o el MLT19. Este segundo vidrio corresponde a un vidrio de la familia SRBAL, detallado en el apartado 3.1.8. La empresa Elan Technologies [ELAN17] aporta como vidrio el Elan91, correspondiente a la familia de los vidrios CABAL. Por último, ElectroGlass Products [EGP20] aporta tres posibles vidrios. Por un lado, el vidrio EG9410 con óxido de plomo en su estructura, mientras que los vidrios EG2828 e IN3 no presentan plomo. El vidrio EG2828 es un composite de bismuto – zinc – boro, ya explicado en los ensayos realizados con aluminio, mientras que el IN3 es un vidrio principalmente base silicato.

Vidrio MLT20

El vidrio MLT20 es un vidrio compuesto principalmente por SiO_2 , Al_2O_3 y B_2O_3 , siendo la proporción de estos compuestos un 70% de su composición. Además de estos compuestos principales, y a diferencia del resto de vidrios estudiados, el MLT20 presenta otros compuestos no utilizados hasta ahora en el resto de vidrios: óxido de zirconio (Zr_2O), flúor (F), óxido de bismuto (Bi_2O_3) y óxido de litio (Li_2O), tal y como se lista en la tabla 4.3.8.

Tabla 4.3.8. Composiciones porcentuales en peso del vidrio MLT20.

	MLT20 / %		MLT20 / %
Al_2O_3	6,2	Fe_2O_3	0,09
SiO_2	46,0	ZrO_2	3,3
B_2O_3	18,8	ZnO	1,8
K_2O	3,4	Li_2O	3,6
Na_2O	1,6	Bi_2O_3	4,1
CaO	0,05	F	1,0
P.C.	10,9		

Tal como se ha explicado en el apartado 4.1, el vidrio MLT20 también se estudió durante la estancia en el *Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV)*. Durante este estudio se determinaron las temperaturas características mediante microscopía de calefacción y se analizó el vidrio mediante un Análisis Térmico Diferencial (ATD).

En la figura 4.3.22 se muestra la representación de los datos obtenidos en la microscopía de calefacción, así como el resultado del ensayo ATD. Se observa que este vidrio no presenta cristalización en su estructura, determinando en el análisis de ATD únicamente una temperatura, la temperatura de transición vítrea. En la tabla 4.3.9 se recogen los valores de temperatura característicos obtenidos mediante los dos análisis nombrados.

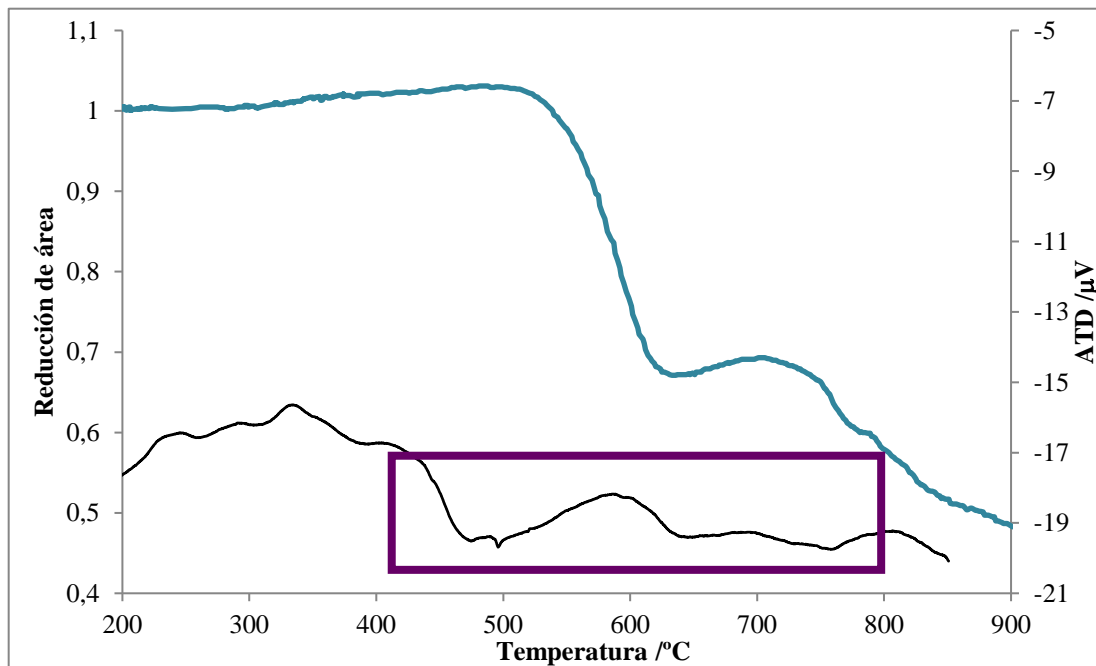


Figura 4.3.22. Gráfico obtenido en los análisis de microscopía de calefacción y de ATD para el vidrio MLT20.

Tabla 4.3.9. Temperaturas características del vidrio MLT20 obtenidas mediante el análisis de microscopía de calefacción a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹.

$\log\eta \pm \sigma / P$		MLT20
12 ± 0,1	$T_g / ^\circ\text{C}$	491
9,1 ± 0,1	$T_{FS} / ^\circ\text{C}$	600
7,8 ± 0,1	$T_{MS} / ^\circ\text{C}$	620
6,3 ± 0,1	$T_s / ^\circ\text{C}$	669
5,4 ± 0,1	$T_B / ^\circ\text{C}$	711
4,1 ± 0,1	$T_{HB} / ^\circ\text{C}$	820
3,4 ± 0,1	$T_F / ^\circ\text{C}$	1.020

El vidrio MLT20 es un vidrio con un CTE cercano al CTE del Kovar®, y por ello, los pasadores utilizados en esta unión son de este metal. Según las especificaciones del proveedor, la temperatura de sellado de este vidrio se encuentra entre 700 °C y 750 °C.

Tabla 4.3.10. Materiales y valores de CTE utilizados en el sellado con el vidrio MLT20.

	BASE	VIDRIO	PASADOR
MATERIAL	Ti6Al4V (Titanio grado 5)	MLT20	Kovar®
CTE / °C⁻¹	8,6·10 ⁻⁶	6·10 ⁻⁶	5,5·10 ⁻⁶

A esta temperatura se consiguió un sellado del vidrio adecuado, presentando una unión hermética, aunque con el vidrio desbordado sobre la base metálica. El resultado de este ensayo, prueba TiMLT20.3, se muestra en la figura 4.3.23. El ensayo se realizó en el horno continuo para determinar el resultado al sellar el titanio en atmósfera reductora de N₂ / H₂ y se apreció como las bases de titanio se nitruraron durante el proceso. Debido

a la facilidad que tiene el titanio en reaccionar con el nitrógeno y el oxígeno, es necesario trabajar con una atmósfera inerte y, por tanto, se debe estudiar la atmósfera de argón con el caudal necesario para que el titanio no se oxide. Este estudio se presenta en el apartado correspondiente al vidrio MLT19.

Tabla 4.3.11. Resumen de los ensayos realizados en el sellado de titanio con el vidrio MLT20.

TABLA 4.3.11 CONFIDENCIAL



Figura 4.3.23. Muestras de vidrio MLT20 con titanio selladas en horno continuo a 800°C y atmósfera de N₂ / H₂.

En la figura 4.3.24 se presentan las piezas del ensayo realizado en el horno continuo. Se trata de un vidrio con una elevada porosidad, principalmente por debajo de las 50 µm de diámetro. Aun así, destacan ciertos poros en la superficie del vidrio con un tamaño aproximado de 100 µm y hasta 160 µm.

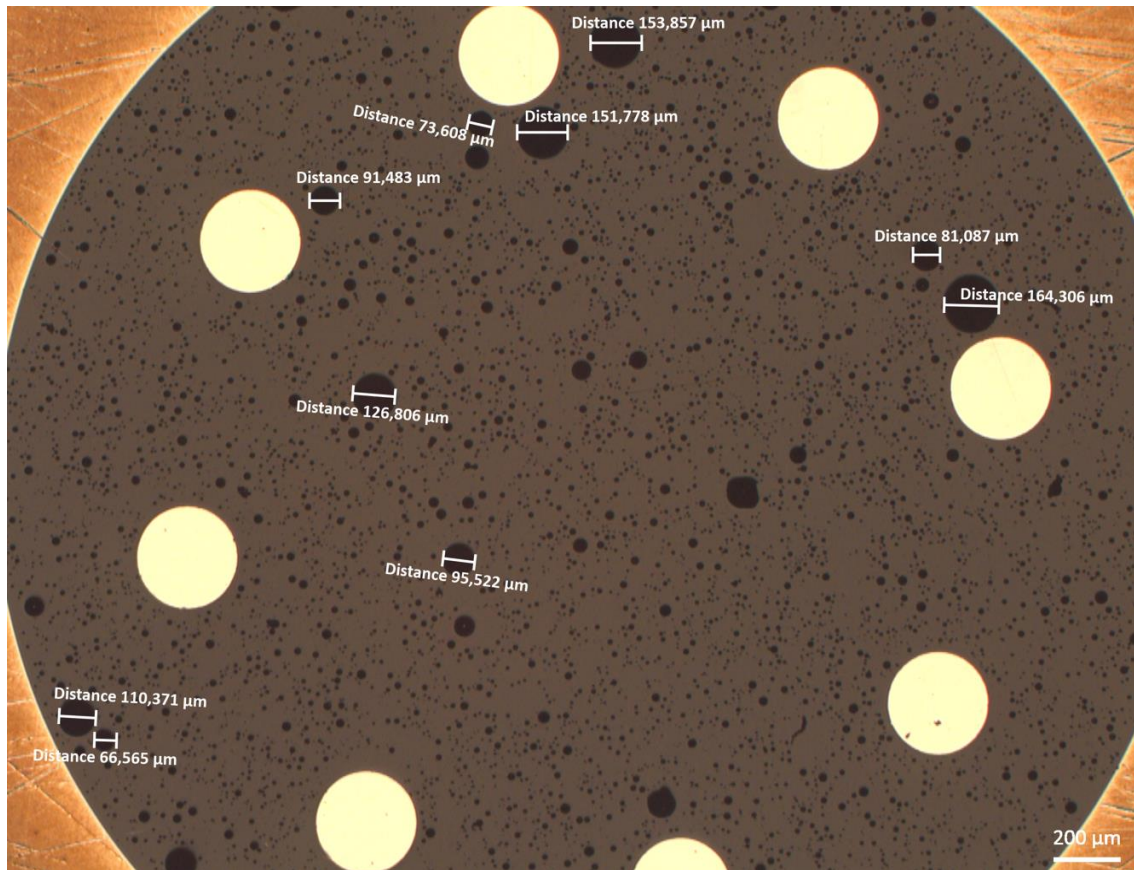


Figura 4.3.24. Imagen de microscopio óptico de las muestras de vidrio MLT20 y base de titanio, selladas a 800 °C en horno continuo.

Después de varios estudios con este vidrio, no se consigue una opción adecuada para el sellado con bases metálicas de titanio. Los resultados obtenidos consisten en piezas con el vidrio desbordado sobre la base, que sí alcanzan la hermeticidad requerida, pero no los requerimientos de vidrio debido a ese desbordamiento. Además, corresponden a piezas fabricadas en los hornos continuos con una superficie oxidada. Por otro lado, aquellas piezas que se consigue que no desborde el vidrio no presentan una correcta hermeticidad. Estas muestras se fabrican en el horno discontinuo, donde el enfriamiento en comparación con los hornos continuos es muy lento.

Uno de los motivos de la unión no adecuada entre el vidrio y el titanio es la presencia de sílice en su composición. Este compuesto genera reacciones en la interfase que disminuyen la calidad del sellado final, impidiendo conseguir un sellado con la hermeticidad requerida. Según explica *Donald*, las reacciones que se producen conllevan estructuras porosas e interfases débiles mecánicamente dado la formación de fases de silicio frágiles y poco adherentes [DON11].

Vidrio MLT19

El vidrio MLT19 es un vidrio compuesto principalmente por óxido de estroncio, correspondiendo a un vidrio de la familia SRBAL [STA16]. Este compuesto, según el análisis químico realizado en el apartado 4.1.1, corresponde a un 50% de la composición en peso del vidrio.

Según el CTE que presenta, $6,9 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, se escoge un pasador de Kovar® y la base de titanio grado 5, Ti6Al4V, para realizar las pruebas de sellado GTMS.

Tabla 4.3.12. Materiales y valores de CTE utilizados en el sellado con el vidrio MLT19.

	BASE	VIDRIO	PASADOR
MATERIAL	Ti6Al4V (Titanio grado 5)	MLT19	Kovar®
CTE /$^\circ\text{C}^{-1}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$

Se realizaron varios ensayos distintos: por un lado, se estudian tres tipos de argón distintos según la pureza, detallados en el apartado 3.2.1 (Ar 5.0, Ar 5.6 y Ar 6.0) y variando a su vez el caudal. Además, se realizaron ensayos en que previamente a iniciar el ensayo se realizó un vacío de 10^{-2} bar, para eliminar todo el oxígeno posible del horno antes de introducir el argón.

Resultados obtenidos al variar el caudal y la pureza de atmósfera de argón:

Inicialmente, se trabajó con una atmósfera de argón 5.0, es decir, un 99,999 % de pureza. Al utilizar este argón se observó que después de realizar el sellado, el titanio presentaba un aspecto oscuro debido a la oxidación que había sufrido durante el sellado. Al aumentar el caudal de argón de $2,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ a $5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ o $7,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$, el aspecto que presentaba mejoraba, pero sin llegar a desaparecer totalmente el óxido.

Con estos resultados, se estudió el sellado con argón 5.6, de pureza 99,9996 %, y argón 6.0, de pureza 99,9999 %. Al estudiar los dos tipos de argón con distintos caudales, se determinó que utilizar argón 6.0 con un caudal aproximado de $2,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$, presentaba resultados similares a utilizar argón 5.6 con un caudal de $5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Los resultados de la fabricación de piezas con argón 5.0 o cualquiera de los otros dos de mayor pureza, se observan

en la figura 4.3.25. Las piezas más brillantes se han fabricado con atmósferas de argón de mayor pureza, disminuyendo de esta forma la cantidad de residuo de oxígeno presente dentro del horno.



Figura 4.3.25. Piezas fabricadas mediante atmósferas de argón de distinta pureza.

Además, se realizaron dos pasos más para disminuir esta cantidad residual de oxígeno en el horno: por un lado, tal y como se observa en la figura 4.3.26, las piezas montadas sobre el grafito se cubrieron con una tapa de grafito. Este montaje permite que el grafito absorba el oxígeno residual que quedó en el horno durante el sellado, y protege las piezas de estar en contacto con oxígeno.

Por otro lado, antes de encender el horno se realizó un proceso de vacío en su cámara interior, con un vacío de 10^{-2} bar, y posteriormente se introdujo gas argón. De esta forma se consigue eliminar en mayor cantidad el oxígeno residual presente en el horno, consiguiendo que el titanio presente un aspecto brillante al realizar el sellado.

Con estos resultados se decidió que las mejores condiciones para realizar el sellado de titanio son con gas argón 5.6 y un caudal de $5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$, además de introducir las piezas dentro de una caja de grafito para retener las ppm de oxígeno que pudieran quedar presentes. Para ayudar al proceso a obtener una atmósfera lo más inerte posible, antes de encender el horno se realiza el vacío en la cámara interior.



Figura 4.3.26. Caja de grafito situada encima de las piezas para absorber las ppm de oxígeno que permanezcan en el horno durante el sellado.

Según los resultados de la tabla 4.3.13, se observa que una temperatura de sellado de 700 °C, temperatura menor a la cristalización del vidrio, no es suficiente ya que el vidrio no fluye para unirse a la base de titanio, tal y como se observa en la figura 4.3.27. La temperatura de sellado no es adecuada ya que se observa como los agujeros destinados a los pasadores no han desaparecido y, por tanto, el vidrio no ha alcanzado la temperatura suficiente para unirse a las partes metálicas.

Tabla 4.3.13. Resumen de los ensayos de vidrio MLT19 junto con bases de Ti6Al4V.

TABLA 4.3.13 CONFIDENCIAL



Figura 4.3.27. Resultado del ensayo Ti19.1 realizado a 700°C en atmósfera de argón 5.0.

[REDACTED]

Los resultados de este ensayo, correspondiente a la prueba Ti19.19, presentan un aspecto del titanio adecuado, y pese a que la unión no fuga, se observa como el vidrio se unió al titanio formando un menisco negativo. Este tipo de menisco no es aceptable según normativa MIL-STD-883. Además, el vidrio se expande formando una bola alrededor del pasador, en algunos casos con la presencia de grietas al realizar dicha expansión.

Debido a que no se consiguen unos resultados repetibles y reproducibles con este vidrio, y que la mojabilidad del vidrio con el titanio no es adecuada al crear menisco negativo, se estudian nuevas posibilidades de vidrios que no cristalicen y puedan formar unión con el titanio. El gran problema que presenta este vidrio es su mala repetitividad debido a la falta de control sobre la cristalización que se genera por encima de la temperatura de sellado. La dificultad de controlar todos los factores que afectan a dicha cristalización que genera la expansión del vidrio, provoca que en un mismo ensayo piezas con buena hermeticidad y un menisco ligeramente negativo, y a su vez, piezas con el vidrio expandido y, por tanto, creando un ángulo de contacto malo ($> 90^\circ$).



Figura 4.3.28. Vidrio MLT19 desbordado en muestras de poca altura (1,65 mm) y expandido en muestras con mayor altura de vidrio (3,30 mm).

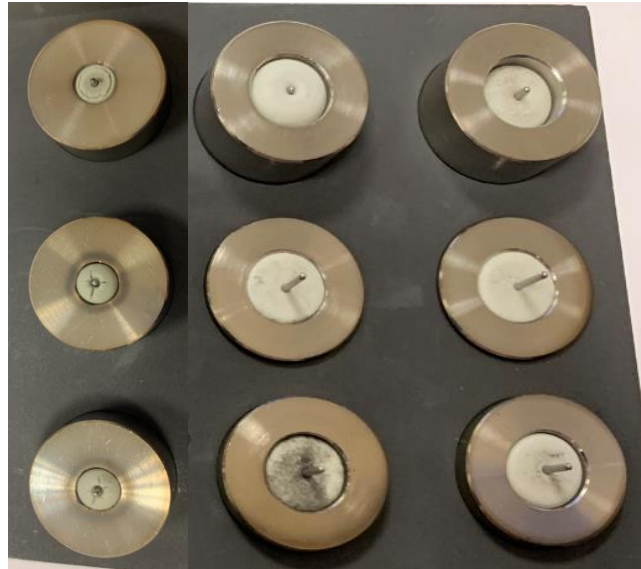


Figura 4.3.29. Vidrio MLT19 expandido y con menisco negativo después de realizar el sellado con titanio.

Vidrio Elan 91

El vidrio Elan 91 es un vidrio de la familia CABAL, es decir, formado por óxido de calcio para ayudar a unir con el titanio y evitar reacciones que empeoren la unión vidrio – metal. Según los datos proporcionados por el proveedor, el vidrio Elan 91 está formado por un 30% de Al_2O_3 , un 40% de B_2O_3 , un 10% de MgO y un 20% de CaO .

Según el valor de CTE de este vidrio y del resto de componentes, tal como se muestra en la tabla 4.3.14, el sellado GTMS se realiza con pasadores de Kovar®.

Tabla 4.3.14. Materiales y valores de CTE utilizados en el sellado con el vidrio Elan 91.

	BASE	VIDRIO	PASADOR
MATERIAL	Ti6Al4V (Titanio grado 5)	Elan 91	Kovar®
CTE /°C⁻¹	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$

Con los datos bibliográficos que aportó el proveedor del vidrio, la temperatura de sellado del Elan 91 corresponde a 900 °C. Sobre este vidrio se realiza un estudio de microscopía de calefacción, así como de ATD, para aproximar mejor esta temperatura. Además, el estudio ATD permite determinar si existe la presencia de cristalización en el vidrio que pueda influenciar en el sellado.

Tabla 4.3.15. Temperaturas características del vidrio Elan91 obtenidas mediante microscopía de calefacción a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹.

log$\eta \pm \sigma$ /P		Elan91
12 \pm 0,1	T_g /°C	613
9,1 \pm 0,1	T_{FS} /°C	640
7,8 \pm 0,1	T_{MS} /°C	690
6,3 \pm 0,1	T_S /°C	750
5,4 \pm 0,1	T_B /°C	781
4,1 \pm 0,1	T_{HB} /°C	950
3,4 \pm 0,1	T_F /°C	1.092
-	T_x /°C	804
-	T_p /°C	848

En la figura 4.3.30 se representan los datos obtenidos en los dos análisis realizados y a partir de los cuales se obtuvieron las temperaturas características mostradas en la tabla 4.3.15. Según la microscopía de calefacción es posible que la temperatura de sellado sea 900 °C, siendo cercana a la temperatura de media bola, es decir, una viscosidad aproximada de 4 Poise.

Si se observa el gráfico resultante del análisis ATD, se obtiene que en primer lugar, se trata de un vidrio con cristalización, inicialmente en 800 °C y un valor pico a 850 °C. Por tanto, se debe probar a sellar a una temperatura inferior a 800 °C para evitar la cristalización del vidrio que debilite la unión, o bien, a 900 °C, permitiendo que el vidrio presente cristalización en toda su superficie.

Otro aspecto destacable que se observa en el gráfico tanto de ATD como de microscopía de calefacción, es la expansión de la muestra, correspondiendo con un segundo pico en el gráfico ATD, marcado con un círculo. Esta expansión puede ser debida bien a que se produce una segunda cristalización en el vidrio, que el vidrio expulsa una serie de gases que habrían quedado ocluidos en su interior durante el sinterizado de la preforma, o bien, el vidrio reacciona con el sustrato generando este proceso. En cualquiera de los casos, no interesa alcanzar ninguno de estos aspectos, ya que puede generar problemas en la unión vidrio – metal y, por tanto, el sellado debe realizarse a una temperatura menor a 900 °C.

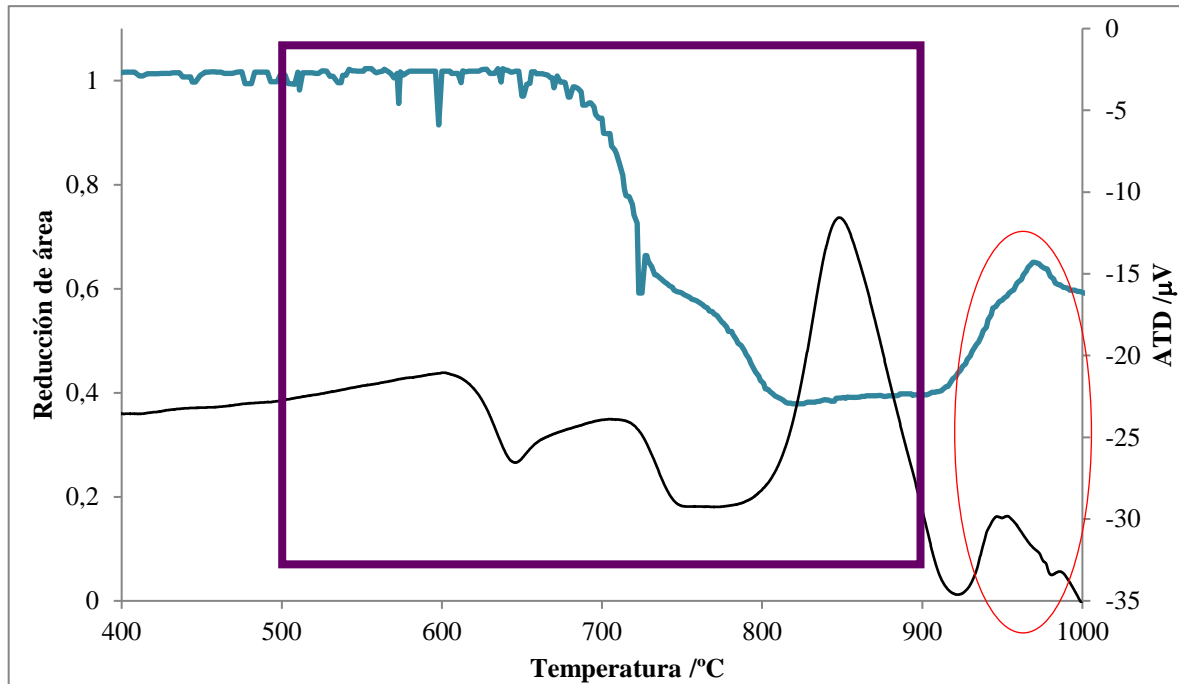


Figura 4.3.30. Gráfico resultante de los análisis de microscopía de calefacción y ATD para el vidrio Elan91.

En las figuras 4.3.31 y 4.3.32 se muestra el resultado de sellar el vidrio Elan 91 con bases de titanio a una temperatura de 780 °C. Se seleccionó dicha temperatura para evitar la posible cristalización en el vidrio que impidiera que se realizara una buena unión entre el vidrio y el metal.

En la figura 4.3.31 se observa como el vidrio no presenta una buena mojabilidad con el titanio, no permitiendo el sellado, ya sea porque no se une en ningún punto de la base, como la pieza izquierda, o bien, porque presenta fugas como la pieza mostrada a la derecha.



Figura 4.3.31. Muestras del sellado de titanio con el vidrio Elan91 a 780 °C, donde no se genera la unión entre ambos.

En la figura 4.3.32 se observa como los pasadores no están unidos al vidrio en todo su perímetro, así como la unión con la base presenta una porosidad elevada e interconectada, responsable de la fuga de la unión. El resto de porosidad presentada en la muestra tiene un tamaño muy pequeño, siendo aproximadamente de 10 μm .

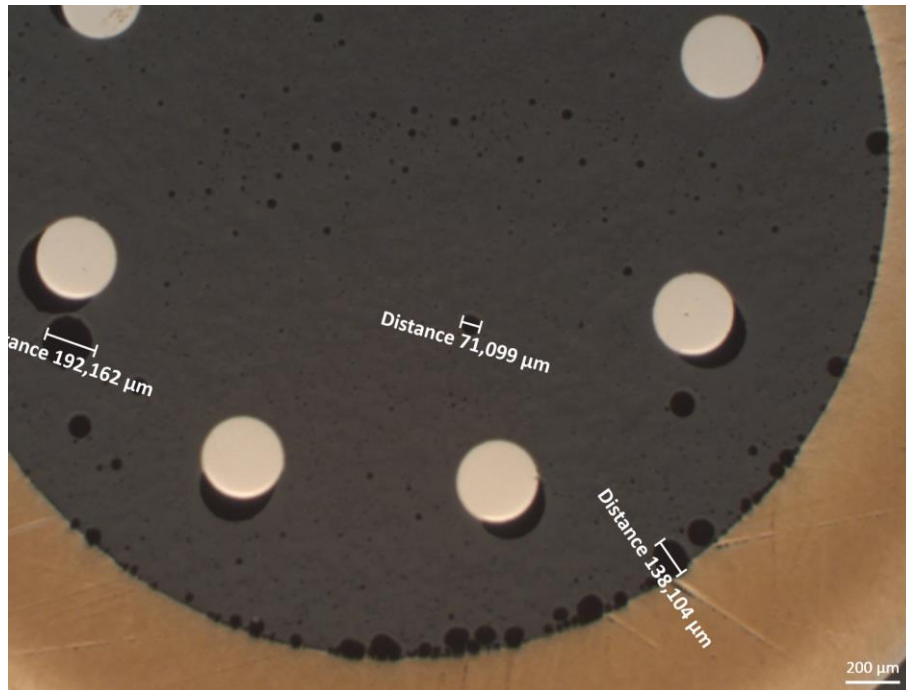


Figura 4.3.32. Imagen de la muestra con vidrio Elan91, base de titanio y pasadores de Kovar® observada mediante microscopio óptico.

Vidrio IN3

El vidrio IN3 es un vidrio de borosilicato que el proveedor proporcionó como posibilidad para sellar con titanio, siempre y cuando se aplicara peso sobre el vidrio.

El uso de este vidrio presenta principalmente dos problemas: en primer lugar, el uso de un vidrio formado por silicatos genera reacciones en la interfase con el titanio que no permite que se genere una unión adecuada; mientras que, por otro lado, el uso de una temperatura tan elevada influye en la estructura del titanio, pudiendo llegar a modificarla y fragilizarla si no se controla. Aún con todo esto, se prepararon muestras con bases de titanio grado 5, vidrio IN3 y pasadores de Kovar®. Tal como se muestra en la tabla 4.3.16, según los CTE de cada uno de los componentes, la unión corresponde a una unión a compresión acorde, ya que vidrio y pasadores presentan un valor de CTE similar.

Tabla 4.3.16. Materiales y valores de CTE utilizados para el sellado con el vidrio IN3.

	BASE	VIDRIO	PASADOR
MATERIAL	Ti6Al4V (Titanio grado 5)	IN3	Kovar®
CTE /°C ⁻¹	8,6·10 ⁻⁶	5,6·10 ⁻⁶	5,5·10 ⁻⁶

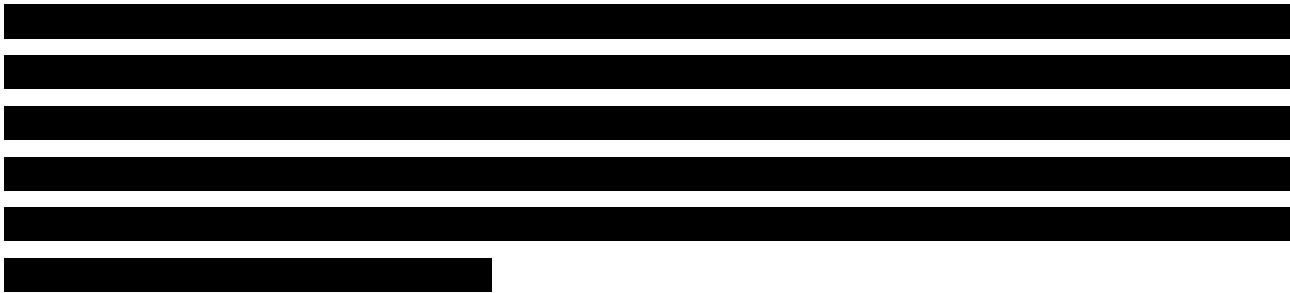


Tabla 4.3.17. Resumen de los ensayos de sellado del vidrio IN3 con titanio.

TABLA 4.3.17 CONFIDENCIAL

Los resultados de los dos ensayos realizados se muestran en las siguientes figuras. En primer lugar, en el ensayo TiIN3.1, sin prácticamente peso y presentado en la figura 4.3.33, se observa como al no aplicar peso sobre el vidrio, éste no se ha unido a la base metálica, obteniendo por un lado el sellado del vidrio con el pasador, pero por otro con la base de titanio. Con estos resultados se concluye que para el sellado de este vidrio es necesario aplicar un elevado peso encima del sombrero de grafito para conseguir una mejor unión.



Figura 4.3.33. Muestras del ensayo TiIN3.1, donde las muestras no presentan sellado vidrio – base debido a la falta de peso.

En cambio, en el ensayo TiIN3.2 se aplicó peso sobre el vidrio IN3. Se analizaron dos casos distintos. Por un lado, se aplicó peso colocando más sombreros de grafito encima, mientras que en otras muestras se aplicó encima del sombrero de grafito pequeñas piezas de hierro que aportan mayor cantidad de peso, hasta 10 gramos. El resultado fue negativo en ambos casos. En el caso de aplicar el peso con grafito, se observa en la figura 4.3.34, como el vidrio se une al titanio formando un menisco negativo, un vidrio en forma de bola, que no permite alcanzar la hermeticidad deseada. Observando los resultados obtenidos se determina que el vidrio IN3 no presenta buena mojabilidad con el titanio.

Por otro lado, si se aumenta el peso sobre el sombrero de grafito mediante piezas de hierro, se observa en la figura 4.3.35 como el grafito se queda enganchado al vidrio. Por tanto, un exceso elevado de peso no es posible en este vidrio ya que provoca que el vidrio atrape al grafito y éste se quede enganchado en la pieza.



Figura 4.3.34. Ensayo TiIN3.2: muestras selladas de titanio y vidrio IN3 con menisco negativo en la unión.



Figura 4.3.35. Ensayo TiIN3.2: muestras con el sombrero de grafito enganchado al vidrio debido a un exceso de peso.

Debido a los resultados obtenidos en este vidrio y las condiciones de trabajo que se deben aplicar, se descarta el uso de este vidrio con titanio dada la mala mojabilidad que presenta con este metal. Es un vidrio de alta temperatura que al ponerlo a 900 °C no consigue unirse al titanio, de manera que, si se pone una cantidad

grande de peso para intentar mejorar la unión, el vidrio desborda enganchándose al titanio y también al grafito. Por otro lado, no es posible aumentar más la temperatura de sellado, ya que el titanio no permite dicha opción al superar la temperatura en que hay cambios de fase en la estructura del titanio, fragilizándola.

Vidrio EG9410

Este vidrio es un vidrio de óxido de plomo, bario y boro, siendo el porcentaje de óxido de plomo mayor al 60%, motivo por el cual el vidrio presenta una temperatura menor de sellado a los vidrios habituales, el SO₅ y el BO₂.

Según los datos aportados por el proveedor, la temperatura de sellado para este vidrio es de aproximadamente 800 °C, y por ello, se realizaron experimentos comprobando si es una temperatura adecuada o es necesario aumentar dicho valor como en casos anteriores. [REDACTED] Igual que en el caso del vidrio MLT19, dado que la limitación de temperatura que presenta el titanio, el sellado se realizó en una atmósfera inerte de argón 5.6 a un caudal de 5 l·min⁻¹.

Tabla 4.3.18. Materiales y valores de CTE utilizados en el sellado con el vidrio EG9410.

	BASE	VIDRIO	PASADOR
MATERIAL	Ti6Al4V (Titanio grado 5)	EG9410	Kovar®
CTE /°C⁻¹	8,6·10 ⁻⁶	7,4·10 ⁻⁶	5,5·10 ⁻⁶

Según los valores de CTE del vidrio, se escogen pasadores de Kovar® para que el CTE sea menor al del vidrio, generando de esta forma una compresión reforzada desde la base con el CTE más elevado hasta el pasador, siendo el componente con menor CTE.

En la tabla 4.3.19 se recogen las condiciones de los ensayos realizados con este vidrio así como los resultados que presenta.

Tabla 4.3.19. Resumen de los ensayos del vidrio EG9410 con bases de titanio.

TANLA 4.3.19 CONFIDENCIAL

Según los ensayos recogidos en la tabla 4.3.19 se observa que ninguno de los ensayos realizados permite alcanzar muestras de titanio con este vidrio que presenten la hermeticidad correcta según la normativa MIL-STD-883. Las muestras con valores de hermeticidad más cercanos al aceptable, es decir, con valores de 10^{-6} $\text{bar}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ y 10^{-7} $\text{bar}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$, son aquellas que presentan el vidrio desbordado como el que se observa en la figura 4.3.36. Esta cantidad de vidrio desbordado no es aceptable y, por tanto, pese a que la hermeticidad se acerca a valores aceptables no se puede seguir dicho camino ya que no es posible tener muestras con exceso de vidrio.

Por otro lado, cuando las muestras se forman con menor cantidad de vidrio para que este no desborde, la unión que se forma del vidrio con cualquiera de las dos partes metálicas, tanto bases de titanio como pasadores de Kovar®, es una unión con menisco negativo donde el vidrio presenta forma de bola. Este aspecto se observa tanto en la figura 4.3.37 como en la figura 4.3.38. Además, en la figura 4.3.37 se observa como el vidrio en la unión con los pasadores al realizar el sellado presenta una serie de grietas que debilitan dicha unión.

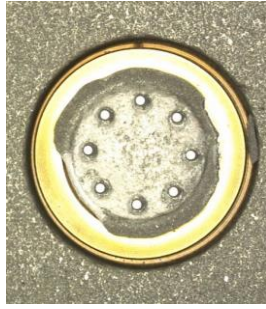


Figura 4.3.36. Muestras del ensayo Ti9410.5 con el vidrio desbordado encima de la base de titanio.

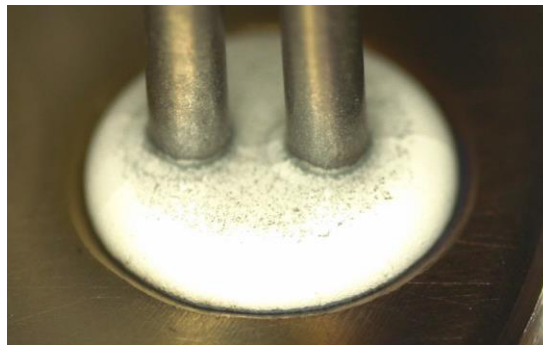


Figura 4.3.37. Muestra con el sellado titanio y vidrio EG9410 con la presencia de grietas del pasador hacia el vidrio.

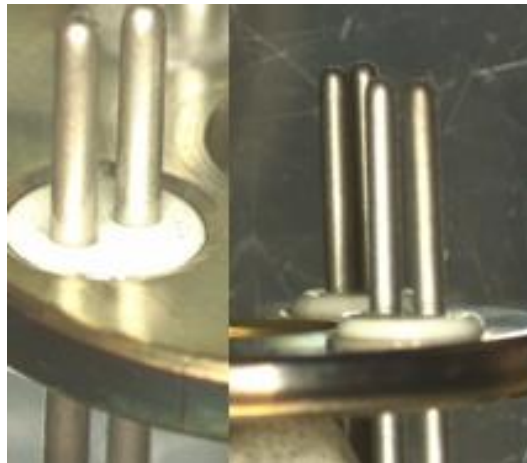


Figura 4.3.38. Muestras de titanio con vidrio EG9410 formando un menisco negativo, indicando una mala mojabilidad de éste con el titanio.

Después de estudiar una serie de vidrios de alta temperatura, entre 700 °C – 900 °C, con resultados que no han cumplido los requerimientos necesarios, se buscaron vidrios de menor temperatura. Como se explica en el apartado 1.3.3, existen diversos compuestos que permiten disminuir esta temperatura de trabajo, siendo un

ejemplo el plomo. En este caso, trabajando con titanio, y siendo éste un metal con un mercado amplio en el sector biomédico, no se han estudiado aquellos vidrios de baja temperatura con plomo. Por tanto, de las alternativas propuestas por el proveedor, se estudió el sellado de titanio con el vidrio EG2828, introducido en el sellado con aluminio.

Vidrio EG2828

En el caso del titanio, evitar vidrios con la presencia de plomo es importante debido a las buenas propiedades químicas y biocompatibles que presenta este metal. Por ello este vidrio podría ser una buena opción para sellar con titanio. Tal y como se explica en el sellado con aluminio, es un vidrio de zinc- bismuto – boro que no presenta la presenta en su composición.

Debido a su CTE, el sellado de este vidrio con bases de titanio se estudió tanto con pasadores de Alloy 52, para crear una unión acorde entre los tres componentes, como con Kovar®, buscando una compresión en la unión vidrio – pasador. A su vez, se estudió también la unión junto a pasadores de molibdeno, teniendo este metal un CTE similar al del Kovar®, $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

En el sellado con este vidrio, debido a la baja temperatura de trabajo, se puede utilizar atmósfera de nitrógeno, ya que no alcanza temperatura suficiente para que se fragilice o modifique la estructura del titanio.

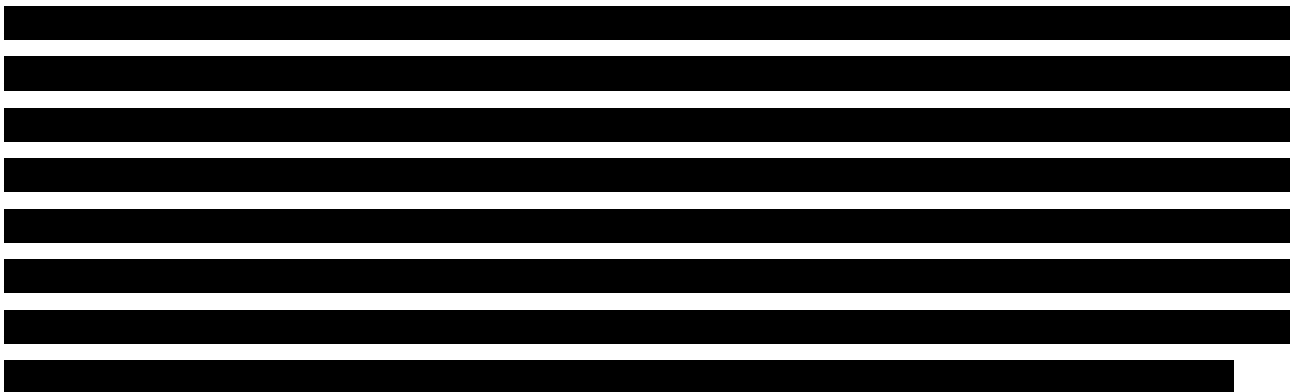
Tabla 4.3.20. Materiales y valores de CTE utilizados en el sellado con el vidrio EG2828.

	BASE	VIDRIO	PASADOR		
MATERIAL	Ti6Al4V (Titanio grado 5)	EG2828	Alloy 52	Kovar®	Molibdeno
CTE /$^{\circ}\text{C}^{-1}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$10 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$

En la tabla 4.3.21 se recogen las características de cada uno de los ensayos que se realizaron. Se indica la temperatura de sellado, la atmósfera utilizada y en caso de mantener las piezas durante un tiempo a temperatura de sellado, el tiempo correspondiente al mantenimiento. Se indica además el tipo de pasadores utilizado en cada ensayo y el nivel de hermeticidad alcanzado, así como la combinación de materiales estudiado.

Tabla 4.3.21. Resumen de los ensayos de vidrio EG2828 con bases de titanio.

TABLA 4.3.21 CONFIDENCIAL



Una de las limitaciones que se encontró al realizar estos ensayos fue la unión con menisco negativo que presentó el vidrio EG2828 respecto a los pasadores por la parte inferior del sellado. En las figuras 4.3.39 y 4.3.40. se observa que la unión formada entre el vidrio EG2828 y cualquiera de los tipos de pasador, tanto Alloy 52 como Kovar® presentan un menisco negativo en dicha unión.

Dado que en las muestras con pasador de Alloy 52 la hermeticidad se encontraba prácticamente dentro de valores aceptados, se realizó un test de choque térmico para verificar el comportamiento del vidrio. [REDACTED]

[REDACTED] Después de realizar el test y comprobar la hermeticidad que presentaban las muestras, se comprobó que las piezas con pasador de Alloy 52, habían mejorado la hermeticidad, siendo ahora mejores a 10^{-8} bar·cm³·s⁻¹ y, por tanto, cumpliendo la normativa MIL-STD-883.

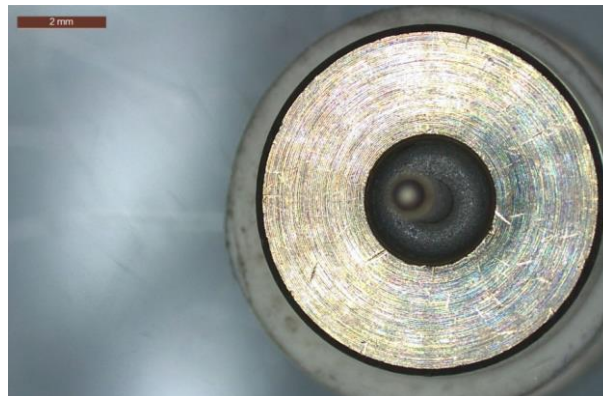


Figura 4.3.39. Muestra del ensayo Ti2828.16 con base de titanio, vidrio EG2828 y pasador de Alloy 52.

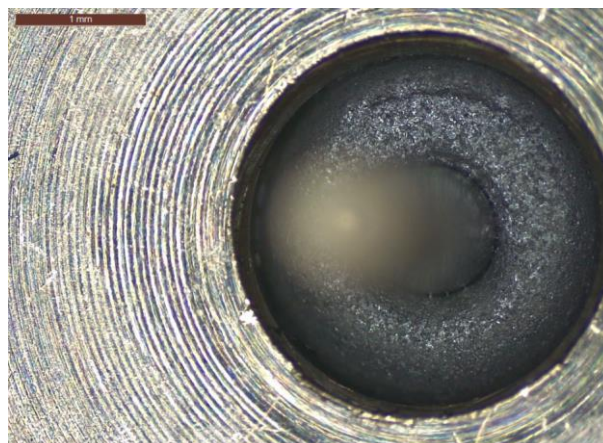


Figura 4.3.40. Muestra del ensayo Ti2828.16 con base de titanio, vidrio EG2828 y pasador de Kovar®.

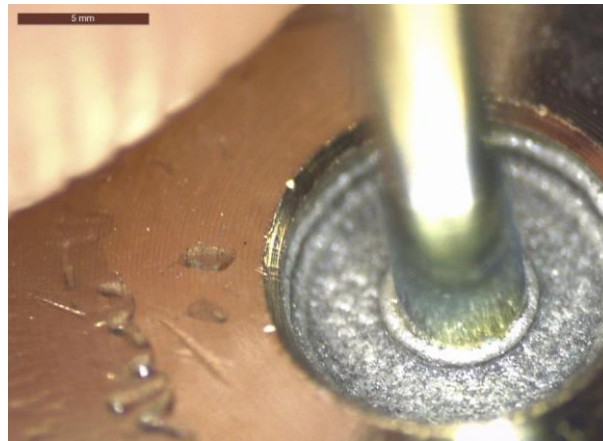


Figura 4.3.41. Muestra del ensayo Ti2828.19 con base de titanio, vidrio EG2828 y pasador de molibdeno.

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

Dados los resultados obtenidos en el sellado de este vidrio con las diferentes partes metálicas y la hermeticidad conseguida, se realiza el test de ciclos térmicos para comprobar la resistencia de esta unión. Como se trata de un vidrio de baja temperatura, igual que en el caso del aluminio, se realizó el test C del método 1010.9 *Temperature Cycling* de la norma MIL-STD-883, donde se sometieron las muestras de -65°C a 150°C durante 10 ciclos.

Después de someter las muestras a los ciclos térmicos correspondientes, se determinó que la hermeticidad que presentaban las muestras seguía manteniéndose por encima de los valores aceptados, y por lo tanto, la unión vidrio – metal seguía siendo hermética.

Por otro lado, esta combinación de materiales presenta un inconveniente, la resistividad eléctrica del vidrio. Pese a que los ciclos térmicos no influyen en este valor, antes de realizar el ciclo térmico, la resistividad eléctrica es inferior a la aceptada por la normativa MIL-STD-883 ($10^4\ \text{M}\Omega$). Las muestras resultantes de la unión hermética entre la base de titanio, Ti6Al4V, pasador de Alloy 52 y vidrio EG2828 presentan una resistividad eléctrica a $500\ \text{V}_{\text{cc}}$ entre $10\ \text{M}\Omega$ y $60\ \text{M}\Omega$. Por tanto, pese a que la unión generada después del sellado y del posterior tratamiento térmico a 200°C sí es hermética, las piezas solo serán aceptables siempre y cuando sus condiciones de trabajo no necesiten una resistividad eléctrica mayor a $10\ \text{M}\Omega$.

Conclusiones de los vidrios estudiados para sellar con titanio

Durante el estudio de la unión de diferentes vidrios con bases de titanio y distintos materiales de pasadores se han estudiado los vidrios: MLT20, MLT19, Elan 91, IN3, EG9410 y EG2828. Durante este estudio, al realizar el sellado dentro del horno discontinuo para cada uno de los vidrios no se ha obtenido ningún vidrio que presente resultados óptimos según la hermeticidad marcada por la normativa MIL-STD-883 (10^{-8} bar·cm³·s⁻¹). Aun así, las muestras con vidrio EG2828 y pasadores de Alloy 52, después de someterse a un choque térmico durante 1 hora a 200 °C presentan valores de hermeticidad aceptables.

En primer lugar, el vidrio MLT20 es un vidrio que únicamente consigue una hermeticidad aceptable según la normativa cuando el vidrio se encuentra en exceso, desbordando a lo largo de la base metálica, característica no aceptada.

El vidrio Elan 91, correspondiente a un vidrio CABAL, no presenta buena mojabilidad con el titanio al no unirse a él.

También presentan una mala mojabilidad los vidrios IN3, MLT19 y EG9410, aunque todos ellos se unen a la base de titanio. Por un lado, el vidrio IN3 necesita una elevada temperatura de trabajo, aproximadamente 900 °C, y exceso de peso encima del vidrio para que éste alcance a unirse al titanio. Si se cumplen estas dos características, el exceso de peso provoca que el sombrero de grafito se quede enganchado al vidrio, mientras que la elevada temperatura de sellado facilita el ataque de las bases de titanio.

En el caso del vidrio MLT19, se trata de un vidrio con una temperatura de sellado de 800 °C con cristalización en su estructura. Este aspecto conlleva que no se obtengan resultados repetibles, además de expandirse el vidrio y presentar un aspecto en forma de bola, creando un menisco negativo en la unión del vidrio con las partes metálicas.

Por otro lado, el vidrio EG9410 es un vidrio con un 60% de óxido de plomo, que igual que los casos anteriores presenta un menisco negativo en la unión con el titanio y con el pasador de Kovar®, incluso con la presencia de grietas desde el pasador hacia el vidrio. Debido a estos resultados con mala mojabilidad, así como la presencia de plomo en su composición, se descarta el uso de este vidrio.

Por último, el vidrio EG2828 es el vidrio con mejores resultados respecto al resto de vidrios. [REDACTED]

[REDACTED] En primer lugar, esta temperatura permite trabajar tanto con atmósfera de argón como de nitrógeno debido a que el titanio no se modifica gracias a la baja temperatura. Por otro lado, se consiguen valores de hermeticidad cercanos al valor marcado por la normativa MIL-STD-883, siendo aproximadamente de 10^{-7} bar·cm³·s⁻¹ en el caso de utilizar pasadores de Alloy 52 [REDACTED]

[REDACTED] Después de realizar los ensayos de ciclos térmicos, el resultado que se obtuvo al someter las muestras a 10 ciclos entre -65 °C y 150 °C fue positivo en cuanto a la hermeticidad que presentan las muestras después de los ciclos térmicos. En cambio, estas muestras después del sellado ya presentan una



resistividad eléctrica demasiado pequeña que no se ve afectado por los ciclos térmicos. Por ello, estas piezas únicamente serán funcionales siempre y cuando no se necesiten más de $10M\Omega$ de resistividad eléctrica para el vidrio, no afectando el ciclo de temperaturas a la hermeticidad de la unión presentada entre el vidrio y las partes metálicas. Queda pendiente en futuros trabajos realizar un estudio de los útiles de grafitos que permitan mejorar la forma que presenta el vidrio al unirse con los pasadores de Alloy 52 seleccionados.

4.4. Otros procesos de fabricación

4.4.1. Pulvimetalurgia

En el apartado 3.6.1 se explica la metodología de fabricación de las muestras de pulvimetalurgia fabricadas por la empresa AMES S.A.

Tal como se observa en la figura 3.6.1, se dispuso de dos muestras: una de acero de bajo carbono y otra con una aleación de hierro y cobre. Sobre estas bases se realizó un proceso de desgasificado para eliminar las impurezas que puedan presentar antes de realizar el sellado. En el caso de la muestra con cobre en su estructura, al realizar este proceso, el resultado fue un cambio de color en la base, de manera que se obtiene una base de color anaranjado, tal como se explica en el apartado 3.6.1.

La figura 4.4.1 presenta el análisis realizado mediante el equipo de rayos X de la base de aleación de hierro y cobre obtenida por pulvimetalurgia. Se obtiene que esta muestra presenta un 57% de hierro mientras un 42% pertenece a cobre.

En la figura 4.4.2 se muestra el montaje de las piezas antes de realizar el sellado, mientras que la figura 4.4.3 muestra el resultado de la unión del vidrio SO5 con las bases fabricadas mediante pulvimetalurgia. Se ha seleccionado dicho vidrio debido al CTE de la base, escogiendo un pasador de Alloy 52 y resultando una unión a compresión.

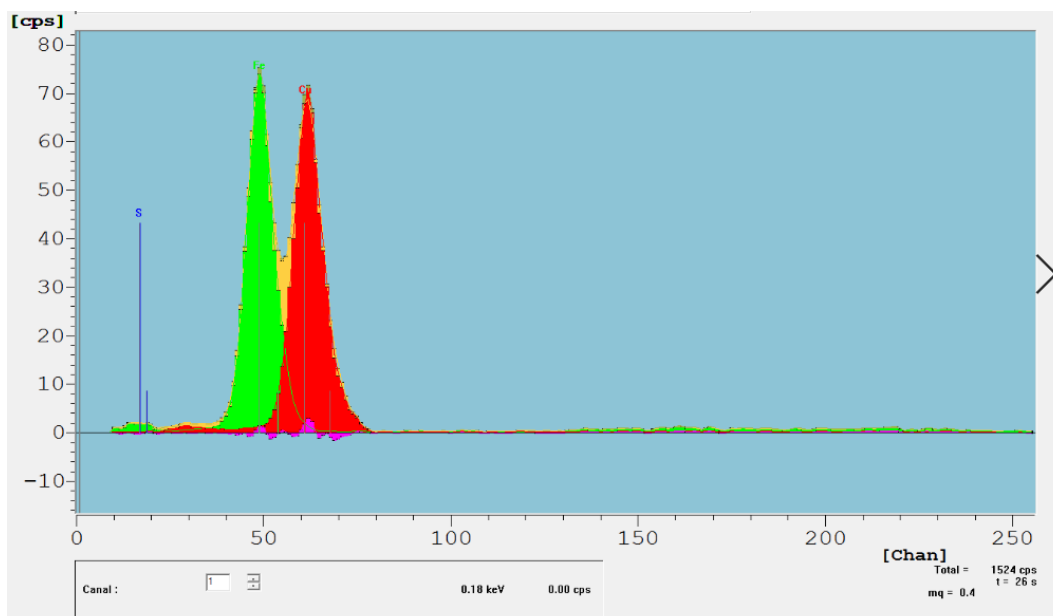


Figura 4.4.1. Análisis de la composición de la pieza aleada con cobre después del sellado.

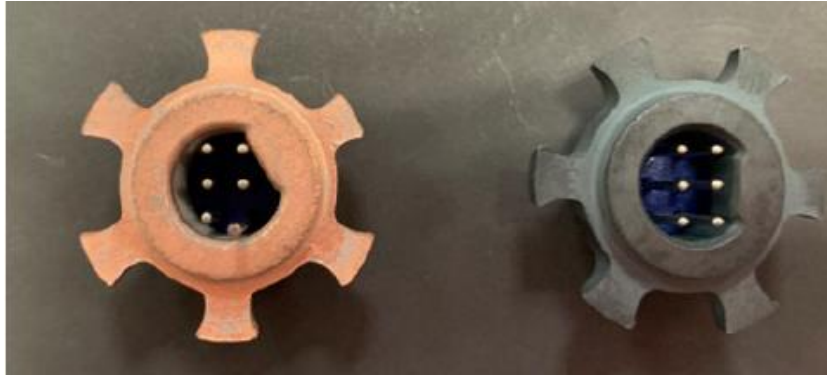


Figura 4.4.2. Piezas con bases de aleación de hierro-cobre y acero de bajo carbono obtenidas por pulvimetalurgia y utilizadas para realizar el sellado GTMS.

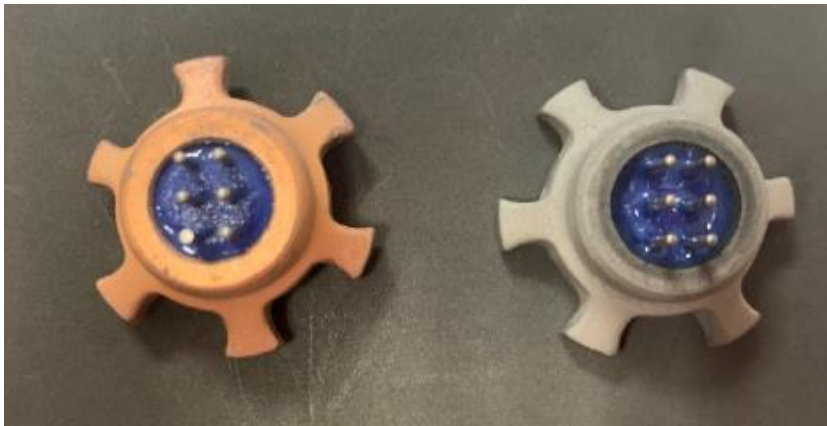


Figura 4.4.3. Resultado del sellado de las bases de pulvimetalurgia obtenidas, con vidrio SO5 y pasadores de Alloy 52.

En las figuras 4.4.4 y 4.4.5 se muestra una imagen ampliada de la unión generada entre el vidrio y las partes metálicas. Tal como se presenta en la metodología, las bases metálicas tienen un cierto grado de porosidad que no permitió alcanzar la hermeticidad requerida. En el caso de la muestra aleada con cobre, la hermeticidad alcanzada es de $10^{-5} \text{ bar}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$, mientras que, si la base es de acero de bajo carbono, la hermeticidad mejora alcanzando un valor de $10^{-7} \text{ bar}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$.

En la inspección visual se observa que el vidrio sube por las paredes de la base creando un menisco positivo, tal como se observa en la figura 4.4.4. Por otro lado, en la figura 4.4.5, se observa como en dicho caso la unión creada entre el vidrio y la base metálica tiene una forma plana. En ambos casos la unión generada es aceptada por la normativa MIL-STD-883 según la forma del vidrio.

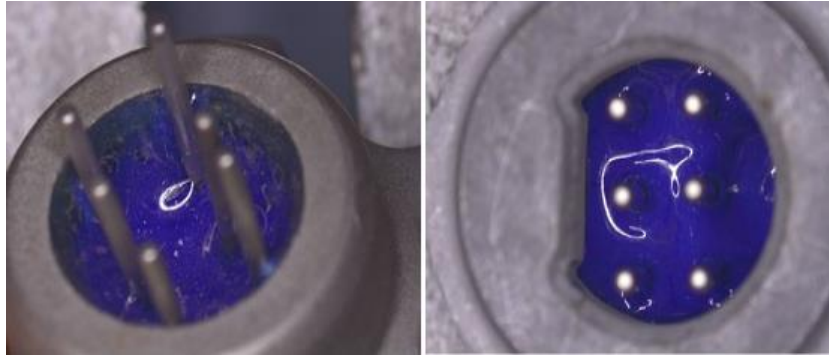


Figura 4.4.4. Imágenes de la unión formada en el sellado GTMS con bases de acero de bajo carbono.

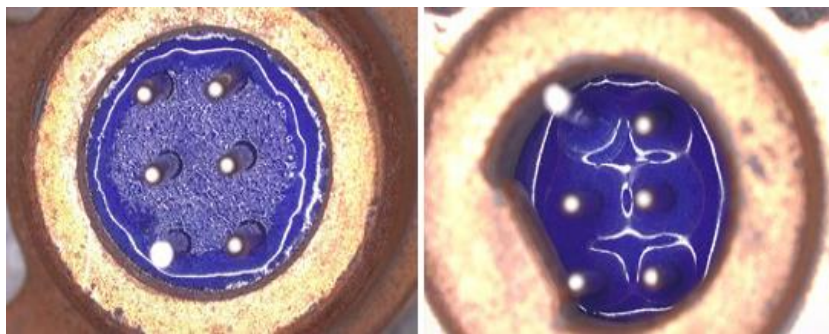


Figura 4.4.5. Imágenes de la unión formada en el sellado GTMS con bases de aleación hierro – cobre.

En el caso de la base de acero de bajo carbono, la hermeticidad alcanzada se acerca más a la requerida por la norma que en el caso de la muestra con cobre. Aun así, no es posible alcanzar la hermeticidad deseada y por ello, se descarta este método de fabricación. Aun así, es un método que a largo plazo y en caso de poder disminuir la porosidad de las muestras, puede llegarse a convertir en una opción alternativa al mecanizado.

4.4.2. MIM

Tal como se detalla en el apartado 3.6.2, se dispone de una pieza suministrada por la empresa Indo-MIM. Se trata de una pieza de acero de bajo carbono y, por tanto, igual que en las muestras de pulvimetalurgia, con la que se realizó el sellado junto a una preforma de vidrio SO5 y un pasador de Alloy 52.

Al realizar la inspección visual de la muestra, según se observa en la figura 4.4.6, el vidrio presenta una unión junto con las partes metálicas sin grietas ni agujeros.

Una vez realizada la inspección visual se procedió a comprobar la hermeticidad de la pieza. Al iniciar el ensayo, se comprobó como el equipo no conseguía realizar el vacío necesario para determinar si cumplían las especificaciones requeridas. En este caso, el equipo solo consiguió alcanzar 10^{-5} bar·cm³·s⁻¹ de vacío, mientras que al añadir Helio el equipo detectó una fuga de 10^{-3} bar·cm³·s⁻¹. Por todo ello, la pieza fabricada por MIM no permite la sustitución frente a piezas mecanizadas, ya que el resultado final no cumple las especificaciones de hermeticidad requeridas.

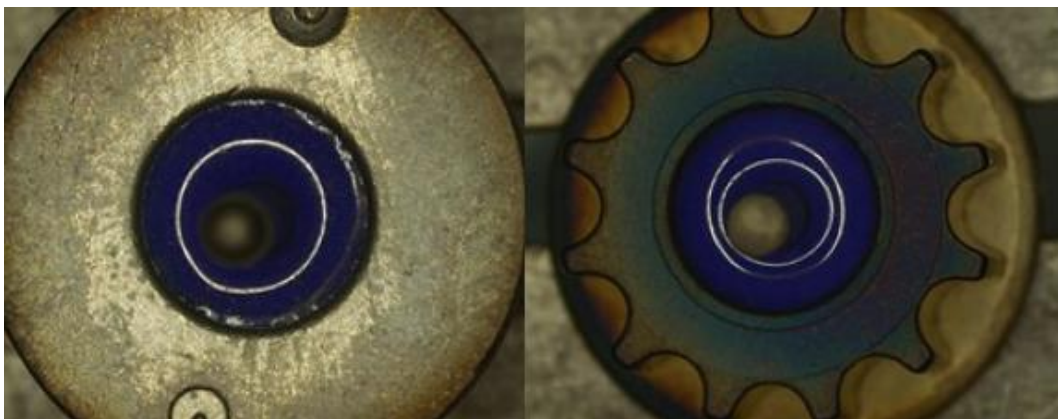


Figura 4.4.6. Muestra con base fabricada por MIM después de realizar el sellado con vidrio SO5 y pasador de Alloy 52.

En la figura 4.4.6 se observa que la unión del vidrio con la base parece correcta. En la figura 4.4.7 se muestra la estructura que presenta la base de MIM mediante microscopio óptico. Se muestra como el material presenta una elevada porosidad, que es el motivo por el cual el equipo de hermeticidad no es capaz de alcanzar el vacío requerido. Por otro lado, en la figura 4.4.8 se muestra la superficie de una base metálica fabricada mediante mecanizado, observando que la base no presenta porosidad y, por tanto, la diferencia en la estructura de las dos muestras es clara.

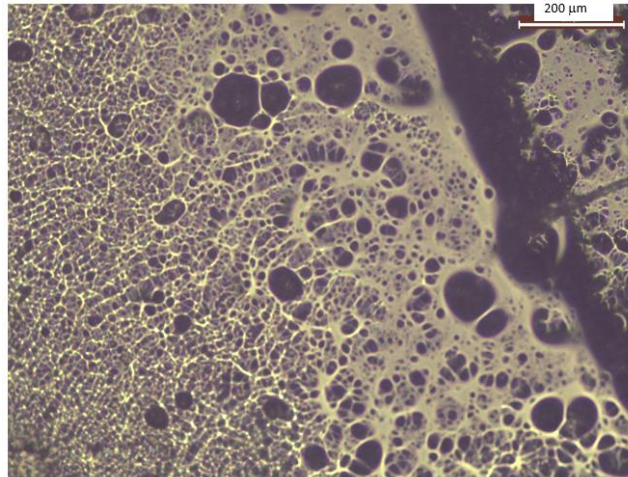


Figura 4.4.7. Estructura de la base fabricada por MIM con una elevada porosidad.

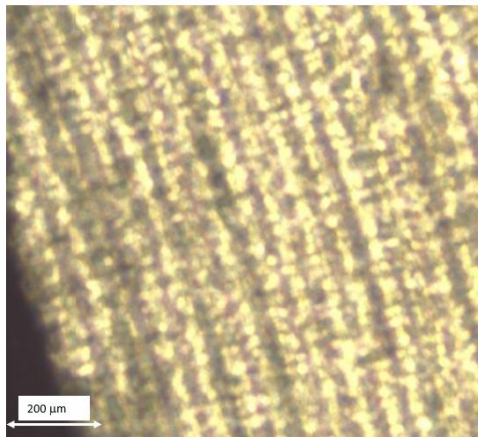


Figura 4.4.8. Estructura de base mecanizada observada en microscopio.

Debido a los resultados negativos tanto de pulvimetalurgia como MIM, así como la inversión que conlleva su investigación, se descartan ambos métodos y se busca una nueva alternativa sobre la cual se puedan modificar los parámetros de fabricación: la fabricación mediante MEAM¹⁰. Para encontrar buenos resultados mediante los dos métodos explicados, es necesario llevar a cabo una investigación del polvo metálico, así como de las condiciones de fabricación. Dado que esta tesis no se centra en dicho estudio y que la espera de resultados puede conllevar tiempos largos, se utilizó el método de MEAM de la Universitat Politècnica de Catalunya para estudiar muestras fabricadas mediante distintos parámetros que puedan ser una buena solución y alternativa al mecanizado. La modificación de dichos parámetros ha de permitir mejorar las condiciones de porosidad que se presentan en las muestras comerciales de pulvimetalurgia y MIM entregadas por las diferentes empresas.

¹⁰ Fabricación aditiva por extrusión de metal

4.4.3. Fabricación Aditiva por Extrusión de Metal (MEAM)

Los primeros ensayos realizados con muestras de MEAM corresponden a piezas fabricadas con polvo metálico de acero inoxidable AISI 316L, tal como se indica en el apartado 3.6.3.

Se escogieron muestras fabricadas mediante impresión rectilínea, mostrando a continuación las dimensiones de dichas muestras antes de realizar el debinding y en la pieza final. El debinding consiste en eliminar el polímero con agua destilada a 60°C durante aproximadamente 14 horas. Posteriormente a dicho proceso, se realizó el sinterizado en un horno tubular con las condiciones indicadas en dicho apartado. En la tabla 4.4.1 se muestran los resultados correspondientes a dichas dimensiones, mientras que en la figura 4.4.9 muestra el aspecto visual que presenta.

Tabla 4.4.1. Dimensiones de las muestras iniciales fabricadas por MEAM antes y después del debinding.

	Diámetro Exterior /mm	Diámetro Interior /mm	Altura /mm
Antes del debinding	20,30	5,50	4,24
Pieza final	20,35	5,63	4,26

Debido a que las muestras proporcionadas presentaban protuberancias en el diámetro interior del disco, se realizó una operación secundaria de pulido para facilitar la unión. En la figura 4.4.10 se observa el pulido realizado en ese diámetro interno hasta igualarlo y conseguir una superficie prácticamente sin rugosidad. Este proceso se realizó debido a que la rugosidad de ese diámetro provocaría que el vidrio no se adhiriera bien al metal y, por tanto, que no haya una buena unión, no alcanzando los requisitos de hermeticidad requeridos.



Figura 4.4.9. Muestras de acero inoxidable 316 fabricadas por MEAM.



Figura 4.4.10. Muestra de acero inoxidable 316 fabricada por MEAM y con el diámetro interior pulido.

En la figura 4.4.11 se presentan las imágenes al realizar el sellado de esta base con el diámetro interior pulido, junto al vidrio SO5 y el pasador de Alloy 52. Pese a que visualmente la unión parece adecuada, al realizar el ensayo de hermeticidad, el equipo no fue capaz de alcanzar un vacío mayor a 10^{-6} bar·cm³·s⁻¹. Además, en el momento en que se hace circular helio para comprobar la hermeticidad de la unión generada, el equipo detectó una fuga igual a 10^{-4} bar·cm³·s⁻¹.

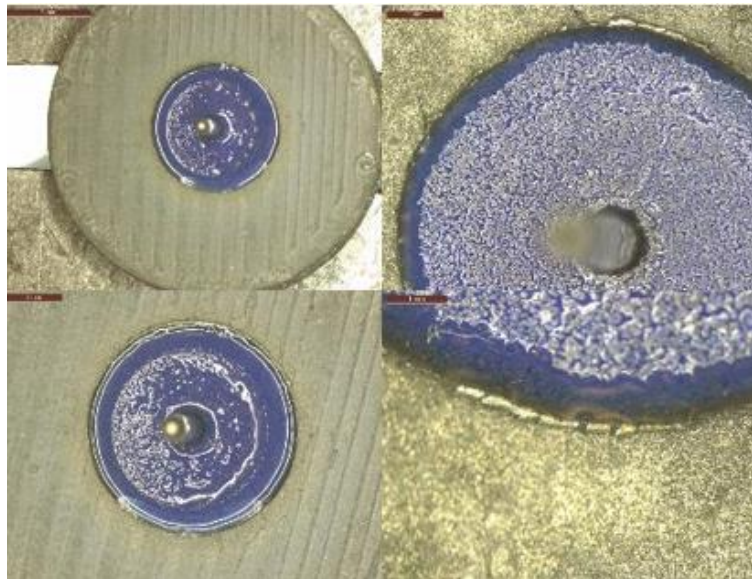


Figura 4.4.11. Imágenes del sellado del vidrio SO5, pasador de Alloy 52 y base de inoxidable 316L fabricada con MEAM.

El aspecto visual parece correcto, y dado que el equipo de hermeticidad no alcanzó el vacío necesario para realizar el ensayo, se realizó un ensayo de hermeticidad mediante líquidos penetrantes. La figura 4.4.12 presenta el resultado de dicho test, mostrando como el líquido rojo no penetró a través de la unión, indicando que la unión vidrio – metal no tiene fugas. Dado que el test de líquidos penetrantes presentó un resultado

correcto sin fugas, se plantean dos hipótesis para justificar el fallo mediante el equipo Helitest: por un lado, al fabricar mediante impresión 3D, la muestra metálica presenta porosidad interconectada, siendo la base la que no permite alcanzar la hermeticidad requerida. Por otro lado, tal y como se observa en la figura 4.4.13, la base presenta una superficie con protuberancias, no solo en el diámetro interior, sino en toda su superficie. Esta rugosidad provoca que el equipo no sea capaz de realizar el vacío necesario para comprobar la hermeticidad de la unión y que al realizar el test con helio detecte la presencia de dicho gas. Por ello, se volvieron a fabricar muestras y se realizó la operación secundaria de pulido en toda la pieza, obteniendo de esta forma una pieza con la superficie con la mínima rugosidad posible.



Figura 4.4.12. Estudio de hermeticidad mediante líquidos penetrantes de la unión generada en el diámetro de la base pulida con el vidrio SO5.0

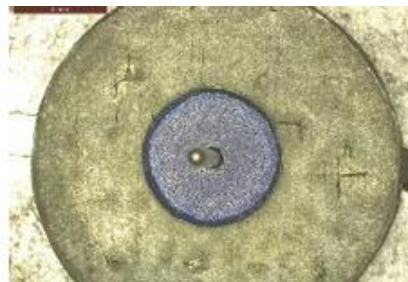


Figura 4.4.13. Base de acero inoxidable 316 fabricada por MEAM con protuberancias en su superficie.

Las nuevas muestras fabricadas presentan unas dimensiones similares a las anteriores: un diámetro exterior de $19,35 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$, un diámetro interior donde va el vidrio de $5,65 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$, y una altura de $2,05 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$. Además, el aspecto de las muestras sigue presentando una elevada rugosidad debido al proceso de fabricación, y por ello, se realizó un proceso secundario de pulido antes de realizar el sellado vidrio - metal. En la figura 4.4.14 se observan las muestras obtenidas en la impresión 3D del acero inoxidable 316, mientras

que la figura 4.4.15 se presentan las muestras después de haber realizado la operación de pulido sobre toda la muestra, tanto el diámetro interno donde se une el vidrio como en las superficies exteriores.



Figura 4.4.14. Piezas de acero inoxidable 316 fabricadas mediante impresión 3D para realizar el sellado vidrio-metal



Figura 4.4.15. Piezas de acero inoxidable 316 fabricadas mediante MEAM, con un posterior pulido para eliminar la máxima rugosidad posible en la base metálica y facilitar el sellado con el vidrio

Según las dimensiones que presentaban las muestras después de haber realizado el proceso de pulido, se escoge una preforma de vidrio SO5 con diámetro 10 mm y altura 1,65 mm. El diámetro interior de la preforma escogida permite utilizar un pasador de 1 mm de diámetro. Esta combinación de materiales seleccionada corresponde a una unión a compresión.

Al realizar el sellado, el aspecto que presentaba la unión se muestra en la figura 4.4.16. Se observa como la unión generada presenta un aspecto adecuado sin grietas ni agujeros. Al comprobar la hermeticidad mediante el test de helio, las muestras presentaban una hermeticidad correcta según los parámetros establecidos por la normativa MIL-STD-883, es decir, una hermeticidad mejor a 10^{-8} bar·cm³·s⁻¹. Por otro lado, al realizar el ensayo de resistividad eléctrica, esta muestra presenta un valor de 10^4 M Ω , tal como se establece en la misma normativa.



Figura 4.4.16. Muestras selladas con bases de acero inoxidable 316 fabricado mediante tecnología MEAM, vidrio SO5 y pasador de Alloy52

Según los resultados obtenidos en el sellado con bases de acero inoxidable obtenidas por MEAM, se obtienen piezas adecuadas para el GTMS según los valores de hermeticidad y resistividad eléctrica requeridos. Se debe tener en cuenta que para obtener un sellado hermético, donde se puedan comprobar dichas propiedades, ha sido necesario realizar un proceso de pulido sobre las muestras para dejar la superficie lisa. La rugosidad que presentaban las bases metálicas antes de el sellado no es aceptable ya que la unión con el vidrio puede no cumplir la hermeticidad requerida, al no generarse la unión. Además, según la figura 4.4.17, se debe vigilar en el momento de fabricar las bases mediante MEAM, ya que algunas de ellas presentan cierta curvatura. Esta curvatura dependiendo de la funcionalidad de la pieza tampoco se puede presentar.

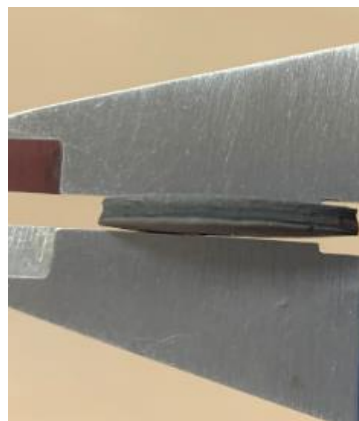


Figura 4.4.17. Curvatura de la base de acero inoxidable 316 fabricada mediante tecnología MEAM antes de realizar ningún proceso

Económicamente, no se pueden comparar la fabricación actual de bases, mecanización, frente a la fabricación de las piezas por MEAM, ya que este proceso de fabricación aditiva se ha realizado en la fabricación de muestras a nivel de laboratorio, no siendo una fabricación industrial.

CAPÍTULO 5.

CONCLUSIONES

Las conclusiones obtenidas en esta tesis doctoral se han dividido en tres apartados: la caracterización del vidrio, el sellado vidrio – metal y utilización de nuevos materiales y procesos para la empresa.

5.1. Conclusiones referentes a la caracterización de los vidrios

Al comparar los resultados obtenidos de los distintos vidrios se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1. En el análisis de la composición, se observó que los vidrios de borosilicato presentan un 10% más de elementos vitrificantes que los vidrios soda-lime. La presencia de menor cantidad de vitrificantes (sílice, alúmina y óxido de boro) y más fundentes (óxidos alcalinos y alcalinotérreos) en los soda-lime, rompen en mayor proporción la red vítrea. Por otro lado, se corroboró que los óxidos de hierro, cromo y cobalto son responsables únicamente de aportar color al vidrio.
2. El tamaño de partícula analizado mostró que todos los vidrios presentan distribuciones amplias y con tamaños de partícula finos, echo que facilita la compactación, sinterizado y posterior fluencia del vidrio en el sellado. Los vidrios de borosilicato y soda-lime analizados, contienen todas las partículas por debajo de 170 μm : un 50% por debajo de 17 μm , mientras que el 90% tiene menos de 70 μm . Estos resultados sirven de base a la empresa para conocer el tamaño de partícula que debe tener el vidrio en caso de introducir internamente la fabricación de las preformas de vidrio.
3. Las temperaturas características analizadas mediante microscopía de calefacción corroboraron que los vidrios soda-lime, con mayor cantidad de elementos fundentes, presentaban una fluencia más rápida al tener menores temperaturas características. Asimismo, los ensayos se realizaron a dos velocidades de calentamiento distintas para comprobar su influencia en el comportamiento de los vidrios. Se demostró que a mayor velocidad de calentamiento, más elevadas eran las temperaturas características de los vidrios BO2 y SO5. Esto es debido a que un calentamiento rápido dificulta el proceso de difusión de las partículas, ralentizando los cambios de comportamiento en el vidrio. Sin embargo en el vidrio MLT19 ocurrió lo contrario, al tratarse de un vidrio que cristaliza durante el proceso de calentamiento. En este caso, cuanto más lento es el calentamiento, más favorece la cristalización, presentando temperaturas características más elevadas al priorizar la cristalización frente a la disminución de la viscosidad del vidrio. [REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
4. Según los diagramas obtenidos en el estudio de rayos X, se comprobó que ninguno de los vidrios presentaba cristalización antes de realizar el sellado. Cabe destacar la presencia de algunos picos correspondientes a los componentes secundarios, debido a que la mezcla de componentes en la fabricación del vidrio no se realiza mediante fundición, sino por mezcla de componentes. Estos picos desaparecieron en los vidrios sometidos a la temperatura de sellado, dado que los componentes difundieron y se mezclaron. Únicamente el vidrio MLT19, al alcanzar la temperatura de sellado, presentó cristalización de una sal de borato de estroncio.

5. La microestructura de las preformas de vidrio mostró una porosidad inferior a 80 μm . Cuando se realiza el sellado vidrio – metal, se debe garantizar que esta porosidad no es interconectada, para cumplir los requisitos de hermeticidad. Asimismo, se corroboró que la mezcla de componentes en la fabricación del vidrio se realiza mezclando los componentes sin fundirlos, observando puntos no homogéneos con diferentes composiciones.

5.2. Conclusiones referentes al sellado vidrio - metal

Se han estudiado muestras con distintas combinaciones de materiales y dimensiones. Bases de acero de bajo carbono, acero inoxidable 316 y Kovar® y, pasadores de Kovar®, Alloy52 y molibdeno. Según cada combinación escogida, se utilizó vidrio de borosilicato (BO2) o soda-lime (SO5). En todas las combinaciones se fabricaron muestras de diámetros de vidrio 6 mm, 10 mm y 16 mm; con alturas de vidrio de 1,65 mm, 3,30 mm y 6,60 mm, variando de esta forma el tipo de unión vidrio – metal generada.

Las conclusiones obtenidas son las siguientes:

1. Todas las muestras fabricadas presentaron valores de hermeticidad y resistencia eléctrica aceptables según la normativa MIL-STD-883, es decir, mejores a 10^{-8} bar·cm³·s⁻¹ y 10^4 M Ω .
2. Al someter las muestras a 10 ciclos de temperatura de 10 minutos en cada etapa, entre 300 °C y -65 °C, las propiedades de las muestras formadas por vidrio soda-lime no se vieron afectadas. En cambio, las muestras con vidrio de borosilicato, sí ven disminuida su hermeticidad cuando tienen un diámetro de vidrio de 16 mm, es decir, cuando el metal base tiene menor espesor y realiza menor compresión sobre el vidrio. Por tanto, en muestras con mayor diferencia de CTE entre base y vidrio, debe garantizarse un espesor mayor de base que permita realzar la compresión necesaria para que la unión sea estable.
3. En los ensayos de presión, se observó que las muestras con menor altura se rompían debido al límite de flexión del vidrio, siendo la presión menor al resto de muestras. En cambio, muestras con altura de vidrio 3,30 mm y 6,60 mm se rompieron debido a la rotura de la unión vidrio – base.
 - El principal factor que afecta a la presión de rotura de la unión vidrio – metal es el diámetro de vidrio: cuanto menor diámetro, mayor es la presión de rotura. Las muestras con diámetro de 6 mm resisten presiones superiores a 230 MPa, mientras que las muestras de 16 mm se rompen a presiones menores a 100 MPa. Por tanto, aumentando el espesor de base metálica, se aumenta la compresión realizada sobre el vidrio, obteniendo presiones de rotura mayores.
 - Por otro lado, la combinación de materiales que mayor presión aguantó fue la combinación de acero inoxidable 316, vidrio soda-lime y pasador de Alloy52. Esta combinación presenta una diferencia de CTE entre base y vidrio mayor, aplicando una mayor compresión, y conllevando una unión más estable a fuerzas externas.
 - Al realizar ensayos en muestras con y sin pasador, se concluyó que la presión de rotura es similar y, por tanto, la unión vidrio – base es la responsable de la pérdida de hermeticidad.

4. Según los resultados obtenidos de los ensayos de presión, se calcularon las constantes necesarias para realizar las simulaciones que permitieran obtener la presión según el criterio de fluencia y la presión de máxima de rotura, concluyendo lo siguiente:
- Las piezas con base de acero inoxidable son las muestras que mayor presión resisten.
 - Las presiones máximas según el criterio de fluencia implican una deformación plástica de la pieza, pero no la rotura de la unión, por ello, son menores a las presiones experimentales.
 - Cuando se compararon las presiones máximas de separación simuladas con las presiones experimentales, se obtuvieron tendencias similares según la geometría de la pieza. Asimismo, los resultados obtenidos por los dos métodos, presentaron ciertas diferencias debidas posiblemente a tres factores. La primera hipótesis que justifica la diferencia entre las presiones de rotura experimentales y simuladas, sobre todo en muestras de diámetro de vidrio menor, es la diferencia en la superficie sobre la cual se ha aplicado la presión. En el caso de las simulaciones, la presión obtenida se ha aplicado a toda la muestra (superficie de base más vidrio), mientras que, experimentalmente, la fuerza de rotura de la unión se aplicó únicamente en el vidrio. Por todo esto, cuanto menor superficie tenga el vidrio, mayor es la diferencia de valores, siendo la presión de rotura experimental mayor. La segunda hipótesis que justifica esta diferencia corresponde a la utilización de una misma constante indistintamente de la geometría de la muestra. Según los valores experimentales obtenidos, se calculó un valor constante promedio para cada combinación de materiales, que posteriormente se utilizó para calcular las presiones obtenidas en la simulación. En futuros estudios, se debe comprobar si la geometría de la muestra influye significativamente en las constantes de simulación. Por último, tal como se detalla en la metodología, se consideró para realizar las simulaciones, que se trataba de materiales isotrópicos y homogéneos.

5.3. Conclusiones referentes al uso de nuevos materiales y procesos

Se ha estudiado el sellado con bases de aluminio, de titanio y bases metálicas obtenidas mediante procesos alternativos al mecanizado.

1. En el sellado con bases de aluminio se estudiaron cuatro vidrios, presentando sólo uno de ellos resultados positivos. Se trata del vidrio EG4000, [REDACTED]. En estas condiciones, se obtuvieron piezas con una hermeticidad mejor a 10^{-8} bar·cm³·s⁻¹ y una resistencia eléctrica superior a 10^4 MΩ. Aun así, este vidrio presentó una limitación ya que, después de realizar los ensayos de ciclos térmicos entre -65 °C y 150 °C, la hermeticidad disminuyó hasta 10^{-4} bar·cm³·s⁻¹ y, por tanto, no resiste estos cambios de temperatura.
2. En el sellado con bases de titanio se estudiaron seis vidrios diferentes, obteniendo resultados positivos en cuanto a hermeticidad, únicamente en el vidrio EG2828 [REDACTED].

El inconveniente de este vidrio es la resistividad eléctrica que presentaba, $10M\Omega$, no alcanzando los requerimientos de la normativa MIL-STD-883.

3. Tanto en el caso del aluminio como el titanio, se obtuvieron dos vidrios con una unión hermética, aunque con ciertas limitaciones. En ambos casos, se prosigue el estudio en la empresa de la unión de estos materiales para la obtención de mejores condiciones de sellado o bien, nuevos vidrios.
4. Por otro lado, se estudiaron muestras fabricadas mediante tres procesos de fabricación alternativos al mecanizado: pulvimetalurgia, moldeo por inyección de metal y fabricación aditiva por extrusión de metal (MEAM).
 - Las muestras con bases metálicas obtenidas por pulvimetalurgia y MIM, debido a su porosidad, no alcanzaron la hermeticidad requerida. Para poder utilizar bases fabricadas mediante estos métodos sería necesario estudiar el polvo de vidrio y el método de fabricación que permitan alcanzar estos resultados, no siendo posible su estudio en esta tesis. Por ello, se deciden estudiar muestras fabricadas por MEAM, donde si se pudieron modificar las condiciones de fabricación para la obtención de una menor porosidad.
 - Las muestras con bases metálicas obtenidas por fabricación aditiva por extrusión de metal (MEAM) eran de acero inoxidable y mostraban en los primeros ensayos que no eran herméticas. Después de realizar un proceso de pulido de la base antes de hacer el sellado, para eliminar la rugosidad de la superficie, se consiguió alcanzar la hermeticidad y resistencia eléctrica requeridas por normativa. Por tanto, se alcanzaron resultados positivos, aunque se debe reducir la rugosidad y curvatura que presentan las muestras para eliminar pasos secundarios.

CAPÍTULO 6.

BIBLIOGRAFÍA

[AIT92] Corning Incorporated, Corning, N.Y. Non-lead Sealing Glasses. Inventores: Aitken, B.G; Bookbinder, D.C; Greene, M.E.; Morena, R.M. Estados Unidos, número de patente 5246890. 1993-09-21.

[ALF20] Riera Brell, A. Estudi de la tècnica de MEAM utilitzant pellets de MIM aplicada a productes comercials. Trabajo de final de grado, UPC, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, 2020.

[ALV17] Álvarez Toral, A. Desarrollo de Métodos de cuantificación empleando técnicas de análisis directo de sólidos con detección por Espectrometría de Masas. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 2017.

[AMES20] AMES Barcelona Sintering S.A. Sant Feliu de Llobregat, 2020. [Consulta: 11 marzo 2020]. Disponible en: <<https://www.ames-sintering.com/es/proceso-de-sinterizado/>>.

[ARC16] Arcam EBM, General Electric Additive. Mölndal, Sweden 2020. Ti6Al4V Titanium Alloy. [Consulta: 20 octubre 2017]. Disponible en: <<http://www.arcam.com/wp-content/uploads/Arcam-Ti6Al4V-Titanium-Alloy.pdf>>.

[ARN62] Bell Telephone Laboratories, Incorporated. Glass – Metal Seals. Inventores: Treptow, A.W. Estados Unidos, número de patente 3029559. 1962-04-17.

[ASM98] ASM International Handbook Committee. *Metals Handbook, desk edition*. Segunda Edición. Estados Unidos: ASM International, 1998. ISBN 0-87170-654-7.

[ASM17] ASM Aerospace Specification Metals, Inc. Florida, EEUU, 2020. [Consulta: 20 octubre 2017]. Disponible en: <<https://www.aerospacemetals.com/>>.

[BEA91] Corning Incorporated, Corning, N.Y. Zinc Phosphate Low Temperature Glasses. Inventores: Beall, G.H.; Dickinson Jr, J.E.; Morena, R.M. Estados Unidos, número de patente 5122484. 1992-06-16.

[BRO97] Sandia Corporation. Sealing Glasses for Titanium and Titanium Alloys. Inventores: Brow, R.K.; Phifer, C.C.; Day, D.E. Albuquerque, número de patente 5648302. 1997-07-15.

[CAR12] Carr, D.S. Lead Compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2012. Vol.20, p. 611 – 619. North Carolina, United States. DOI: 10.1002/14356007.a15_249.

[CAS05] Castro Martínez, L.; Rincón Rincón, E.; Levenfeld Lared, B.; Torralba Castelló, J.M. Moldeo por Inyección de Metales. Estado Actual. *Tecnología@ y Desarrollo, Revista de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente*. 2005. Volumen III. Madrid: Univesidad Alfonso X El Sabio, Escuela Politécnica Superior. ISSN 1696-8085.

[CDTI] VAC-TRON. *Informe Tècnico IDI-20170287: Nuevos Procesos de Fabricación de componentes herméticos mediante tecnologías de unión vidrio – metal, Hito 1*. Canovelles, 31 diciembre 2017.

[CHA03] Chahine, A.; Et-tabirou, M.; Elbenaissi, M.; Haddad, M.; Pascal, J.L. Effect of CuO on the structure and properties of $(50 - x/2) \text{Na}_2\text{O} - x \text{CuO} - (50 - x/2) \text{P}_2\text{O}_5$ glasses. *Materials Chemistry and Physics* 84, Elsevier. 2004. p. 341 – 347. DOI 10.1016/j.matchemphys.2003.11.009.

[CHE07] Chern, T. S.; Tsai, H. L. Wetting and sealing of interface between 7056 Glass and Kovar alloy. *Materials Chemistry and Physics* 104, Elsevier. 2007. p. 472 – 478. DOI 10.1016/j.matchemphys.2007.04.012.

[CLA85] Classic Plating, Inc. Redford, MI, Estados Unidos, 1985. “Electroless Nickel Plating”. [Consulta: 01 mayo 2020]. Disponible en: <<https://www.classicplating.com/En.html>>.

[COM15] Compound Interest. “The Chemistry of Coloured Glass” [Blog]. En: Compound Interest by WordPress. [Consulta: 30 abril 2020]. Disponible en: <<https://www.compoundchem.com/2015/03/03/coloured-glass/>>.

[DON93] Donald, I.W. Preparation, properties and chemistry of glass- and glass-ceramic-to-metal seals and coatings. *Journal of Materials Science* 28. 1993. p. 2841 – 2886. DOI 10.1007/BF00354689.

[DON09] Donald, I. W. *Glass – to – Metal Seals*. Sheffield, UK: Society of Glass Technology, 2009. ISBN 978-09-0068-262-9.

[DON11] Donald, I.W.; Mallinson, P.M.; Metcalfe, B.L.; Gerrard, L.A.; Fernie, J.A. Recent developments in the preparation, characterization and applications of glass- and glass-ceramic-to-metal seals and coatings. *Journal of Materials and Science* 46. 2011. p. 1975 – 2000. DOI 10.1007/s10853-010-5095-y.

[EGP20] ElectroGlass Products. Pennsylvania, Estados Unidos 2020. [Consulta: 20 octubre 2019]. Disponible en: <<https://electroglassproducts.com/us/>>.

[ELAN17] Elan Technology™. Midway, GA, Estados Unidos 2020. Matched seal versus unmatched seals guide. [Consulta: 30 octubre 2017]. Disponible en: <<https://www.elantechnology.com/glass/structural-design-of-glass-to-metal-sealing/matched-seals-versus-unmatched-seals-guide/>>.

[ELAN18] Elan Technology™. Midway, GA, Estados Unidos 2020. Spray Drying. [Consulta: 30 abril 2018]. Disponible en: <<https://www.elantechnology.com/spray-drying/>>.

[FER85] Fernandez Navarro, J.M. *El Vidrio*. Tercera edición. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2003. ISBN: 84-00-08158-7.

- [FOR17] Fortan, M.; Dejang, A.; Debuyne, D.; Rossi, B. The strength of stainless Steel fillet welds using GMAW. *Fifth International Experts Seminar – Stainless Steel in Structures*, 2017. London, UK.
- [FUL25] Fulcher, G.S. Analysis of Recent Measurement of the Viscosity of Glasses. II. *Journal of the American Ceramic Society*. 1925. Vol.8, núm. 12, p. 789 – 794. DOI 10.1111/j.1151-2916.1925.tb16731.x.
- [GAV08] Gavrichev, K.S.; Bolshakob, A.; Kondakov, D.; Khoroshilov, A.; Denisov, S. Thermal transformations of lead oxides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2008. Vol. 92, No. 3, p. 857 – 863. Moscow: Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry. DOI: 10.1007/s10973-007-8590-x.
- [HYP20] HyperPhysics. Georgia Ley de Bragg. Georgia State University 2016. Ley de Bragg. [Consulta: 04 mayo 2020]. Disponible en: <<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/quantum/bragg.html>>.
- [HULL34] Hull, A.W.; Burger, E.E. Glass – to – Metal Seal. *Journal of Applied Physics, American Institute of Physics*. 1934. Volumen 5. DOI 10.1063/1.1745225.
- [INDO20] Indo – MIM® Complexity Simplified. India 2020. [Consulta: 2 abril 2020]. Disponible en: <www.indo-mim.com>.
- [JAC07] Jacobs, M. *Glass – Metal Joining in Nuclear Environment: The State of the Art*. Belgium: Belgian Nuclear Research Centre, 2007. ISSN 1782-2335.
- [JON49] Jones, G.O. Viscosity and Related Properties in Glass. *Reports on Progress in Physics* 12. 1949. p. 133 – 162. Oxford: The Clarendon Laboratory. DOI 10.1088/0034-4885/12/1/307.
- [KLE74] Kleemola, H. J.; Nieminen, M.A. On the Strain – Hardening Parameters of Metals. *Metallurgical Transactions*. 1974. Vol. 5, p. 1863 – 1866. Finland: University of Technology Otaniemi.
- [LIN09] Linde Gas. Protective Atmospheres - Bright Annealing Nonferrous Materials. Linde-Gas. 2009.
- [LIN19] Linde Gas. Hoja de producto de Argón Alta Pureza. ISO 14175-I1-Ar. *Ficha proporcionada por el proveedor de gas*. [Consulta: 14 enero 2019].
- [MAL18] Malvern Instruments Ltd. United Kingdom 2020. Información equipo tamaño de partícula. [Consulta: 20 febrero 2018]. Disponible en: <<https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-3000>>.
- [MAN15] Mansol Preforms Ltd. Suffolk, United Kingdom 2015. [Consulta: 30 octubre 2017]. Disponible en: <<http://mansol-preforms.com/materials>>.

- [MAN18] Mansol Preforms Ltd. Suffolk, United Kingdom 2015. Spray Drying. [Consulta: 20 febrero 2018]. Disponible en: <<http://mansol-preforms.com/services/spray-drying/>>.
- [MAT09] MakeItForm Data Base. 2020. Material properties Database. [Consulta: 20 octubre 2017]. Disponible en: <<http://www.makeitfrom.com/>>:
- [MCC14] M.J. McCann, 2014. Furnace Profile Lehr heating pattern for glass to metal seals. Dynamics of heating and cooling of graphite carriers & contents in reducing atmosphere. . [Consulta: 30 abril 2020]. Disponible en: <<https://www.mccannscience.com/Lehr.htm>>.
- [MCC79] McCormick, J.; Zabraysek, L. A Metallographic Test for Glass – to Metal Seal Quality. General Electric Company. Syracuse, NY. 1979.
- [MIL-STD-883] Department of Defense. MIL-STD-883K: Test Method Standard Microcircuits. EEUU: abril 2016
- [MON14] Montes, J. M.; Cuevas, F. G.; Cintas, J. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Primera edición. Madrid: Paraninfo, 2014. Cap. 13, p. 362. ISBN: 978-84-283-3017-6.
- [MOR45] Morey, G. W. *The Properties of Glass*. Segunda Edición. Nueva York: Reinhold Publishing Corporation, 1945.
- [OLD71] Oldfield, W.; Markworth, A. J. Extension of the “Least Squares” Procedure by Iterative Techniques. *Scripta Metallurgica*. 1971. Vol. 5, p- 235 – 240. Columbus, Ohio: Columbus Laboratories.
- [OLI02] Oliver Olivella, X.; Agelet de Saracíbar Bosch, C. *Mecánica de medios continuos para ingenieros*. Segunda edición. Barcelona: Edicions UPC, 2002. P. 169 – 212. ISBN: 978-84-9880-217-7.
- [OTT66] Otto, E.M. Quilibrium Pressires of Oxygen over Oxides of Lead at Various Temperatures. *Journal of the Electrochemical Society*. June 1966. Vol.113, No. 6, p. 525 – 527. Washington D.C.: National Bureau of Standards.
- [PAS97] Pascual, M. J.; Pascual, L.; Duran, A. Vidrios y vitrocerámicos para soldadura: Usos tradicionales y nuevas áreas de aplicación. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 1997. Vol. 36, Núm. 4, p. 383 – 398. Madrid: Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC.
- [PAS01] Pascual, M. J.; Pascual, L.; Duran, A. Determination of the viscosity-temperature curve for glasses on the basis of fixed viscosity points determined by hot stage microscopy. *Physics and Chemistry of Glasses*. 2001. Vol. 42, p. 61 – 66. Madrid: Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC.

[PAS03] Lara, C.; Pascual, M. J.; Duran, A. Sellos vítreos y vitrocerámicos para pilas de combustible de óxido sólido (SOFC). *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2003. Vol. 42, Núm. 3, p. 133 – 144. Madrid: Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC.

[PAS05] Pascual, M. J.; Duran, A; Prado, M.O. A new method for determining fixed viscosity points of glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*. 2005. Vol. 46, Núm. 5, p. 512 – 521. Madrid: Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC.

[PUL18] Albarracín, D.A. 19 Abril 2018. “Pulvimetalurgia” [Blog]. En: Blogspot. [Consulta: 11 marzo 2020]. Disponible en: <http://pulvimetalurgiaupc.blogspot.com/>.

[RoHS] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea. Directiva 2011/65/UE sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos. *Diario Oficial de la Unión Europea*. Julio de 2011. L 174, p. 88 – 110.

[ROD16] Rodríguez López, S. Propiedades termo-mecánicas de sellos vitrocerámicos del sistema RO-MgO-B₂O₃-SiO₂ (R=Ba, Sr) para SOFC. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Instituto de Cerámica y Vidrio, 2016.

[SCH14] Schott North America. Duryea, PA, Estados Unidos, 2014. Technical Glasses, Physical and Technical Properties. [Consulta: 5 octubre 2017]. Disponible en: https://www.us.schott.com/d/tubing/ffed51fb-ea4f-47d3-972e-5a2c20f123f5/1.2/schott-brochure-technical-glasses_us.pdf.

[STA16] Staff, M. T.; Fernie, J. A.; Mallinson, P. M.; Whiting, M.J.; Yeomans, J.A. Fabrication of a Glass-Ceramic-to-Metal Seal Between Ti-6Al-4V and a Strontium Boroaluminate Glass. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2016. Vol. 13, núm. 5, p. 956 – 965. DOI 10.1111/ijac.12535

[TAN07] Tandon, R.; Neilsen, M.K.; Jones, T.C. Glass-to-Metal Seal development using finite element analysis: Assessment of material models and design changes. 2007. Albuquerque: Sandia National Laboratories.

[VAR79] Varshneya, A.K. The Set Point of Glass in Glass – to – Metal Sealing. *Journal of The American Ceramic Society*. 1979. Vol. 63, Núm 5-6, p. 311 – 315. Cleveland, Ohio: General Electric Lighting Business Group.

[VOL88] Volf, M. B. *Mathematical Approach to Glass*. Amsterdam: Elsevier Science Ltd, 1988. ISBN 044498951X. Capítulo 21, pág. 221 – 227.

[WIL80] Wilder Jr., J.A. Glasses and Glass Ceramics for Sealing to Aluminum Alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1980. Vol 38 & 39, p. 879 – 884. Albuquerque: Sandia Laboratories. DOI 10.1016/0022-3093(80)90548-7.

[ZHA08] Zhang, B.; Chen, Q.; Song, L.; Li, H.; Hou, F.; Zhang, J. Fabrication and properties of novel low-melting glasses in the ternary system ZnO-Sb₂O₃-P₂O₅. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008. Vol. 354, p. 1948 – 1954. Shanghai: University of Science and Technology. DOI 10.1016/j.jnoncrysol.2007.11.007.

CAPÍTULO 7.

ANNEXOS

7.1. ANNEXO A – INFORME MICROSCOPIA DE CALEFACCIÓN

Picture-Analysis Hesse-Instruments
 Identification: **BO2 marron menor 20 micras a 10 K-min** Printed 20/06/2018
 Material: Group: **M.Jesus Pascual** Date of measurement 19/06/2018

MEASUREMENT PROTOCOL

Characteristic temperatures:

Sintering temperature:	n.d.
Deformation temperature:	776°C Deformation range: 776°C - 1015°C
Sphere temperature:	858°C
Hemisphere temperature:	1015°C Flow range: n.d.
Flow temperature:	n.d.

DIN 51730 (1998-4) / ISO 540 (1995-03-15) Determination of sphere temperature according to ISO 717 for cones

Heating profile:

Segm.	Heating rate	End temp.	Dwell time
1	2°C/min	80°C	00:00
2	10°C/min	1300°C	00:00
3	20°C/min	20°C	00:00
4			
5			
6			

Measurement parameters:

Images:	134
Measured data count:	947
Tracked corner angle:	left
Operator:	Luis
Device:	EM12
Measured data folder:	E:\EM12\DATEN\G0807090\IM1806191

Conditions for new images:

First image at:	20°C
Images at least every	-
Area change:	5%
Corner angle change:	10%
Shape factor change:	5%
Temperature change:	10°C

Notes:

(*n.d.* = not determined)

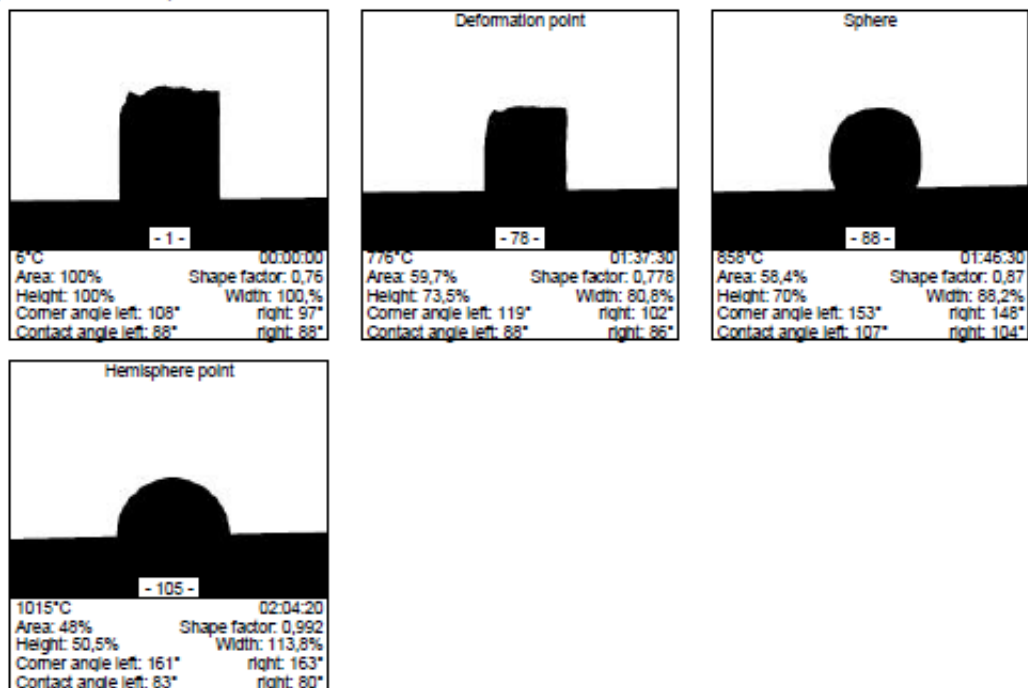


Figura 7.1.1. Informe resultante de la Microscopía de Calefacción sobre un vidrio BO2 marrón pág. 1/6

Picture-Analysis

Hesse-Instruments

Identification: **BO2 marron menor 20 micras a 10 K-min**

Printed 20/08/2018

Material:

Group: **M.Jesus Pascual**

Date of measurement 19/08/2018

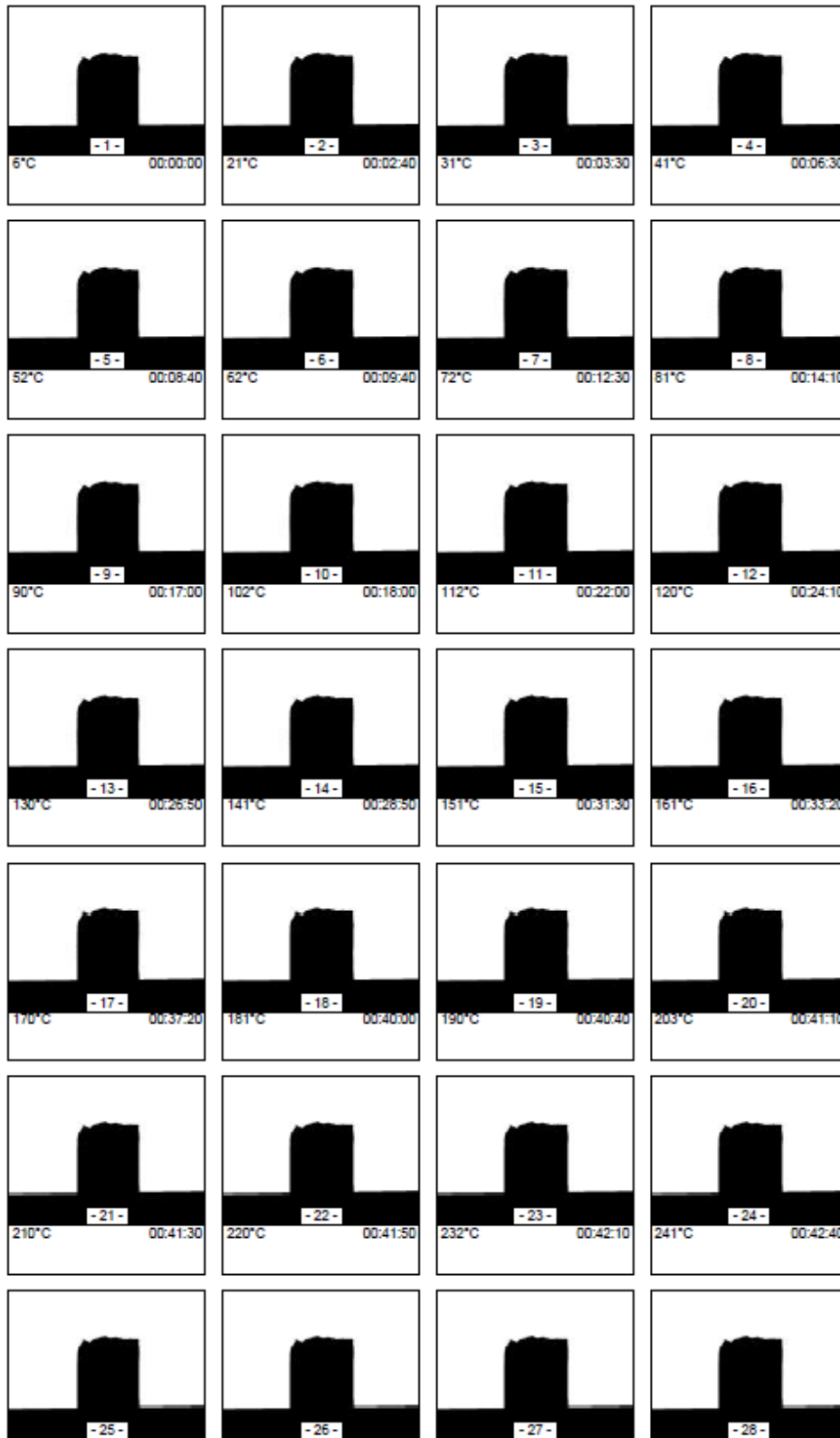


Figura 7.1.2. Informe resultante de la Microscopía de Calefacción sobre un vidrio BO2 marrón pág. 2/6

Picture-Analysis

Hesse-Instruments

Identification: **BO2 marron menor 20 micras a 10 K-min**

Printed 20/08/2018

Material:

Group: **M.Jesus Pascual**

Date of measurement 19/06/2018

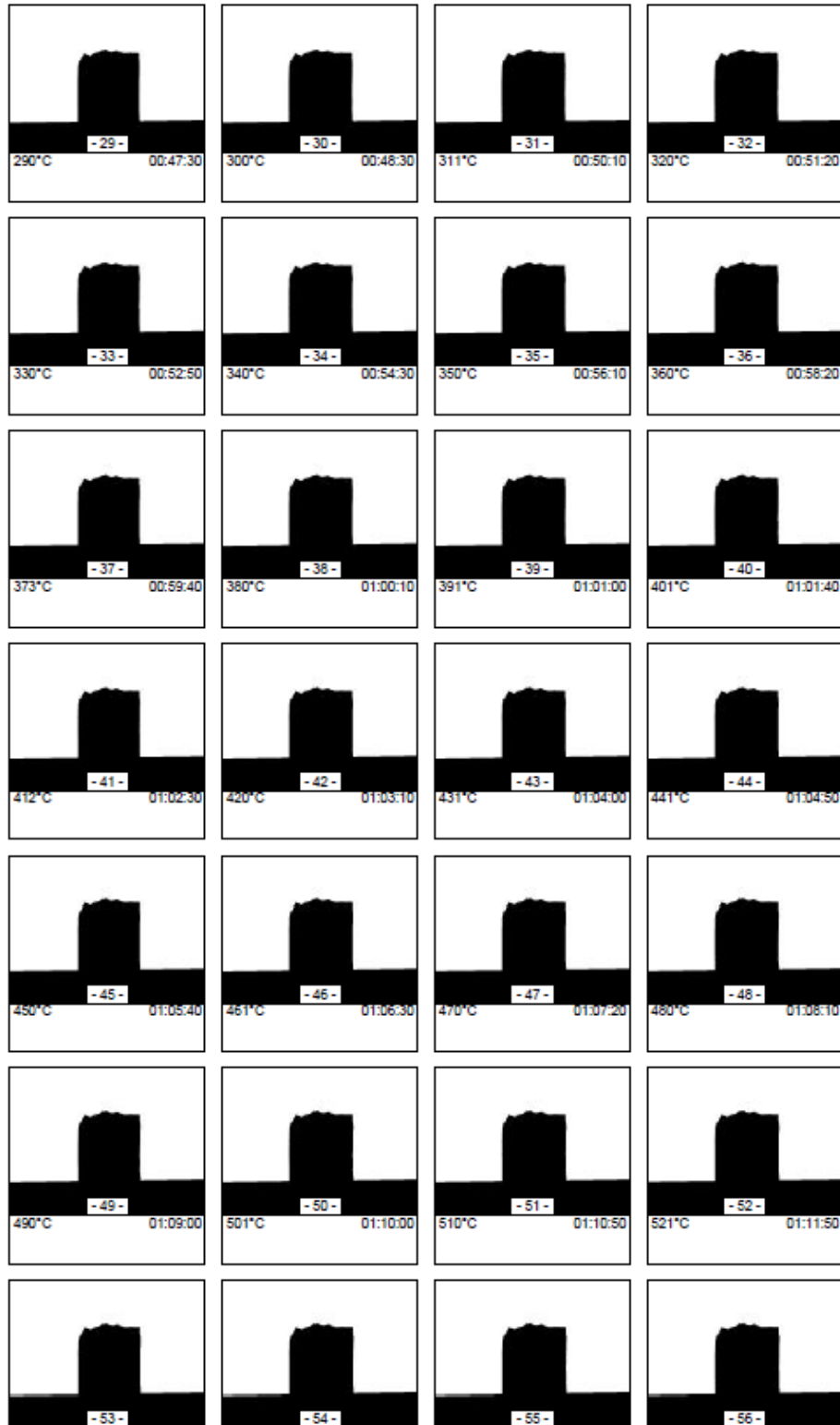


Figura 7.1.3. Informe resultante de la Microscopía de Calefacción sobre un vidrio BO2 marrón pág. 3/6

Picture-Analysis

Hesse-Instruments

Identification: **BO2 marrón menor 20 micras a 10 K-min**

Printed 20/06/2018

Material: _____ Group: **M.Jesus Pascual**

Date of measurement 19/06/2018

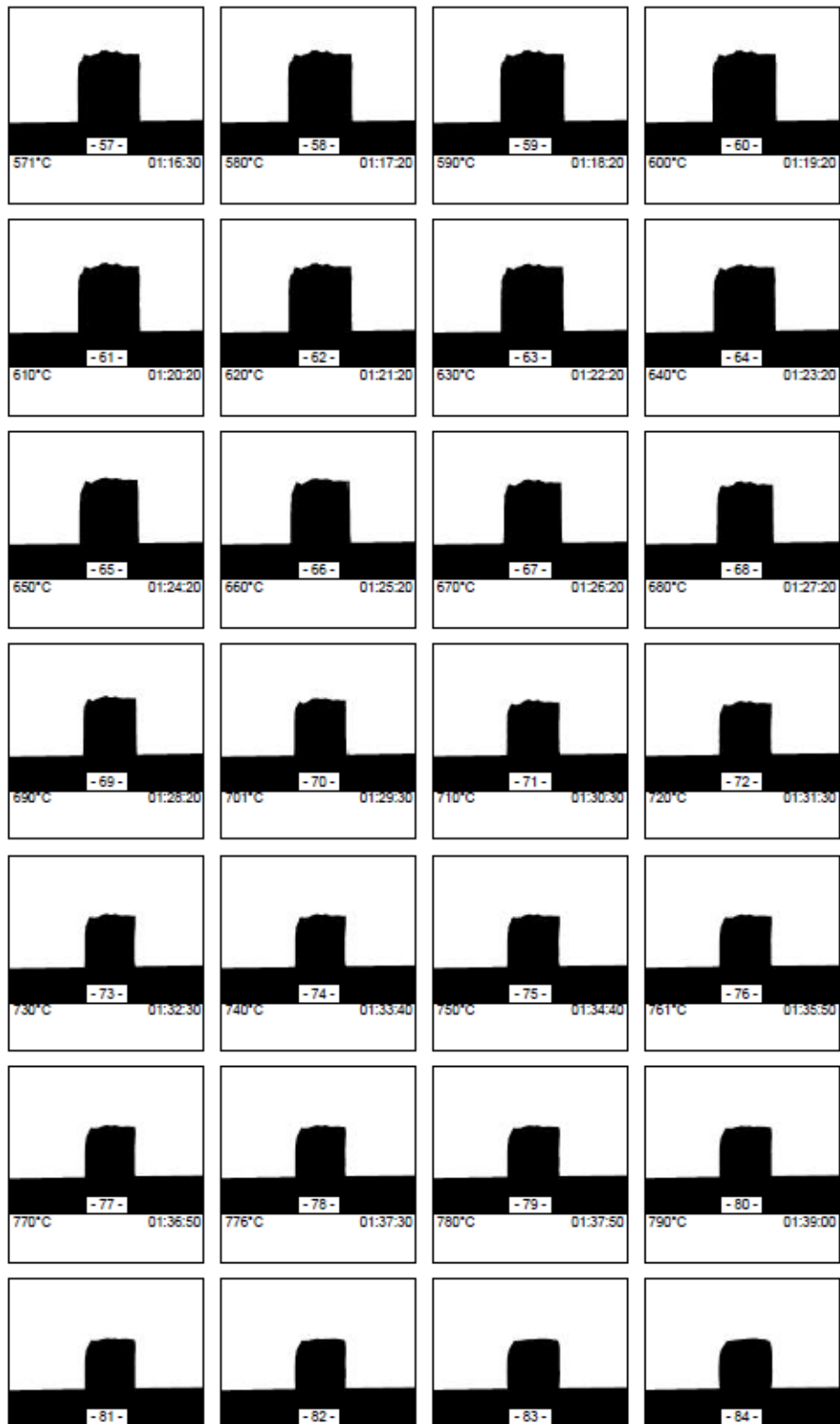


Figura 7.1.4. Informe resultante de la Microscopía de Calefacción sobre un vidrio BO2 marrón pag. 4/6

Picture-Analysis

Hesse-Instruments

Identification: **BO2 marron menor 20 micras a 10 K-min**

Printed 20/06/2018

Material: **Group: M.Jesus Pascual**

Date of measurement 19/06/2018



Figura 7.1.5. Informe resultante de la Microscopía de Calefacción sobre un vidrio BO2 marrón pag. 5/6

Picture-Analysis

Hesse-Instruments

Identification: **BO2 marron menor 20 micras a 10 K-min**

Printed 20/06/2018

Material:

Group: **M.Jesus Pascual**

Date of measurement 19/06/2018



Figura 7.1.6. Informe resultante de la Microscopía de Calefacción sobre un vidrio BO2 marrón pág. 6/6

7.2. ANNEXO B – MICROSCOPIAS DE CALEFACCIÓN

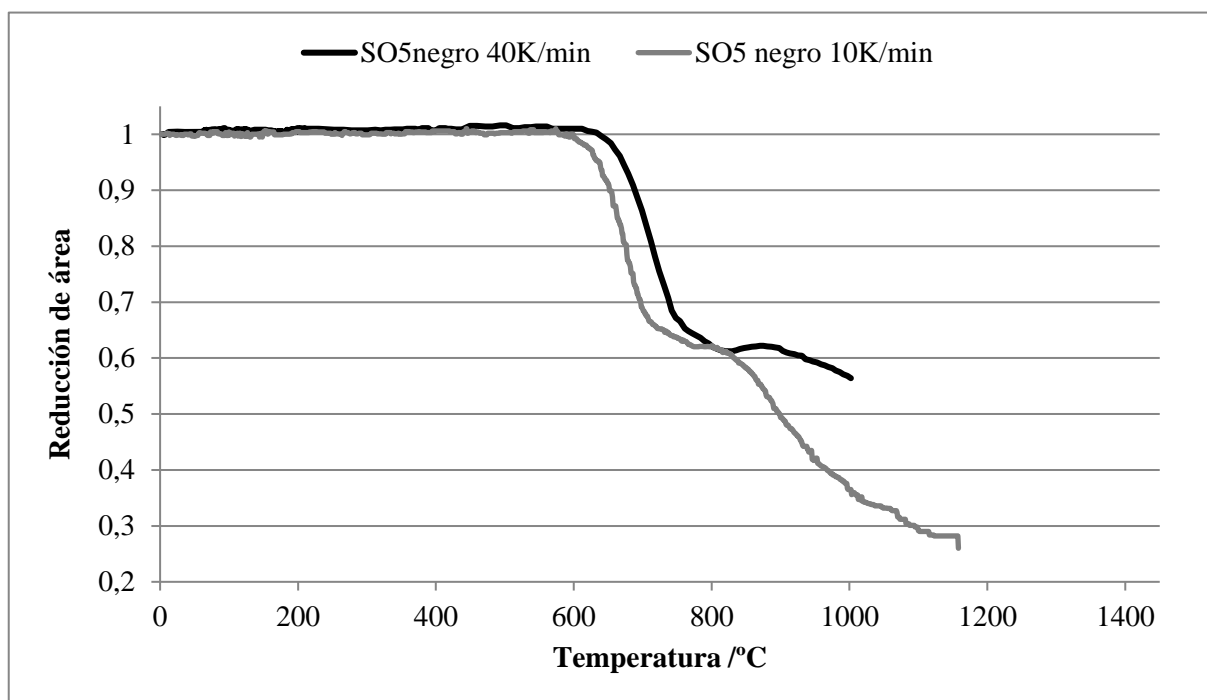


Figura 7.2.1. Representación de los resultados de la Microscopía de calefacción a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para el vidrio SO5 negro

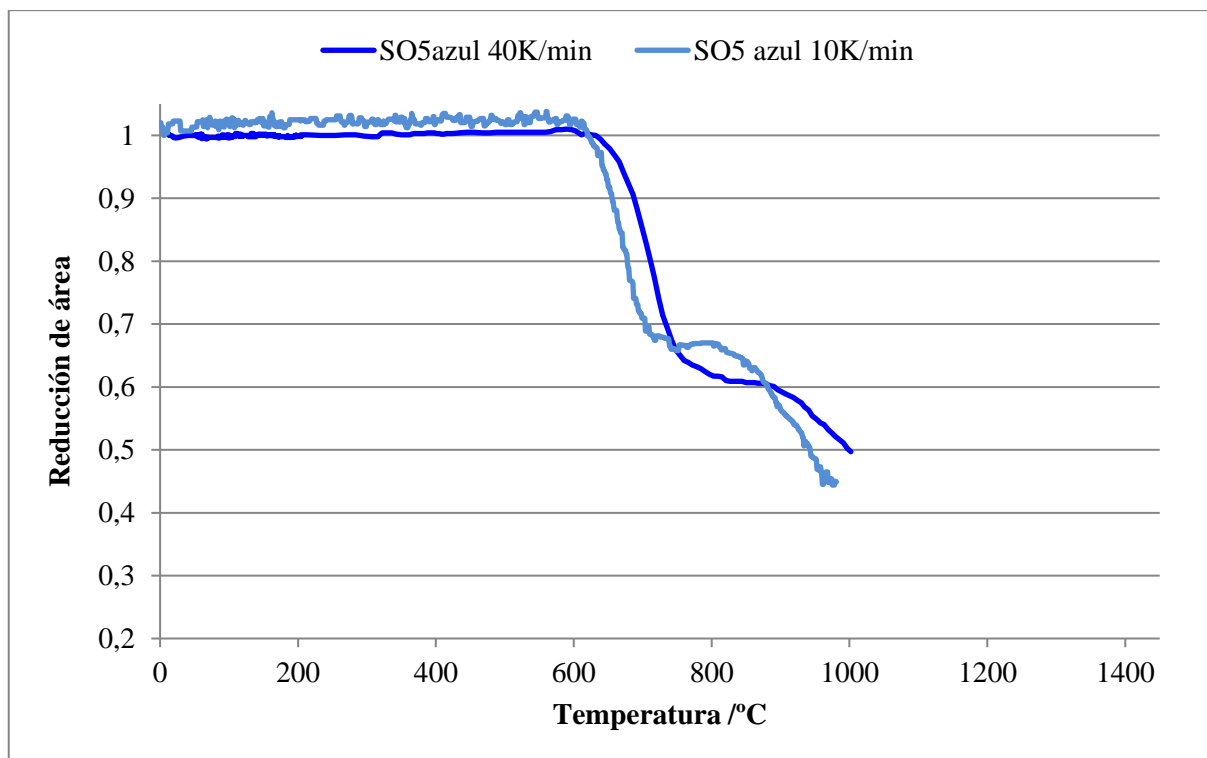


Figura 7.2.2. Representación de los resultados de la Microscopía de calefacción a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para el vidrio SO5 azul

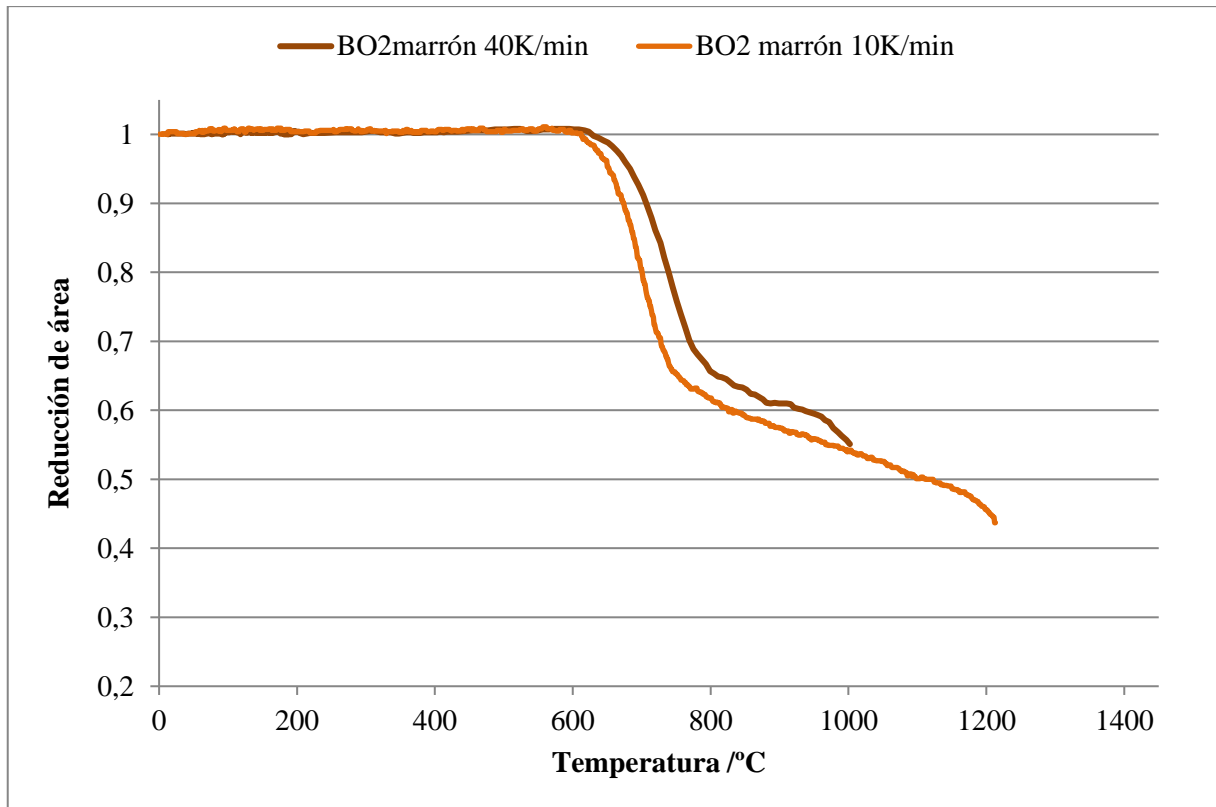


Figura 7.2.3. Representación de los resultados de la Microscopía de calefacción a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para el vidrio BO2 marrón

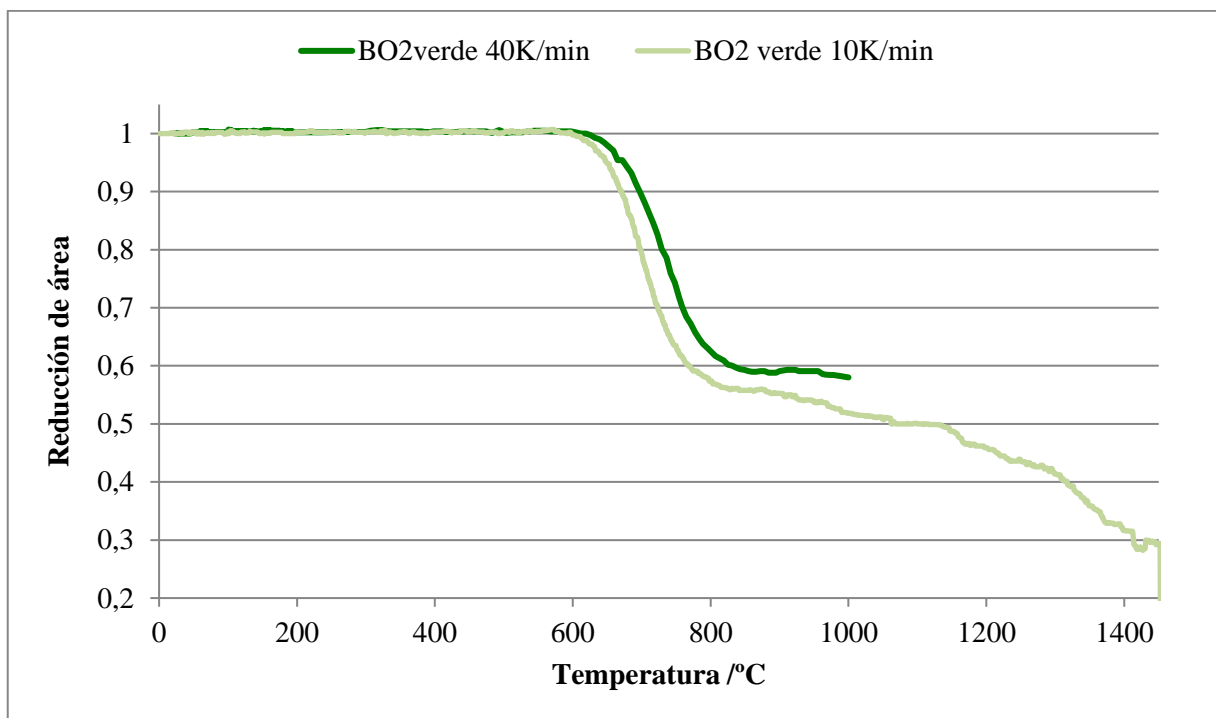


Figura 7.2.4. Representación de los resultados de la Microscopía de calefacción a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para el vidrio BO2 verde

7.3. ANNEXO C – CÓDIGO AJUSTE CURVAS VISCOSIDAD – TEMPERATURA

```
function VFT_10kmin_F
clear
clc
close all

%viscosidades características
V=[9.1 7.8 6.3 5.4 4.1 3.4];

%se introducen los valores extraídos de las Microscopías de calefacción
%de los 6 vidrios
SO5negro_datos=[617 691 744 827 947 1120];
SO5azul_datos=[618 691 760 815 952 1180];
BO2verde_datos=[621 724 801 865 1216 1400];
BO2marron_datos=[616 717 776 858 1015 1290];
MLT19_datos=[617 658 675 699 770 930];
MLT16_datos=[308 344 354 377 420 475];
SO5negro_datos=[617 670 744 827 961 1120];
SO5azul_datos=[618 670 760 815 960 1150];
BO2verde_datos=[621 691 801 881 1216 1400];
BO2marron_datos=[616 680 776 858 1021 1270];
MLT19_datos=[617 630 675 699 770 930];
MLT16_datos=[308 320 354 377 420 475];

%se plantea un vector de T para poder representar
vec_T=(600:1550);
vec_T_MLT16=(300:500);

%valor inicial de las tres constantes A, B, T0 para empezar la
%regresión lineal
valores=[0.1 2000 300];
%SO5negro
sol_SO5negro=fminsearch(@(val) CalculoValores(val,V,SO5negro_datos),
valores);
sol_SO5negro=fminsearch(@(val) CalculoValores(val,V,SO5negro_datos),
sol_SO5negro);
visc_SO5negro=sol_SO5negro(1)+(sol_SO5negro(2)./(vec_T-sol_SO5negro(3)));

%SO5azul
sol_SO5azul=fminsearch(@(val) CalculoValores(val,V,SO5azul_datos),
valores);
sol_SO5azul=fminsearch(@(val) CalculoValores(val,V,SO5azul_datos),
sol_SO5azul);
visc_SO5azul=sol_SO5azul(1)+(sol_SO5azul(2)./(vec_T-sol_SO5azul(3)));
%BO2verde
sol_BO2verde=fminsearch(@(val) CalculoValores(val,V,BO2verde_datos),
valores);
sol_BO2verde=fminsearch(@(val) CalculoValores(val,V,BO2verde_datos),
sol_BO2verde);
visc_BO2verde=sol_BO2verde(1)+(sol_BO2verde(2)./(vec_T-sol_BO2verde(3)));
%BO2marron
sol_BO2marron=fminsearch(@(val) CalculoValores(val,V,BO2marron_datos),
valores);
sol_BO2marron=fminsearch(@(val) CalculoValores(val,V,BO2marron_datos),
sol_BO2marron);
```

```

    visc_BO2marron=sol_BO2marron(1)+(sol_BO2marron(2)./(vec_T-
sol_BO2marron(3)));
    %MLT19
    sol_MLT19=fminsearch(@(val) CalculoValores(val,V,MLT19_datos), valores);
    sol_MLT19=fminsearch(@(val) CalculoValores(val,V,MLT19_datos),
sol_MLT19);
    visc_MLT19=sol_MLT19(1)+(sol_MLT19(2)./(vec_T-sol_MLT19(3)));
    valores=[-0.1 600 100];
    %MLT16
    sol_MLT16=fminsearch(@(val) CalculoValores(val,V,MLT16_datos), valores);
    sol_MLT16=fminsearch(@(val) CalculoValores(val,V,MLT16_datos),
sol_MLT16);
    visc_MLT16=sol_MLT16(1)+(sol_MLT16(2)./(vec_T_MLT16-sol_MLT16(3)));

    %se guardan los valores de las constantes juntos en una matriz
    RES=size(6,3);
    for j=1:3
        RES(1,j)= sol_SO5negro(j);
        RES(2,j)=sol_SO5azul(j);
        RES(3,j)=sol_BO2verde(j);
        RES(4,j)=sol_BO2marron(j);
        RES(5,j)=sol_MLT19(j);
        RES(6,j)=sol_MLT16(j);
    end
    disp('Valores de A')
    disp(RES(:,1))
    disp('Valores de B')
    disp(RES(:,2))
    disp('Valores de T0')
    disp(RES(:,3))

% % Gráficos
figure
plot(MLT19_datos,V,'+',vec_T,visc_MLT19,'Color','cyan')
xlabel('Temperatura /°C')
ylabel('logn /dPa·s')
title('MLT19')
figure
plot(MLT16_datos,V,'+',vec_T_MLT16,visc_MLT16,'Color','green')
xlabel('Temperatura /°C')
ylabel('logn /dPa·s')
title('MLT16')
figure
plot(SO5negro_datos,V,'+',vec_T,visc_SO5negro,'black',SO5azul_datos,V,'+',vec
_T,visc_SO5azul,'blue',BO2verde_datos,V,'+',vec_T,visc_BO2verde,'green',BO2ma
rron_datos,V,'+',vec_T,visc_BO2marron,'magenta')
xlabel('Temperatura /°C')
ylabel('logn /dPa·s')
legend('SO5negro','SO5negro VFT','SO5azul','SO5azul
VFT','BO2verde','BO2verde VFT','BO2marron','BO2marron VFT')
end
%función para hacer la regresión lineal
function e=CalculoValores(val,viscosidad,temperatura)
    A=val(1);
    B=val(2);
    T0=val(3);
    visc_calc=A+(B./(temperatura-T0));
    e=sum(abs(visc_calc-viscosidad));
end

```

7.4. ANNEXO D – CERTIFICADOS DE MATERIAL



Certificado de Calidad

Extracto del Certificado de fábrica 3.1 Según Norma EN 10204

Dirección de entrega :

TECNO-TOR, S.L.
C/ PISUERGA, 18
POL. IND. STA. MARGARITA
BARCELONA
08223 TERRASA
ESPAÑA

Fecha	Albarán Nº
11/12/2018	22566

Cliente	Página
TECNO	2

Calidad / Dimension :

11SMNPB30+C RED ESTIRADO Ø20-4 - ()

Largo :

4000.00 mm

Detectado de grietas 100%

Class 2 (EN 10277-3)

Nº Colada :

698942

Análisis de las coladas / Características Mecánicas

Características	Valor	5174
Características químicas (%)	0.000	
Carbono (C)	0.080 ✓	
Silicio (Si)	0.010 ✓	
Manganeso (Mn)	1.130 ✓	
Fósforo (P)	0.064 ✓	
Azufre (S)	0.300 ✓	
Plomo (Pb)	0.251 ✓	
Características mecánicas	0.000	
Dureza HB	147.000	
Elasticidad Rp N/mm²	468.000 ✓	
Alargamiento %	9.600 ✓	
Resistencia Rm N/mm²	498.000 ✓	

Peso : 510.00 KG

CONFORME

11.12.18

ALEIX - 11/12/2018 - 10:20:24

BSA S.L.U - BRASS STEEL ASENSIO

CI ROMA Nº 8 NAVE 5 POLG.IND COVA SOLERA 08191 RUBI - Tél : +34 936 978 332 - Fax : +34 935 889 192

bsa@bsa-group.es - NIF: B65177008



Figura 7.4.1. Certificado de material del acero de bajo carbono utilizado en la tesis



23042 Bosello Pavesi (LC) - Via Giuseppe Roda 1 - Italia
Tel.: +39031878111 - Fax: +39031878312
Internet: www.rodacciai.com - e-mail: info@rodacciai.com

Azienda con sistema di gestione certificato da IGG
secondo UNI EN ISO 9001:2015

The Company's Quality Management System
is certified by IGG according to UNI EN ISO 9001:2015

CERTIFICADO DE ENSAYOS Inspection Certif. N. 084171 Fecha 12/06/2019

Según According to EN 10204:2004 3.1

CLIENTE - Customer

PEDIDO - Order **ALBARAN** - Delivery note
N. Fecha 28/05/2019 N. 06498/13 Fecha 12/06/2019

Peso KG 566,00 **ODP. Nr.** 2019/A/03761
TOLERANCIA EN10278 h9 + 0,000 - 0,052 mm **LUNGH. BARRA** 3.000 - 3.050 mm

CALIDAD - Grade
NORMA EN 10088-3:2014 X2CrNiMo17-12-2 1.4404 / 316L
NORMA EN 10088-3:2014 X5CrNiMo17-12-2 1.4401 / 316

Denom. RODACCIAI 316 PLUS
PERFIL - Shape REDONDO
DIMENSIONES - Size mm 20,00
EJECUCION - Form of delivery RECTIF. H 9

COLADA - Heat 873298

COMPOSICION QUIMICA - Cast analysis % by mass

C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	Cu	Co
0,017	1,660	0,430	0,0300	0,028	17,000	10,100	2,070	0,390	0,100
N									
0,0400									

CARACTERISTICAS MECANICAS

Mechanical properties of the delivered material

		Relev.
Resistencia a la tracción	Rm (MPa)	720,0
Límite elástico	Rp (1) (MPa)	682,0
Límite elástico	Rp (0,2) (MPa)	615,0
Alargamiento a rotura	A 5 (%)	32,0
Dureza	HBW	225,0
Estricción	Z (%)	72,5
Resiliencia	KV+20°C Joule	175,0

NOTAS - Notes

Intergranular corrosion tested to ASTM A262-15 practi.E:OK
Heat treatment: annealed temperature 1060°C
Soaking time: 4 Hours, Cooling in water
According to: ASTM A479/A479M - ASME SA 479 - ASTM A182
ASTM A276/A276M - UNS 31600 - 31630 AISI 316 - 316L

Pag. 1 / Sigue

Figura 7.4.2. Certificado de material del acero inoxidable 316 utilizado en la tesis

CERTIFICATE OF TESTS	ABNAHMEPRUEFZEUGNIS	CERTIFICAT DE CONTROLE																																																																																										
CERT SERIAL# 001095065 CARPENTER Carpenter Technology Corporation 101 West Bern Street, Reading, Pa. 19601 Tel: (610) 268-2000 (800) 338-4592																																																																																												
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; font-size: small;"> * THE RECORDING OF FALSE, FICTITIOUS OR FRAUDULENT STATEMENTS OR ENTRIES ON THIS DOCUMENT MAY BE PENALIZED AS A FELONY UNDER FEDERAL STATUTES INCLUDING FEDERAL LAW, TITLE 18, CHAPTER 47. * THE VALUES AND OTHER TECHNICAL DATA REPRESENT THE RESULTS OF ANALYSES AND TESTS MADE ON SAMPLES COLLECTED FROM THE TOTAL LOT. ORIGINAL DATA RECORDS CAN BE TRACED BY REFERENCE TO THE CARPENTER ORDER NUMBER. * MATERIAL IS MANUFACTURED FREE FROM MERCURY, RADIUM, ALPHA AND GAMMA SOURCE CONTAMINATION. * THIS DOCUMENT SHALL NOT BE REPRODUCED, EXCEPT IN FULL, WITHOUT THE WRITTEN CONSENT OF CARPENTER TECHNOLOGY CORPORATION. </div>																																																																																												
01/17/18 CUSTOMER/BESTELLER/CLIENT ED FAGAN INCORPORATED	SELLER/VERKÄUFER/VENDEUR PAGE 1 OF 3																																																																																											
769 SUSQUEHANNA AVE FRANKLIN LAKES NJ 07417																																																																																												
ALN																																																																																												
CUSTOMER ORDER NO./BESTELL-NR./N° DE COMMANDE	CARPENTER ID./WERKS-NR./N° DE REFERENCE INTERNE	DATE/DRUK/DATE	WEIGHT/GEWICHT/POIDS																																																																																									
092817-002-2	W58551	01/17/18	1612.00																																																																																									
HEAT NUMBER / SCHMELZE-NR. / N° DE COULEE: 319922 PRODUCT DESCRIPTION: VIM/VAR KOVAR ELEC ALLOY ANL COLD WORKED GROUND TENSILE ----- MIN 85.0 / MAX 105.0 KSI AIM: MIN 85.0 MAX 95.0 SPECIFICATION: ASTM-F15-04 TEMPER B REAPPROVED 2013 ----- ASTM-E112-13 (CUSTOMER RECORDS ONLY) AMS-I-23011 CLASS 1 (1/4 HARD) REV C (04/ /17) CHEMISTRY/CTE/TRANSFORMATION ONLY ASTM-E45-13 METHOD D SIZE 0.750000 IN. (19.05 MM) RD BAR HEAT CHEMISTRY(WT%): (TEST METHOD IS SHOWN IN PARENTHESIS) <table style="width: 100%; border-collapse: collapse; font-size: small;"> <tr> <td>C (COM)</td> <td>MN (XRF)</td> <td>SI (XRF)</td> <td>P (XRF)</td> <td>S (COM)</td> <td>CR (XRF)</td> </tr> <tr> <td>0.02</td> <td>0.29</td> <td>0.14</td> <td>0.003</td> <td>0.002</td> <td>0.15</td> </tr> <tr> <td>NI (XRF)</td> <td>MO (XRF)</td> <td>CU (XRF)</td> <td>CO (XRF)</td> <td>AL (OES)</td> <td>TI (XRF)</td> </tr> <tr> <td>29.03</td> <td>0.09</td> <td>0.08</td> <td>17.44</td> <td>LT .01</td> <td>LT .01</td> </tr> <tr> <td>ZR (XRF)</td> <td colspan="2">MG (OES) AL+MG+ZR+TI</td> <td>FE (XRF)</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>LT .005</td> <td>LT .002</td> <td>0.03</td> <td>52.90</td> <td colspan="2"></td> </tr> </table> MATERIAL 100% ULTRASONICALLY INSPECTED IMMERSION METHOD - ACCEPTABLE. THIS HEAT MELTED BY THE VIM + VAR PROCESSES TENSILE AS SHIPPED, KSI (MPA) 105.0 (724) ** ***** INCLUSION RATING - ASTM E45 METHOD D (MODIFIED) <table style="width: 100%; border-collapse: collapse; font-size: x-small;"> <thead> <tr> <th rowspan="2">ID</th> <th colspan="2">A</th> <th colspan="2">B</th> <th colspan="2">C</th> <th colspan="2">D</th> </tr> <tr> <th>THIN</th> <th>HEAVY</th> <th>THIN</th> <th>HEAVY</th> <th>THIN</th> <th>HEAVY</th> <th>THIN</th> <th>HEAVY</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1.0</td> <td>00</td> <td>00</td> <td>00</td> <td>00</td> <td>00</td> <td>00</td> <td>001</td> <td>000</td> </tr> <tr> <td>1.5</td> <td>00</td> <td>00</td> <td>00</td> <td>00</td> <td>00</td> <td>00</td> <td>000</td> <td>000</td> </tr> <tr> <td>2.0</td> <td>00</td> <td>00</td> <td>00</td> <td>00</td> <td>00</td> <td>00</td> <td>000</td> <td>000</td> </tr> <tr> <td>2.5</td> <td>00</td> <td>00</td> <td>00</td> <td>00</td> <td>00</td> <td>00</td> <td>000</td> <td>000</td> </tr> </tbody> </table> GRAIN SIZE PER ASTM E112: 10				C (COM)	MN (XRF)	SI (XRF)	P (XRF)	S (COM)	CR (XRF)	0.02	0.29	0.14	0.003	0.002	0.15	NI (XRF)	MO (XRF)	CU (XRF)	CO (XRF)	AL (OES)	TI (XRF)	29.03	0.09	0.08	17.44	LT .01	LT .01	ZR (XRF)	MG (OES) AL+MG+ZR+TI		FE (XRF)			LT .005	LT .002	0.03	52.90			ID	A		B		C		D		THIN	HEAVY	THIN	HEAVY	THIN	HEAVY	THIN	HEAVY	1.0	00	00	00	00	00	00	001	000	1.5	00	00	00	00	00	00	000	000	2.0	00	00	00	00	00	00	000	000	2.5	00	00	00	00	00	00	000	000
C (COM)	MN (XRF)	SI (XRF)	P (XRF)	S (COM)	CR (XRF)																																																																																							
0.02	0.29	0.14	0.003	0.002	0.15																																																																																							
NI (XRF)	MO (XRF)	CU (XRF)	CO (XRF)	AL (OES)	TI (XRF)																																																																																							
29.03	0.09	0.08	17.44	LT .01	LT .01																																																																																							
ZR (XRF)	MG (OES) AL+MG+ZR+TI		FE (XRF)																																																																																									
LT .005	LT .002	0.03	52.90																																																																																									
ID	A		B		C		D																																																																																					
	THIN	HEAVY	THIN	HEAVY	THIN	HEAVY	THIN	HEAVY																																																																																				
1.0	00	00	00	00	00	00	001	000																																																																																				
1.5	00	00	00	00	00	00	000	000																																																																																				
2.0	00	00	00	00	00	00	000	000																																																																																				
2.5	00	00	00	00	00	00	000	000																																																																																				
CONTINUED ON NEXT PAGE <small>This certification is made to the customer stated on this form. Carpenter neither makes, nor assumes responsibility for, nor represents the accuracy or certification of other parties. Die obige Zertifizierung ist nur für den/die/dieses Kunden/gemachten Kunden gültig. Carpenter übernimmt gegenüber Dritten keinerlei Haftung für die ausgetesteten Daten oder Zertifizierungen. Ce certificat est souscrit pour le client dont le nom est imprimé sur ce formulaire. Carpenter n'assume pas de responsabilité pour une certification faite à un tiers personnel.</small>																																																																																												

Figura 7.4.3. Certificado de material del Kovar® utilizado en la tesis

 "VSMPO-AVISMA Corporation" Cert. 12301Y15A 37448	1, Parkovaya St., Verkhnyaya Salda, Sverdlovsk reg., 624 760, RUSSIA Phone (34345) 2-38-32, 2-17-66 Fax (34345) 2-47-36, 2-05-00	INSPECTION CERTIFICATE	Hebl. 8-32-02914 Lot # 825
CERTIFICATE: 12301Y15A Date: 10.07.2015 Contract: 2503722TLS Annex 5		Purchaser: Trus International SA, Switzerland Purchaser order: 14-0013866/DO-00050130081214 Buffer Stock	
Quality/alloy: TA6V Condition of delivery: Hot Rolled, Annealed, Machined, Pickled			
Terms of delivery: AMS 4928V, AMS 6931C, ASTM F 1472-14 (except for requirements on large, elongated alpha platelets), ISO 5832-2 :1999(E), WL 3.7164 part.2 1990, DIN 65040 1983			
Bars #	Units	Weight, kg	Object
	72	268	Bar
Chemical Composition, % Requirement: AMS 4928V, AMS 6931C, ASTM F 1472-14, ISO 5832-2:1999(E), WL 3.7164 part.2 1990		Dimensions (mm) or Drawing # dia 20 x 2000-3000	
		Heat # 8-32-02914	
		Lot # 925	
		Residuals, %	
Al	V	O	Fe
5,5 - 6,75	3,50 - 4,50	max 0,20	max 0,30
6,34	3,93	0,159	0,18
6,37	3,92	0,164	0,18
Tensile strength 880-820 Longitudinal		Elongation % min 10	
111 139-3		17,6 17,6	
907 914		49,4 53,1	
993 991		Top Bottom	
988 1003		730 air cooling	
Beta-Transus T, °C 1/2R actual		Heat treatment conditions T, °C time	
Reduction % min 25		1/2R actual	
111 139-3		25	
1130		1003	
Macrostructure testing: AMS 4928V par 3.6, AMS 6931C 3.6.1 Microstructure testing: AMS 4928V, AMS 6931C par.3.5.5.1.2.2, 3.5.1.3 ETTG Iss. 2 Fig.A3, A4, A5 by area A7 ASTM F 1472-14 par.9.1, 9.3, Free from alpha-case Ultrasonic inspection: As per AMS-STD-2164A Cl. A, Longitudinal wave, Type I, AMS 2631D, Cl. A1, Longitudinal wave, Immersion method, Focused transducer.		We certify that, subject to exceptions or concessions listed hereafter, the supplies described here were manufactured in accordance with the technical specifications of the contract, under or sub-order and that, all inspections, certifications and tests, having been completed, the supplies comply in every respect with the relevant particular specifications, drawings, and relevant standards and regulations in force. Information particular to the supplies delivered. specify the reference of concessions granted.	
Approved by Dushina A.A.		Signature	
Production start-up date: 25.05.2015		Stamp:	

Figura 7.4.4. Certificado de material de la aleación de titanio utilizada en la tesis

Aperam Alloys Rescal

31147

CERTIFICAT DE RECEPTION 227270
Conforme EN 10204/DIN 50 049 - 3,1

Client :	DELTA COMPOSANTS S.A.	Notre ref. :	CS01-1600521
Votre commande :	16-0675	Date :	18/04/2016
B.L. :	LS01-1601366	n° OF :	015494
Objet de la livraison :	FENI48 DIA 0.83 MM 1/2 DUR COURONNE	Diamètre :	0,8300 mm

RESULTATS DES ESSAIS

ANALYSE CHIMIQUE DE LA COULEE : QT792

C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Mo	Co	Al	Cu	Fe
0.003	0.46	0.11	<0.001	<0.003	47.69	0.05	0.046	0.04		0.02	51.4
Ti	Zr	Y	Zn	N	La	Ce	Mg	NiCo	Cb		

Caractéristiques mécaniques

Traction :	77,00	daN/mm ²	Spring back :	
Elasticité :	70,00	daN/mm ²	Bend test :	
Allongement :	2,000	%/100mm	Fleche :	
Dureté surface :			Sabre :	
Dureté coeur :			Grain :	
			Gauge :	

AUTRES ESSAIS

Norme :	Resistance :	0,8317 - 0,8317	Ω/m
	Poids net :	263,100	KG
	Nombre d'unités :	7	
	Etat matériel :	1/2 dur	
	Ref. client :	4208301	



Epone, le 18/04/2016

Autorisation de signature :
Responsable qualité :

Didier Blanquet
F.BERTRAND

PAYS D'ORIGINE / COUNTRY OF ORIGIN : FRANCE

Aperam Alloys Rescal
200, rue de la couronne des prés
78661 Epone Cedex
France

T +33 (0)130900400 | F +33 (0)130900211 | www.aperam.com/alloys-rescal
SAS 1 645 000,00 EUR - B32614449000033 2751Z - FR11326144490

Figura 7.4.5. Certificado de material de Alloy 52 utilizado en la tesis

<u>GLASS DATA SHEET - SO5</u>		
Code :		SO5
Specific Gravity (at 20°C) :		2.63 – 2.70
Coefficient of Expansion x 10 ⁻⁷ cm/cm/°C (30°C - 300°C) :		90 - 94
Viscosity 10 ^{7.6} poise :		673° - 699°C
10 ¹³ poise :		505° - 525°C
10 ^{14.6} poise :		465° - 485°C
T _{k100} :		
Log ₁₀ D.C. Resistivity (Ohm/cm) at 25°C		15.5 – 16.5
	250°C	
	350°C	
Dielectric Constant (1MHz @ 20°C) :		9.0 – 10.0
Loss Angle (tan δ - 1 MHz @ 20°C) :		
Chemical composition - % by weight :		
	SO5 Tolerance limits	Batch Measurements
Na ₂ O	5 – 8 %	
K ₂ O	4 – 7 %	
CaO	<4%	
BaO	11 – 15%	
ZnO	<3%	
Al ₂ O ₃	4 – 6 %	
B ₂ O ₃	5 – 8%	
SiO ₂	58 – 62%	

Figura 7.4.6. Ficha técnica aportada por el proveedor Mansol Preforms del vidrio SO5

7.5. ANNEXO E – DATOS ENSAYO DE FUERZA DE ROTURA

Tabla 7.5.1. Datos de rotura de las piezas GTMS sin realizar ensayos sobre ellas. Resultados en muestras M01, M02, M03, M04 Y M05

	Fuerza rotura (N)	Desplaz. (mm)
FBK01_01	4.811	0,255
FBK01_02	4.881	0,292
FBK01_03	3.941	0,257
FBK01_04	5.045	0,238
FBK01_05	4.610	0,223
KBK01_01	4.316	0,383
KBK01_02	4.992	0,219
KBK01_03	4.134	0,246
KBK01_04	4.592	0,197
KBK01_05	4.799	0,219
IBM01_01	6.138	0,247
IBM01_02	5.127	0,265
IBM01_03	6.106	0,207
IBM01_04	6.657	0,235
IBM01_05	6.963	0,241
IBA01_01	5.937	0,072
IBA01_02	5.116	0,274
IBA01_03	6.227	0,225
IBA01_04	6.496	0,225
IBA01_05	5.692	0,191
FSA01_01	3.430	0,334
FSA01_02	3.855	0,217
FSA01_03	4.748	0,176
FSA01_04	4.627	0,199
FSA01_05	3.215	0,279
ISA01_01	6.284	0,204
ISA01_02	6.031	0,191
ISA01_03	6.334	0,198
ISA01_04	5.749	0,198
ISA01_05	6.757	0,223
FBK02_01	15.210	0,532
FBK02_02	13.680	0,364
FBK02_03	13.490	0,317
FBK02_04	14.360	0,432
FBK02_05	15.790	0,442
KBK02_01	16.360	0,496
KBK02_02	15.600	0,485
KBK02_03	15.840	1,142
KBK02_04	16.150	1,196
KBK02_05	15.840	0,508
IBM02_01	18.620	0,346
IBM02_02	18.860	0,303
IBM02_03	19.310	0,355
IBM02_04	19.720	0,411
IBM02_05		
IBA02_01	17.270	0,389
IBA02_02	17.010	0,304
IBA02_03	19.540	0,715
IBA02_04	17.570	0,441
IBA02_05		
FSA02_01	14.930	0,351
FSA02_02	15.870	0,375
FSA02_03	15.160	0,343
FSA02_04		
FSA02_05		
ISA02_01	19.830	0,519
ISA02_02	20.350	0,738
ISA02_03	19.640	0,359
ISA02_04	19.620	0,366
ISA02_05		
FBK03_01	30.290	0,520
FBK03_02	29.040	0,508
FBK03_03	30.610	0,546
FBK03_04	29.300	0,562
FBK03_05	31.820	0,544
KBK03_01		
KBK03_02		
KBK03_03	24.120	0,349
KBK03_04	28.840	0,568
KBK03_05	29.670	0,595
IBM03_01	32.790	0,481
IBM03_02	33.050	0,450
IBM03_03	36.400	0,532
IBM03_04	35.110	0,521
IBM03_05	35.740	0,511
IBA03_01	32.950	0,469
IBA03_02	36.650	0,522
IBA03_03	36.190	0,516
IBA03_04	33.870	0,448
IBA03_05	32.570	0,429
FSA03_01	25.510	0,435
FSA03_02	25.510	0,000
FSA03_03	26.160	0,403
FSA03_04	27.990	0,456
FSA03_05	25.200	0,415
ISA03_01	34.290	0,496
ISA03_02	37.230	0,556
ISA03_03	35.310	0,520
ISA03_04	38.650	0,568
ISA03_05	39.420	0,583
FBK04_01		
FBK04_02	5.509	0,282
FBK04_03	6.350	0,257
FBK04_04	5.672	0,240
FBK04_05	5.308	0,246
KBK04_01	5.950	0,177
KBK04_02		
KBK04_03	5.506	0,204
KBK04_04	5.814	0,591
KBK04_05	6.564	0,264
IBM04_01	6.579	0,252
IBM04_02	7.246	0,258
IBM04_03	6.885	0,255
IBM04_04	6.359	0,267
IBM04_05	6.958	0,245
IBA04_01	6.665	0,248
IBA04_02	5.582	0,259
IBA04_03	5.706	0,259
IBA04_04	6.074	0,279
IBA04_05		
FSA04_01	4.691	0,278
FSA04_02	3.801	0,413
FSA04_03		
FSA04_04	3.761	0,354
FSA04_05	3.546	0,356
ISA04_01	5.270	0,203
ISA04_02	5.035	0,233
ISA04_03	4.104	0,186
ISA04_04		
ISA04_05	5.106	0,285
FBK05_01	15.840	0,369
FBK05_02	15.490	0,446
FBK05_03	16.980	0,386
FBK05_04	16.500	0,264
FBK05_05	17.540	0,376
KBK05_01	17.600	0,734
KBK05_02	16.590	0,305
KBK05_03	16.250	0,717
KBK05_04	15.900	0,268
KBK05_05	14.900	0,395
IBM05_01	19.440	0,355
IBM05_02	17.980	0,372
IBM05_03		
IBM05_04	17.610	0,346
IBM05_05		
IBA05_01	16.480	0,514
IBA05_02		
IBA05_03	15.020	0,281
IBA05_04	20.160	0,401
IBA05_05	17.230	0,508
FSA05_01	16.980	0,506
FSA05_02	16.260	0,459
FSA05_03	21.260	0,441
FSA05_04	19.320	0,426
FSA05_05	19.360	0,358
ISA05_01	21.930	0,372
ISA05_02	25.360	0,456
ISA05_03	21.340	0,410
ISA05_04	18.020	0,542
ISA05_05	21.060	0,441

Tabla 7.5.2. Datos de rotura de las piezas GTMS sin realizar ensayos sobre ellas. Resultados en muestras M06, M07, M08 y M09

	Fuerza rotura /N	Desplaz. /mm		Fuerza rotura /N	Desplaz. /mm		Fuerza rotura /N	Desplaz. /mm
FBK06 01	41900	0,502	FBK07 01			FBK08 01	14590	0,223
FBK06 02	41810	0,482	FBK07 02	3996	0,231	FBK08 02	13030	0,236
FBK06 03	43000	0,490	FBK07 03	3951	0,218	FBK08 03	12420	0,235
FBK06 04	41700	0,476	FBK07 04	4407	0,332	FBK08 04	12790	0,241
FBK06 05	44510	0,570	FBK07 05	4117	0,261	FBK08 05	13040	0,248
KBK06 01	41470	1,096	KBK07 01	4401	0,791	KBK08 01	8368	0,209
KBK06 02	36720	0,461	KBK07 02	4203	0,258	KBK08 02	8355	0,222
KBK06 03	36260	0,464	KBK07 03	4338	0,326	KBK08 03	8265	0,255
KBK06 04	43550	0,697	KBK07 04	4402	0,285	KBK08 04		
KBK06 05	37960	0,525	KBK07 05	4136	0,241	KBK08 05		
IBM06 01	36430	0,443	IBM07 01			IBM08 01		
IBM06 02	34630	0,397	IBM07 02			IBM08 02		
IBM06 03	35520	0,520	IBM07 03			IBM08 03		
IBM06 04	38320	0,473	IBM07 04			IBM08 04		
IBM06 05	40270	0,468	IBM07 05			IBM08 05		
IBA06 01	38320	0,514	IBA07 01	2467	0,222	IBA08 01	10450	0,228
IBA06 02	37650	0,474	IBA07 02	3149	0,236	IBA08 02	13650	0,189
IBA06 03	36960	0,508	IBA07 03	5519	0,292	IBA08 03	13460	0,201
IBA06 04	37970	0,518	IBA07 04	5923	0,703	IBA08 04	14860	0,211
IBA06 05	38250	0,427	IBA07 05	2749	0,266	IBA08 05	11580	0,177
FSA06 01	39990	0,522	FSA07 01	3599	0,339	FSA08 01	12710	0,236
FSA06 02	40260	0,475	FSA07 02	2449	0,564	FSA08 02	11400	0,234
FSA06 03	40850	0,468	FSA07 03	3397	0,386	FSA08 03	10360	0,186
FSA06 04	39950	0,442	FSA07 04			FSA08 04	11010	0,236
FSA06 05	40840	0,459	FSA07 05	3208	0,198	FSA08 05	11280	0,209
ISA06 01	50480	0,721	ISA07 01	2457	0,345	ISA08 01	14250	0,239
ISA06 02	52850	0,623	ISA07 02			ISA08 02	14260	0,212
ISA06 03			ISA07 03			ISA08 03	12130	0,196
ISA06 04	51220	0,548	ISA07 04			ISA08 04		
ISA06 05			ISA07 05			ISA08 05	14580	0,216
FBK09 01	26330	0,318						
FBK09 02	25020	0,347						
FBK09 03	26410	0,303						
FBK09 04	26510	0,348						
FBK09 05	22170	0,264						
KBK09 01	11110	0,183						
KBK09 02	8211	0,231						
KBK09 03	11340	0,161						
KBK09 04	9427	0,222						
KBK09 05	10790	0,143						
IBM09 01	16730	0,193						
IBM09 02	14320	0,194						
IBM09 03	18530	0,205						
IBM09 04	18730	0,153						
IBM09 05	17780	0,195						
IBA09 01	15080	0,204						
IBA09 02	14900	0,185						
IBA09 03	14840	0,199						
IBA09 04	15690	0,185						
IBA09 05	13550	0,170						
FSA09 01	22470	0,282						
FSA09 02	26970	0,308						
FSA09 03	25380	0,310						
FSA09 04	28390	0,304						
FSA09 05	26180	0,297						
ISA09 01								
ISA09 02	28250	0,297						
ISA09 03	33680	0,380						
ISA09 04	36890	0,395						
ISA09 05								

Tabla 7.5.3. Datos de rotura de las piezas GTMS después de realizar ensayo de ciclo térmico.
Resultados en muestras M01, M02, M03, M04 y M05

	Fuerza rotura (N)	Desplaz. (mm)		Fuerza rotura (N)	Desplaz. (mm)		Fuerza rotura (N)	Desplaz. (mm)		Fuerza rotura (N)	Desplaz. (mm)
FBK01_01	6.139	0,206	FBK02_01	13.510	0,328	FBK03_01	28.320	0,466	FBK04_01	5.732	0,353
FBK01_02	6.050	0,192	FBK02_02	14.260	0,350	FBK03_02	26.590	0,458	FBK04_02	6.859	0,316
FBK01_03	6.284	0,236	FBK02_03	14.610	0,355	FBK03_03	26.800	0,429	FBK04_03	5.554	0,319
FBK01_04	6.040	0,260	FBK02_04			FBK03_04	28.750	0,449	FBK04_04	5.967	0,367
FBK01_05			FBK02_05	16.080	0,362	FBK03_05	27.070	0,462	FBK04_05	6.226	0,350
KBK01_01			KBK02_01	14.940	0,455	KBK03_01	16.310	0,625	KBK04_01	6.047	0,326
KBK01_02	4.614	0,158	KBK02_02			KBK03_02	14.490	0,826	KBK04_02	6.704	0,321
KBK01_03			KBK02_03	14.130	0,380	KBK03_03			KBK04_03	5.769	0,246
KBK01_04	4.623	0,144	KBK02_04			KBK03_04			KBK04_04	6.129	0,305
KBK01_05	3.521	0,275	KBK02_05	14.290	0,434	KBK03_05	17.520	0,280	KBK04_05	6.939	0,341
IBM01_01	7.515	0,179	IBM02_01	15.570	0,281	IBM03_01	32.460	0,466	IBM04_01	5.955	0,346
IBM01_02	6.961	0,240	IBM02_02	14.520	0,320	IBM03_02	32.300	0,428	IBM04_02	5.303	0,226
IBM01_03	7.128	0,271	IBM02_03	13.960	0,364	IBM03_03	32.820	0,463	IBM04_03	6.200	0,332
IBM01_04	6.503	0,476	IBM02_04	14.920	0,357	IBM03_04	27.920	0,341	IBM04_04	4.455	0,356
IBM01_05	7.625	0,273	IBM02_05	17.850	0,337	IBM03_05			IBM04_05		
IBA01_01	8.058	0,238	IBA02_01	15.340	0,385	IBA03_01	30.630	0,388	IBA04_01	6.185	0,369
IBA01_02	7.265	0,282	IBA02_02	17.910	0,337	IBA03_02	31.040	0,397	IBA04_02	5.556	0,378
IBA01_03	7.048	0,210	IBA02_03	16.640	0,318	IBA03_03	31.680	0,469	IBA04_03		
IBA01_04	6.975	0,238	IBA02_04	16.900	0,307	IBA03_04	31.840	0,409	IBA04_04	6.217	0,442
IBA01_05	7.143	0,231	IBA02_05	16.880	0,281	IBA03_05	31.300	0,427	IBA04_05	6.870	0,315
FSA01_01	4.693	0,309	FSA02_01	11.780	0,207	FSA03_01	29.730	0,483	FSA04_01	4.333	0,433
FSA01_02	5.520	0,283	FSA02_02	12.800	0,259	FSA03_02	25.740	0,406	FSA04_02	5.330	0,303
FSA01_03	5.931	0,246	FSA02_03	12.150	0,331	FSA03_03	26.290	0,439	FSA04_03	4.993	0,303
FSA01_04	5.255	0,235	FSA02_04	13.300	0,294	FSA03_04	26.690	0,439	FSA04_04	4.488	0,417
FSA01_05	6.100	0,264	FSA02_05	12.170	0,276	FSA03_05	26.460	0,430	FSA04_05		
ISA01_01	7.311	0,227	ISA02_01			ISA03_01	36.590	0,502	ISA04_01	8.788	0,253
ISA01_02	7.607	0,317	ISA02_02	19.060	0,315	ISA03_02	34.480	0,518	ISA04_02	7.230	0,274
ISA01_03	7.814	0,225	ISA02_03	20.520	0,401	ISA03_03	36.860	0,499	ISA04_03		
ISA01_04	6.568	0,215	ISA02_04	19.270	0,321	ISA03_04	37.630	0,544	ISA04_04	7.150	0,342
ISA01_05	6.841	0,231	ISA02_05	18.540	0,350	ISA03_05			ISA04_05	8.584	0,438

Tabla 7.5.4. Datos de rotura de las piezas GTMS después de realizar ensayo de ciclo térmico.
Resultados en muestras M06, M07, M08 y M09

	Fuerza rotura /N	Desplaz. /mm
FBK06_01	37080	0,498
FBK06_02	36670	0,460
FBK06_03	37400	0,456
FBK06_04	36310	0,454
FBK06_05	36280	0,430
KBK06_01		
KBK06_02		
KBK06_03		
KBK06_04		
KBK06_05		
IBM06_01	30120	0,514
IBM06_02	30400	0,560
IBM06_03	30790	0,402
IBM06_04	30320	0,381
IBM06_05	30480	0,347
IBA06_01	30950	0,387
IBA06_02	30590	0,393
IBA06_03	32200	0,487
IBA06_04	33520	0,504
IBA06_05	31330	0,434
FSA06_01	39130	0,440
FSA06_02	33690	0,388
FSA06_03		
FSA06_04	35200	0,420
FSA06_05	38050	0,455
ISA06_01	42240	0,466
ISA06_02	48290	0,562
ISA06_03	44370	0,517
ISA06_04	41640	0,457
ISA06_05		

	Fuerza rotura /N	Desplaz. /mm
FBK07_01	3365	0,182
FBK07_02	3413	0,203
FBK07_03	3671	0,185
FBK07_04		
FBK07_05		
KBK07_01	2930	0,209
KBK07_02	3048	0,317
KBK07_03	2123	0,258
KBK07_04	2621	0,133
KBK07_05	2286	0,217
IBM07_01		
IBM07_02		
IBM07_03		
IBM07_04		
IBM07_05		
IBA07_01	2542	0,153
IBA07_02		
IBA07_03	2724	0,164
IBA07_04	3575	0,231
IBA07_05		
FSA07_01	4260	0,195
FSA07_02	3962	0,219
FSA07_03		
FSA07_04	3658	0,222
FSA07_05	3588	0,213
ISA07_01		
ISA07_02		
ISA07_03		
ISA07_04		
ISA07_05		

	Fuerza rotura /N	Desplaz. /mm
FBK08_01		
FBK08_02		
FBK08_03	13010	0,212
FBK08_04	12460	0,238
FBK08_05	12780	0,259
KBK08_01	9121	0,209
KBK08_02	8727	0,201
KBK08_03	8303	0,180
KBK08_04		
KBK08_05	8471	0,208
IBM08_01		
IBM08_02		
IBM08_03		
IBM08_04		
IBM08_05		
IBA08_01	8143	0,168
IBA08_02		
IBA08_03	8159	0,166
IBA08_04	7330	0,156
IBA08_05	6805	0,177
FSA08_01	11500	0,215
FSA08_02	11430	0,235
FSA08_03	11840	0,215
FSA08_04	11750	0,228
FSA08_05	11740	0,223
ISA08_01	13290	0,235
ISA08_02		
ISA08_03	13530	0,259
ISA08_04	13420	0,261
ISA08_05	14990	0,288

	Fuerza rotura /N	Desplaz. /mm
FBK09_01	20880	0,246
FBK09_02	21960	0,298
FBK09_03	22900	0,263
FBK09_04	22830	0,282
FBK09_05	19890	0,253
KBK09_01		
KBK09_02		
KBK09_03		
KBK09_04		
KBK09_05		
IBM09_01		
IBM09_02		
IBM09_03		
IBM09_04		
IBM09_05		
IBA09_01	9193	0,172
IBA09_02	9336	0,127
IBA09_03	10620	0,173
IBA09_04	11770	0,153
IBA09_05	10170	0,147
FSA09_01	20460	0,261
FSA09_02	19770	0,294
FSA09_03		
FSA09_04	22200	0,287
FSA09_05	21590	0,289
ISA09_01	28380	0,320
ISA09_02	26920	0,349
ISA09_03	28710	0,320
ISA09_04	24930	0,322
ISA09_05		

Tabla 7.5.5. Datos de rotura de las piezas GTMS sin pasador. Resultados en muestras M01, M02, M03, M04 y M05

	Fuerza rotura /N	Desplaz. /mm
FB01 01	5355	0,171
FB01 02	5643	0,182
FB01 03		
FB01 04		
FB01 05		
KB01 01	3591	0,404
KB01 02	4746	0,182
KB01 03		
KB01 04		
KB01 05		
IB01 01	6614	0,503
IB01 02	7842	0,229
IB01 03		
IB01 04		
IB01 05		
FS01 01	4205	0,171
FS01 02	4086	0,370
FS01 03	4050	0,307
FS01 04		
FS01 05		
IS01 01	8249	0,214
IS01 02	8122	0,198
IS01 03		
IS01 04		
IS01 05		
FB02 01	11390	0,333
FB02 02	11350	0,433
FB02 03		
FB02 04		
FB02 05		
KB02 01	16420	0,821
KB02 02	14580	0,720
KB02 03		
KB02 04		
KB02 05		
IB02 01	19240	0,417
IB02 02	19260	0,308
IB02 03	19340	0,370
IB02 04		
IB02 05		
FS02 01	12520	0,229
FS02 02	12070	0,222
FS02 03	11440	0,207
FS02 04		
FS02 05		
IS02 01	18230	0,287
IS02 02	17340	0,344
IS02 03		
IS02 04		
IS02 05		
FB03 01	28030	0,422
FB03 02	27750	0,458
FB03 03	26880	0,442
FB03 04		
FB03 05		
KB03 01	22750	0,524
KB03 02	26690	0,572
KB03 03		
KB03 04		
KB03 05		
IB03 01	34370	0,533
IB03 02	36680	0,498
IB03 03	35380	0,517
IB03 04		
IB03 05		
FS03 01	26710	0,431
FS03 02	27960	0,500
FS03 03	27210	0,466
FS03 04		
FS03 05		
IS03 01	38700	0,552
IS03 02	38500	0,594
IS03 03	35890	0,551
IS03 04		
IS03 05		
FB04 01	6181	0,291
FB04 02	6603	0,328
FB04 03		
FB04 04		
FB04 05		
KB04 01	7074	0,351
KB04 02	7475	0,387
KB04 03		
KB04 04		
KB04 05		
IB04 01	9020	0,354
IB04 02		
IB04 03		
IB04 04		
IB04 05		
FS04 01	5607	0,265
FS04 02	6302	0,361
FS04 03		
FS04 04		
FS04 05		
IS04 01	10320	0,336
IS04 02	10790	0,321
IS04 03	9720	0,350
IS04 04		
IS04 05		
FB05 01	19970	0,527
FB05 02	19400	0,431
FB05 03	20620	0,498
FB05 04		
FB05 05		
KB05 01	25030	0,720
KB05 02	23030	0,463
KB05 03	25840	0,498
KB05 04		
KB05 05		
IB05 01	24090	0,455
IB05 02	23000	0,544
IB05 03	21640	0,402
IB05 04		
IB05 05		
FS05 01	20940	0,414
FS05 02	21770	0,439
FS05 03	19720	0,418
FS05 04		
FS05 05		
IS05 01	25340	0,401
IS05 02	21840	0,435
IS05 03		
IS05 04		
IS05 05		

Tabla 7.5.6. Datos de rotura de las piezas GTMS sin pasador. Resultados en muestras M06, M08 y M09

	Fuerza rotura /N	Desplaz. /mm
FB09 01	24320	0,257
FB09 02	23250	0,272
FB09 03	21040	0,209
FB09 04		
FB09_05		
KB09 01		
KB09 02		
KB09 03		
KB09 04		
KB09_05		
IB09 01	14410	0,178
IB09 02	15320	0,169
IB09 03	16940	0,311
IB09 04		
IB09_05		
FS09 01	29230	0,312
FS09 02	26800	0,281
FS09 03	27450	0,336
FS09 04		
FS09_05		
IS09 01		
IS09 02		
IS09 03		
IS09 04		
IS09_05		

	Fuerza rotura /N	Desplaz. /mm
FB08 01	12740	0,600
FB08 02	12260	0,301
FB08 03	13420	0,912
FB08 04		
FB08_05		
KB08 01		
KB08 02		
KB08 03		
KB08 04		
KB08_05		
IB08 01	13440	0,257
IB08 02	10030	0,388
IB08 03	14550	0,251
IB08 04		
IB08_05		
FS08 01	15820	0,293
FS08 02	17870	0,298
FS08 03		
FS08 04		
FS08_05		
IS08 01		
IS08 02		
IS08 03		
IS08 04		
IS08_05		

	Fuerza rotura /N	Desplaz. /mm
FB06 01	40130	0,481
FB06 02	39230	0,497
FB06 03	38010	0,496
FB06 04		
FB06_05		
KB06 01	39870	0,973
KB06 02	38980	0,815
KB06 03	37840	0,734
KB06 04		
KB06_05		
IB06 01	35240	0,510
IB06 02	37630	0,590
IB06 03	38070	0,506
IB06 04		
IB06_05		
FS06 01	36820	0,401
FS06 02	40900	0,466
FS06 03	39740	0,460
FS06 04		
FS06_05		
IS06 01	52810	0,612
IS06 02	49680	0,569
IS06 03	49280	0,547
IS06 04		
IS06_05		

