



Fabricación y caracterización de materiales Ag-Cd/CdO producidos mediante incorporación de partículas de CdO en aleaciones Ag-Cd líquidas

Fabián Equihua-Guillén^{a,✉}, José Ruíz-Mondragón^b, Rumualdo Servín-Castañeda^a, Pilar Orozco-González^c, Antonio Zaldívar-Cadena^d, Fernando Martínez-Villafañe^e, Eduardo de Jesús Villarreal-Garza^a

^aFacultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica Unidad Norte, Universidad Autónoma de Coahuila. Av. Barranquilla S/N, Colonia Guadalupe. 2.P. 25750, Monclova, Coahuila, México

^bCorporación Mexicana de Investigación en Materiales SA de CV. Ciencia y Tecnología No 790 Col. Saltillo 400, C.P. 25290, Saltillo, Coahuila, México

^cAcademic Unit of Engineering, Autonomous University of Zacatecas, López Velarde Av. 801, Zacatecas, Zac. ZC 98060, México

^dFacultad de Ingeniería Civil, Universidad Autónoma de Nuevo León, Dpto. de Ecomateriales y Energía. Cd. Universitaria, S/N, C.P. 66450, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México

^eFacultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Coahuila, Edificio “D”, Unidad Camporredondo, Saltillo, Coahuila, México

✉Autor para la correspondencia: fabianequihua@gmail.com

Enviado: 26 Septiembre 2013; Aceptado: 1 Diciembre 2013

RESUMEN: En el presente trabajo se investigó el comportamiento cinético del proceso de oxidación interna de láminas del material Ag-Cd/CdO fabricado mediante adición de partículas de CdO con tamaño de 5 y 20 μm en aleaciones Ag-Cd en estado líquido. Se ha establecido el mecanismo metalúrgico que controla la formación del espesor cubierto con partículas de CdO producido por oxidación interna del material Ag-Cd/CdO. Se desarrolló con éxito una técnica de preparación metalográfica para caracterizar el tamaño y distribución de partículas de CdO producidas por oxidación interna sobre la superficie de cada lámina en función de la distancia a partir de la superficie original hasta el límite de partículas de CdO dispersas. Las placas del material fueron desbastadas secuencialmente sobre su superficie y se midió el espesor desbastado en la sección transversal de cada nueva superficie para determinar el número de partículas por unidad de área y el tamaño promedio de partícula.

PALABRAS CLAVE: Ag-Cd/CdO; CdO; Cinética; Contactor eléctrico; Frente de reacción; Oxidación interna

Citation / Cómo citar este artículo: Equihua-Guillén, F., Ruíz-Mondragón, J., Servín-Castañeda, R., Orozco-González, P., Zaldívar-Cadena, A., Martínez-Villafañe, F., Villarreal-Garza, E. (2014) “Fabricación y caracterización de materiales Ag-Cd/CdO producidos mediante incorporación de partículas de CdO en aleaciones Ag-Cd líquidas”. *Rev. Metal.* 50(1): e009. doi: <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.009>.

SUMMARY: *Fabrication and characterization of Ag-Cd/CdO materials produced by incorporation of CdO particles to liquid Ag-Cd alloys.* In the present work it has been investigated the kinetic behavior of internal oxidation processes of strips of Ag-Cd/CdO materials fabricated by adding CdO particles (size of 5 and 20 μm) in liquid Ag-Cd alloys. It has been established the metallurgical mechanism that controls the formation of the thickness covered with CdO particles produced by internal oxidation of the Ag-Cd/CdO material. It has been developed, successfully, a metallographic preparation technique for characterizing the morphology, size and distribution of CdO particles produced by heat treatment of internal oxidation on the surface of each sample based on the distance from the original surface to the boundary of dispersed CdO particles. The material strips were sequentially roughed on its surface and the roughing thickness was measured in the cross section of each new surface to determine the number of particles per area and average particle size.

KEYWORDS: Ag-Cd/CdO; CdO; Electrical contactor; Internal oxidation; Kinetic; Reaction front

Copyright: © 2014 CSIC. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-Non Commercial (by-nc) Spain 3.0 License.

1. INTRODUCCIÓN

La aleación Ag-Cd es ampliamente utilizada en la fabricación de contactores eléctricos de arranque para motores de media y alta potencia (Behrens y Weise, 2003). Los métodos tradicionales de producción constan de tratamiento térmico para producir partículas reforzantes de CdO mediante la Oxidación Interna (OI) de aleaciones de Ag con diferentes contenidos de Cd (Shen et al., 1971). Las partículas de CdO se distribuyen desde la superficie hasta el centro de la lámina por lo que la vida útil del contactor depende del espesor, distribución y morfología de las partículas reforzantes de CdO (Shen et al., 1971). Sin embargo, el tiempo de tratamiento térmico requerido para la generación de pequeños espesores de partículas de CdO sigue siendo extenso.

Los modelos teóricos que predicen el espesor cubierto con partículas de CdO, en función del tiempo, para una aleación A-B donde A es un metal noble, es decir, bajo condiciones de oxidación no es posible formar el óxido de A, tal como ocurre con la plata cuyo óxido se descompone en aire por arriba de 146 °C. Por lo tanto, el metal B puede formar un óxido BO_v siempre y cuando el oxígeno gaseoso entre en solución en el metal como oxígeno atómico (Schmalzried y Backhaus-Ricoult, 1992).

El tratamiento simplificado de Wagner (1959) aplicado a la aleación experimental considera que la difusión de oxígeno en plata es mucho mayor que la difusión de cadmio en plata ($D_O^{Ag} \gg D_{Cd}^{Ag}$), sin embargo, no considera el diámetro de partículas de CdO presentes en la aleación; el espesor de la zona de OI se expresa en la ecuación (1).

$$\xi = \left(\frac{2}{v} D_O \frac{N_O^s}{N_B^o} t \right)^{1/2} \quad (1)$$

Como los átomos de B han sido considerados como inmóviles en la aleación, el crecimiento de la zona de oxidación interna es dependiente solamente del coeficiente de difusión del oxígeno en el metal (Kofstad, 1988). Una expresión similar a la anterior fue obtenida por Rapp (1965) y (1961).

Adicionalmente, el tratamiento general de Wagner (1959) para el caso en que no se forma una capa superficial de óxido y que la oxidación interna es controlada por difusión reticular, el espesor de la zona de OI se expresa mediante una ley de crecimiento parabólico; el espesor de la zona de OI se expresa en la ecuación (2).

$$\xi = 2\gamma(D_{Ot})^{1/2} \quad (2)$$

Böhm y Kahlweit (1964) realizaron un análisis detallado de la formación de óxido (nucleación y crecimiento) en el frente de la zona de oxidación interna. Este tratamiento predice que el número

de partículas de óxido precipitadas por unidad de volumen está dado por la ecuación (3):

$$z(x) = \beta N_o x^{-3} \quad (3)$$

donde β es un parámetro que depende de los coeficientes de difusión de B y del oxígeno en la aleación, la concentración de B en la aleación no oxidada, el producto de solubilidad para el óxido precipitado y el producto de concentración crítica necesaria para la precipitación del óxido. En la ecuación (3) el número de partículas de óxido disminuye al aumentar la distancia desde la interfase gas-metal, y $z(x) \propto 1/x^3$. El tratamiento también predice que el diámetro de la partícula se incrementa linealmente con la distancia desde la superficie: $d \propto x$. Sin embargo, estos modelos no consideran el diámetro de partículas de CdO presentes en la aleación antes del tratamiento de OI.

Adicionalmente, estudios de oxidación interna de aleaciones de Ag-1%Cd a 850 °C realizados a diferentes presiones parciales de oxígeno, (Bohm y Kahlweit, 1964) observaron desviaciones en el modelo teórico, las cuales se debieron probablemente al crecimiento de partículas grandes de óxido a expensas de las más pequeñas debido a la mayor energía libre de superficie de partículas de menor radio. Las partículas más pequeñas eran esféricas y las partículas de mayor tamaño exhibieron morfología de agujas (Wagner, 1961), de modo que la distribución, tamaño y morfología de las partículas de óxido en las zonas internamente oxidadas pueden variar dependiendo del contenido de elemento reactivo del sistema de aleación. La temperatura afecta de manera considerable la reacción, debido a los cambios que ocurren en los coeficientes de difusión en estado estable. Como resultado, el espesor de la zona de oxidación interna puede variar un amplio intervalo (Rapp, 1961; Joly y Mehrabian, 1976). Por lo que la producción de materiales con partículas cerámicas dispersas en una matriz metálica puede realizarse mediante la incorporación de las partículas al baño metálico por adición superficial o inyección bajo la superficie de baño (Rohatgi et al., 1996). En este caso, la limitante fundamental para la incorporación de las partículas es la humectación de las partículas cerámicas en el metal líquido (Naidich et al., 1973; Parashivamurthy et al., 2001; Manning y Gurganas, 1969). Sin embargo, se ha demostrado que este tipo de procesamiento produce bajos niveles de incorporación y la composición, forma y tamaño de las partículas son restringidos por aspectos termodinámicos y cinéticos en la interfase de reacción sólido-líquido. A pesar de esto, estas limitaciones pueden ser superadas si las partículas son mezcladas en el baño metálico utilizando métodos mecánicos. Se han desarrollado varias técnicas para mejorar la humectación, todas ellas basadas en la optimización de fenómenos químicos superficiales,

por ejemplo, el uso de recubrimientos metálicos. La fase cerámica discontinua es atrapada mecánicamente entre el sólido primario quedando embebida preferencialmente en la fase líquida. De esta manera al aumentar el tiempo de residencia de la partícula en la pasta metálica se promueve la humectación (Naidich et al., 1973; Manning y Gurganas, 1969) y formación de uniones por reacción química en la interfase.

Por otra parte, la elaboración de estos materiales por compocolado involucra, esencialmente, la dispersión de partículas de material cerámico de refuerzo en la aleación en estado semi-sólido por medio de agitación mecánica (Hashim et al., 2002). Una de las grandes ventajas que existe al agitar la aleación en el estado semi-sólido es la incorporación de las partículas de refuerzo debido a las fuerzas de arrastre producidas (Lloyd, 1989). El atrapamiento de partículas es favorecido por la agitación mecánica, al mismo tiempo que la humectación del material de refuerzo es promovida por un efecto de limpieza de la superficie del material de refuerzo debido a los esfuerzos de corte desarrollados en la interfase sólido-líquido (Laurent et al., 1992). Sin embargo, mediante el presente estudio, ha sido posible incorporar las partículas de CdO de mayor tamaño en la aleación Ag-Cd en estado líquido.

La complejidad de producir este tipo de materiales toma gran relevancia con el hecho de que por una de las superficies de la lámina del material se debe oxidar internamente mientras que por el otro lado de la lámina se debe evitar. La zona con OI proporciona las propiedades funcionales del contactor, mientras que el lado sin oxidar debe ser adherido a una base que no se logra si existen partículas de CdO. La fabricación de contactores propuesta en este trabajo permite disminuir costos debido a cortes o desbastes en la zona de la lámina que debe unirse a la base conductora de electricidad del contactor por medio de soldadura a una base de cobre.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

El material empleado para la fabricación del contactor eléctrico fue la aleación binaria Ag-Cd, la Ag en forma de granalla con una pureza nominal de 99.99% y el Cd con una pureza nominal de 99.99%. El material empleado como partículas de refuerzo fue CdO (óxido de cadmio) de dos tamaños diferentes y fue caracterizado empleando técnicas de difracción de rayos-X y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y mediante análisis de imágenes se determinó el tamaño promedio (μm^2) y la forma de las partículas.

La pintura refractaria empleada para inhibir la OI fue preparada mezclando polvos de TiB_2 , SiC y gel sílica coloidal a un pH de 9,8, la cual fue aplicada

sobre una de las superficies de la muestra antes de iniciar el tratamiento térmico.

2.2. Partículas de CdO

El polvo de CdO utilizado en la fabricación del material Ag-X%Cd/CdO_[15%VOL] se muestra en las imágenes de electrones secundarios de la Figura 1. Como se puede apreciar, las partículas exhiben una morfología cúbica con un diámetro promedio de aproximadamente de 5 y 20 μm , como se muestra en las Figuras 1a y 1b, respectivamente. Las partículas fueron dispersadas empleando un solvente orgánico; no obstante, éstas aparecen aglomeradas y se puede apreciar que algunas de ellas se encuentran unidas.

2.3. Aleaciones Ag-Cd

Las aleaciones Ag-Cd fueron fabricadas en un horno de eléctrico de inducción fundiendo inicialmente la plata y una vez alcanzado el estado líquido se incorporó el cadmio, asegurando que dicho elemento se encontrara inmerso totalmente dentro del baño de plata para evitar oxidación y evaporación. Mediante una cubierta protectora de bórax se evitó la oxidación y atrapamiento de gases de la atmósfera durante el proceso de fusión e incorporación del cadmio. Finalmente, la aleación se escorió y se vació en una lingotera de hierro precalentada. Se fabricaron las aleaciones Ag-Cd con contenidos de Cd de 2,5; 5; 10 y 15% en peso y se evaluó, por medio de la técnica de análisis térmico, el rango de solidificación real (Baez, 1999).

2.4. Materiales Ag-X%Cd/CdO_[15%VOL]

Los lingotes obtenidos de aleaciones de Ag con 2,5, 5, 10 y 15% en peso de Cd se fundieron nuevamente en el horno de inducción para adicionar una fracción en volumen de 15% de partículas de CdO, en forma de polvo, de diámetro promedio de 5 μm y 20 μm . La incorporación de partículas de CdO presenta en la aleación Ag-Cd la formación de interfaces coherentes con la matriz. Estas características, aunadas a efectos de tensión superficial, promueven una humectabilidad adecuada entre la matriz y el CdO, tomando en cuenta que la humectabilidad es un factor determinante en el proceso de incorporación de partículas en estado líquido. El sistema de aleación Ag-Cd y el material de refuerzo CdO contienen un elemento común (Cd). Se ha observado anteriormente (Baez, 1999) que esta característica favorece la humectabilidad por efecto del ión común. Posteriormente, al disminuir la temperatura, previo a la solidificación de cada aleación Ag-X%Cd con las partículas de CdO incorporadas, se agitó mecánicamente mediante un sistema de agitación a una velocidad de 500 r.p.m.

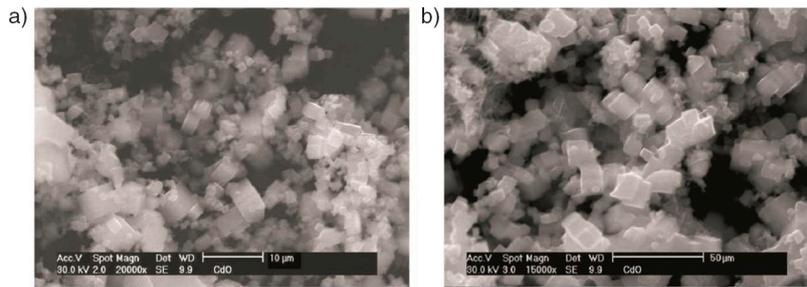


FIGURA 1. Micrografía de electrones secundarios de las partículas de CdO empleadas en la fabricación del material Ag-X% Cd/CdO_[15%VOL]. a) 5 µm y b) 20 µm.

Este sistema consta de los siguientes elementos: motor de corriente directa, fuente de voltaje, agitador de investimento refractario, banda y poleas. El tiempo de agitación fue de 5 minutos y finalmente se vaciaron los materiales Ag-X% Cd/CdO_[15%VOL] en una lingotera precalentada.

2.5. Laminación de materiales y tratamiento térmico de OI

El proceso de laminación en frío de los materiales se llevó a cabo a temperatura ambiente y consistió en varias etapas sucesivas de deformación plástica mediante un molino semiautomático de dos rodillos de 12,7 cm de diámetro. Finalmente se obtuvieron láminas de 1,4; 2,2 y 4,2 mm de espesor.

El tratamiento térmico con atmósfera seca se realizó en una mufla de resistencias a 850 °C colocando muestras de 10 × 10 × 2 mm de los materiales fabricados.

2.6. Análisis químico y microestructural de los materiales fabricados

El contenido de cadmio de las aleaciones y materiales fabricados se determinó mediante la técnica de absorción atómica. La preparación metalográfica se realizó de acuerdo a los estándares de la norma ASTM E3-95 (1995). La observación de la microestructura en las probetas se realizó mediante microscopía de luz reflejada en un microscopio metalográfico marca Olympus modelo Vanox AHMT-3. La adquisición de las imágenes a ampliaciones de 50, 100, 200, 500 y 1000X se realizó mediante una cámara digital marca QImaging Modelo Micropublishe 3.3 RTV Color 10 Bit. La cuantificación de las partículas de CdO en la microestructura se realizó mediante el programa Image Pro-Plus versión 4.0 a partir de las imágenes obtenidas. El polvo de CdO y las superficies de fractura se analizaron mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Jeol modelo JSM-6300 equipado con un sistema de microanálisis por espectrometría de dispersión de energía de rayos-X marca Noran modelo Voyager 1100.

2.7. Técnica de preparación metalografía para caracterizar partículas de CdO

El método de preparación metalográfica, desarrollado para caracterizar las partículas de CdO en función del contenido de Cd en la aleación, tamaño de partículas adicionadas de CdO y el tiempo de OI, consistió en realizar siete desbastes sobre la superficie de una muestra, de tal manera que la sección transversal disminuyera, como se muestra en la Figura 2. En cada desbaste se prepararon metalográficamente la superficie normal a la dirección de laminación y la sección transversal de la muestra. En la superficie normal a la dirección de laminación se midió el espesor cubierto con partículas de CdO y en la superficie transversal se midió el número de partículas, tamaño promedio (µm²), número de partículas por unidad de área y porcentaje de partículas de CdO. El análisis se realizó en

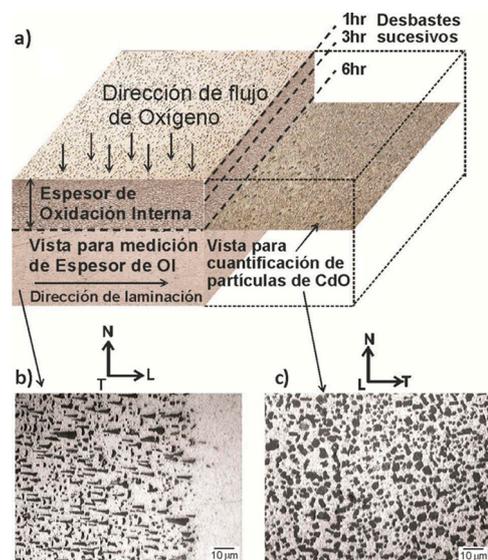


FIGURA 2. a) Técnica de preparación metalográfica para caracterización de partículas de CdO en los materiales Ag-X% Cd/CdO_[15%VOL] oxidados internamente. Microestructuras del material Ag-15% Cd/CdO_[15%VOL] con adición de partículas de CdO de 5 µm: b) sección longitudinal (dirección de laminación) y c) sección transversal.

15 campos seleccionados para cada material mediante el analizador de imágenes. Se eligió el material Ag-15%Cd/CdO_[15%VOL] tratado térmicamente (OI) durante 6 horas debido a que en todas las muestras a este tiempo la reacción de oxidación interna no ha cubierto por completo, con partículas de CdO, la sección transversal de la muestra, permitiendo realizar mediciones desde la superficie hasta el frente de reacción y, por lo tanto, determinar la variación de tamaño y cantidad de partículas hasta el frente de reacción.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Efecto de la limpieza superficial sobre la respuesta a la oxidación interna

Durante los tratamientos térmicos de oxidación interna del material con 15% de Cd se observó que existe una transición de oxidación externa a oxidación interna la cual está relacionada con las condiciones superficiales de la muestra. El proceso de oxidación interna de una muestra depende en gran medida de que se logre evitar la formación de una capa delgada de CdO en la superficie (Fig. 3a). La capa de óxido impide la difusión de oxígeno hacia el interior de la muestra y, en consecuencia, ocurre difusión de cadmio desde el interior hacia la superficie formando una capa cada vez más gruesa de CdO (Fig. 3b). Se observó que el mayor contenido de Cd (15% en peso) en el material favorece una mayor formación de CdO en la superficie.

Para evitar la formación de esta capa superficial de CdO se requiere que, previo al tratamiento térmico de oxidación interna, las muestras sean sometidas a un proceso de decapado empleando HNO₃ o HCl disuelto en H₂O con una relación 1:1. Estos ácidos remueven la capa superficial de CdO, lo que reduce la concentración crítica de cadmio necesaria para producir oxidación externa; de esta manera, se logra que el oxígeno difunda a través de la superficie del material durante el tratamiento térmico posterior.

3.2. Crecimiento del espesor cubierto con partículas de CdO de aleaciones Ag-Cd oxidadas internamente

La reacción de oxidación interna está asociada con la gran movilidad del oxígeno en plata. El coeficiente de difusión de oxígeno en plata es mayor que el coeficiente de difusión de Cd en Ag: $D_O^{Ag} = 2,61 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1} \gg D_{Cd}^{Ag} = 9,04 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a 850 °C (Brandes y Brook, 1992). La Figura 4 ilustra la microestructura de la aleación Ag-15% Cd oxidada internamente; en ambas micrografías se aprecia que el frente de reacción es plano y que el tamaño de las partículas se incrementa a medida que el frente de reacción avanza.

La formación de las partículas de CdO en el frente de reacción ocurre por reacción química mediante procesos de nucleación y crecimiento. De acuerdo con Rapp (1965) la formación de óxidos de metales estables ocurre con la formación de una gran cantidad de partículas finas, es decir, que el proceso de nucleación se ve favorecido, mientras que para óxidos de metales menos estables la nucleación es difícil y el proceso de crecimiento es más favorable.

En esta aleación binaria, una vez que ha nucleado la partícula e inicia su crecimiento, se requiere que el oxígeno difunda hasta el frente de reacción; esta difusión ocurre de manera reticular hasta que, durante el flujo, el oxígeno encuentre en su trayectoria alguna partícula de CdO. En este instante la difusión ocurre a lo largo de la interfase, con lo cual se obtiene mayor movilidad del oxígeno hacia el frente de reacción y facilita la reacción. Este efecto favorece el crecimiento lateral que causa ensanchamiento de la base de la pirámide. Sin embargo, en esta aleación tan solo es posible obtener un espesor de 650 µm en 30 horas.

La Figura 5 ilustra de manera esquemática los perfiles de concentración durante el crecimiento de una partícula de CdO conforme avanza el frente de reacción. Se puede apreciar que el contenido de oxígeno y cadmio cercanos a la partícula disminuye a medida que la partícula crece hasta que el cadmio se agota. En este instante el crecimiento de la partícula

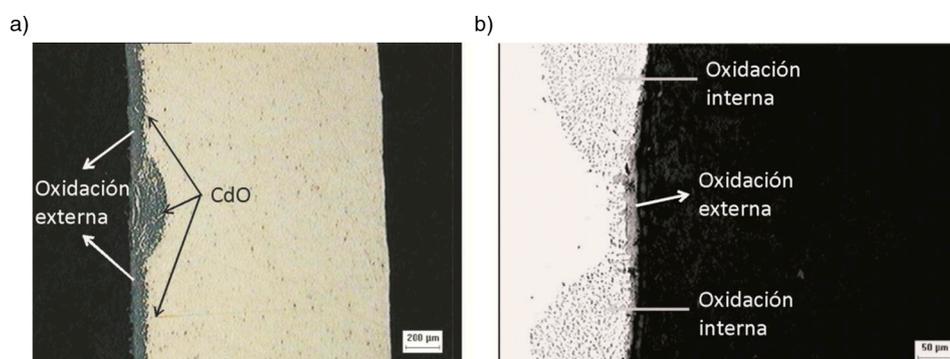


FIGURA 3. Microestructura del material Ag-15% Cd/CdO_[15%VOL] oxidado internamente durante 24 horas en atmósfera seca: a) capa superficial de CdO y b) bloqueo de oxidación interna debido a la formación de CdO en la superficie.

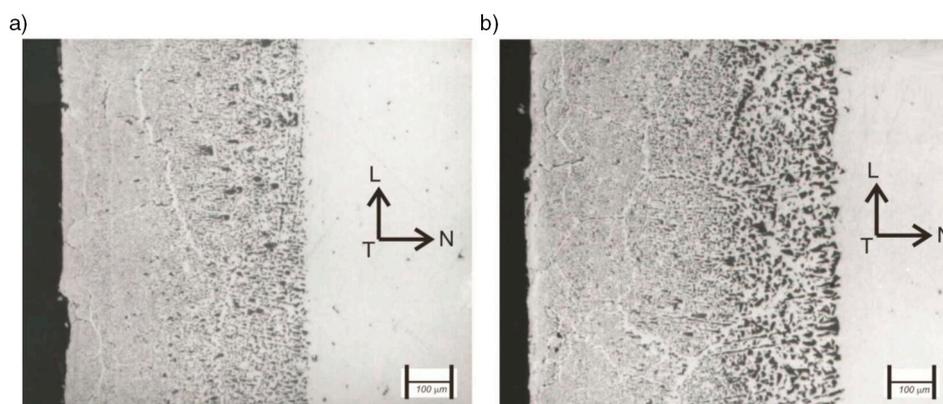


FIGURA 4. Microestructura de la aleación binaria Ag-15% Cd oxidada internamente a 850 °C en atmósfera de aire seco. Las partículas de CdO muestran una dirección de crecimiento preferencial. Muestras tratadas durante: a) 24 y b) 30 horas.

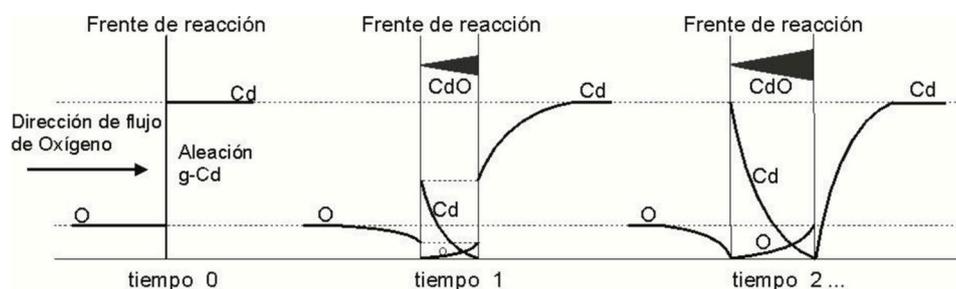


FIGURA 5. Perfiles de concentración esquemáticos de O y Cd que ilustran diferentes etapas de formación de una partícula de CdO durante la oxidación interna de la aleación Ag-Cd.

se detiene y el frente de reacción avanza al iniciar la reacción en otra región de manera similar.

3.3. Efecto del contenido de Cd sobre la cinética de crecimiento del espesor cubierto con partículas de CdO

El tratamiento de oxidación interna del material Ag-X% Cd/CdO_[15%VOL] produce una capa con partículas dispersas debido a que el cadmio es oxidado selectivamente en la matriz. La oxidación se inicia en la superficie de la muestra y la zona de reacción crece en dirección perpendicular a la superficie. La Figura 6 ilustra el efecto del tiempo de procesamiento sobre la extensión de la zona de oxidación interna de los materiales Ag-X% Cd/CdO_[15%VOL] oxidados en atmósfera de aire seco a 850 °C. Como se puede apreciar, para un mismo tiempo de tratamiento, el espesor de la capa cubierta con partículas de CdO disminuye con el incremento en el contenido de Cd en la aleación y aumenta con el incremento del tamaño de partículas de CdO previamente adicionadas. En contraste, la aleación binaria Ag-15% Cd de la Figura 4 muestra menores espesores desarrollados en mayor tiempo.

Wagner derivó una serie de modelos cinéticos que permiten calcular la extensión de la zona cubierta

con partículas de óxido durante tratamientos térmicos de oxidación interna en aleaciones (Ecs. 1 y 2). La Figura 6 muestra los resultados obtenidos cuando el modelo cinético de Wagner (1961) (Ec. 2) es empleado para predecir la cinética de crecimiento del espesor de oxidación interna de las aleaciones Ag (2,5; 5; 10 y 15) % en peso de Cd a una temperatura de 850 °C. En la misma figura se incluyen los resultados de las mediciones experimentales de los materiales Ag-X% Cd/CdO_[15%VOL], con contenidos de Cd de 2,5; 5; 10 y 15% en peso, tratados térmicamente a 850 °C en atmósfera de aire seco. Como se puede apreciar, los datos experimentales exhiben, de manera general, el mismo tipo de comportamiento de crecimiento parabólico predicho por el modelo de Wagner (1959 y 1961) y Kofstad (1988). La desviación entre el modelo de Wagner y los resultados experimentales es bastante significativa y puede atribuirse a que el modelo de Wagner no toma en consideración el efecto que tiene el crecimiento de partículas de CdO pre-existentes sobre el coeficiente de difusión del oxígeno. El modelo de Wagner ha sido probado en muchos estudios experimentales (Rapp, 1965 y 1961; Swisher, 1971; Rhines, 1940; Rhines et al., 1942; Darken, 1942; Meijering y Druyvesteyn, 1947; Wagner, 1959) y se ha mostrado que el crecimiento de las zonas internamente

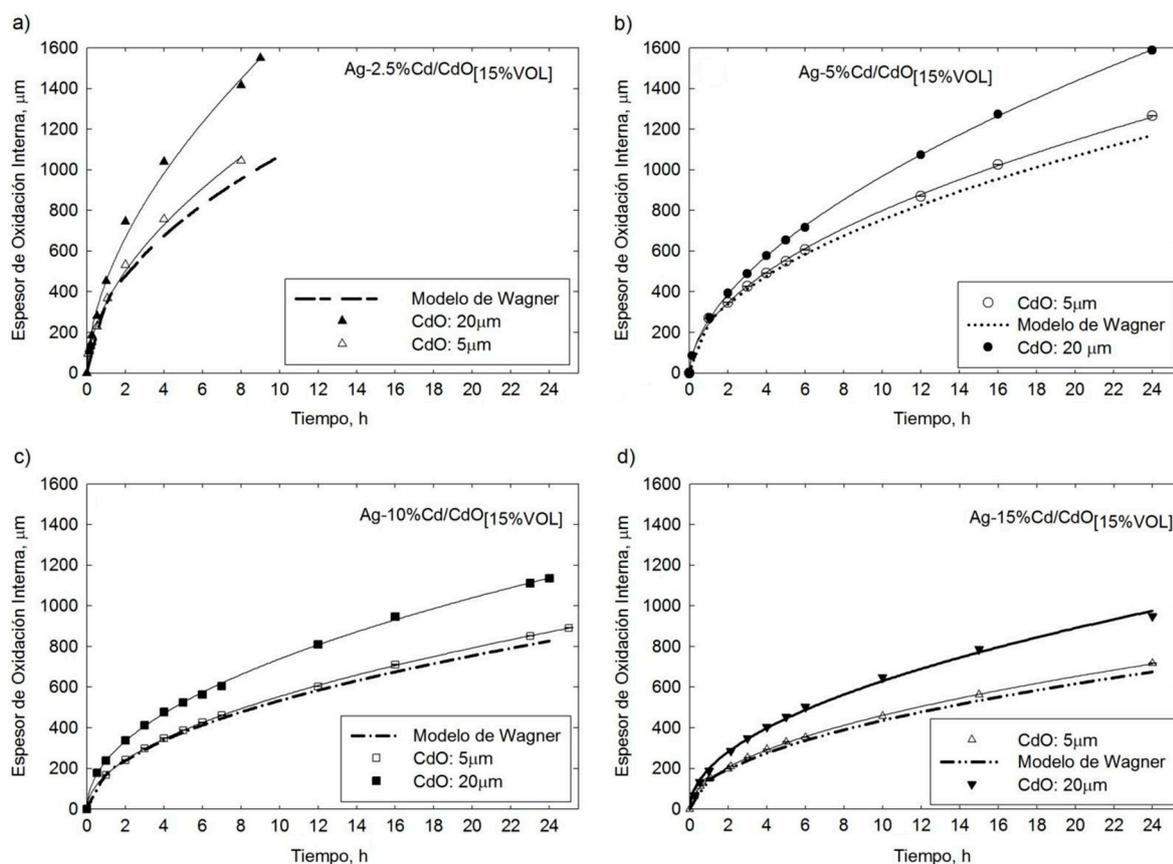


FIGURA 6. Efecto de la adición de CdO de 5 y 20 μm y del contenido de Cd (% en peso) sobre el espesor de oxidación interna en los materiales Ag-X% Cd/CdO_[15%VOL]: a) 2,5, b) 5, c) 10 y d) 15% en peso.

oxidadas sigue una cinética de crecimiento parabólica. Este comportamiento supone que el proceso es controlado por difusión reticular de los reactantes en la fase metálica. Así mismo este modelo supone que la difusión de oxígeno y cadmio en la aleación controla el crecimiento de la capa cubierta con partículas de CdO formadas por oxidación interna. Sin embargo, en los materiales experimentales, la difusión de oxígeno y cadmio puede estar afectada por la distorsión reticular de la matriz asociada con la presencia de las partículas de CdO adicionadas de 5 y 20 μm . Adicionalmente, el crecimiento de estas partículas adicionadas depende de la cinética de reacción entre oxígeno y cadmio en la interfase con la matriz. Estos dos efectos pueden explicar, en principio, la menor velocidad de crecimiento del espesor cubierto con partículas de CdO. Finalmente el modelo de Wagner tampoco considera el efecto de la formación de CdO superficial el cual, como se explicó anteriormente, puede obstruir el paso de oxígeno hacia el interior del material.

El proceso de formación de las partículas en función de la distancia, desde la superficie hacia el interior, es complejo y depende de factores termodinámicos y cinéticos. En la Figura 6 se ha graficado el espesor de

la zona cubierta con partículas de CdO para los materiales Ag-X% Cd/CdO_[15%VOL] en función del tiempo. Como se puede observar, el espesor de la capa cubierta con partículas producidas por oxidación interna sigue una ley de crecimiento de tipo parabólico, lo cual sugiere que la difusión de oxígeno y la contra-difusión de cadmio son los factores controlantes del proceso en el interior de la muestra. Se puede observar en la misma figura que la cinética de oxidación interna es lenta cuando el contenido de cadmio en el material es mayor (Fig. 6c). Esto se debe a que los átomos de oxígeno que difunden desde la superficie encuentran una mayor cantidad de partículas de CdO en su trayectoria hacia el frente de reacción, el cual puede avanzar hasta que el oxígeno reacciona con los átomos de cadmio disponibles. Por lo tanto para oxidar una mayor cantidad de cadmio se requiere más tiempo, o bien, se forman partículas de CdO más rápidamente si hay menor cantidad de Cd (2,5% en peso) en el material (Fig. 6a), aunque éstas son de menor tamaño en comparación con las formadas en el material con más contenido de Cd (15% en peso).

El tiempo requerido para obtener un espesor de oxidación interna de 600 μm disminuye considerablemente, a la mitad al adicionar partículas de CdO

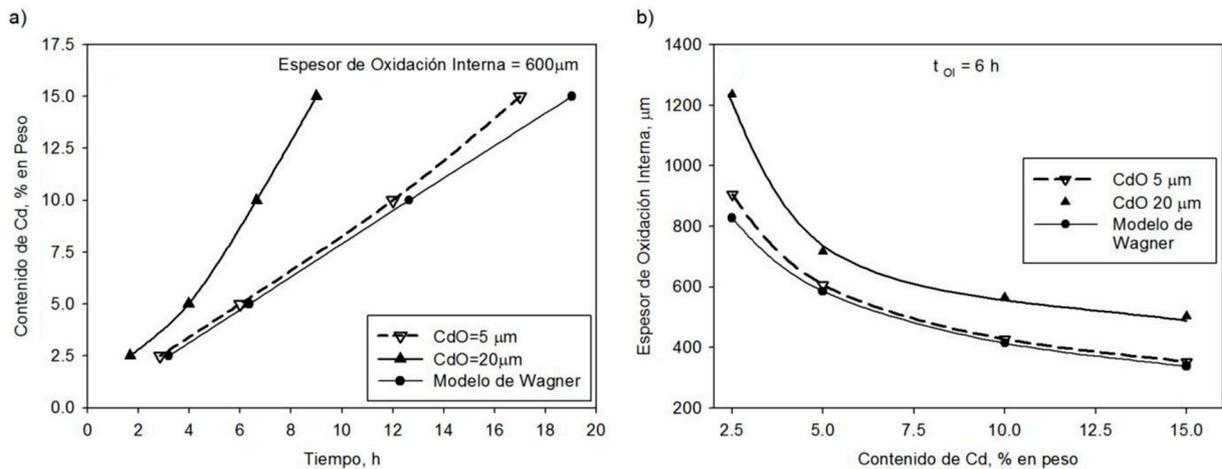


FIGURA 7. Efecto del tamaño de partículas de CdO adicionadas sobre el espesor de oxidación interna en los materiales Ag-X% Cd/CdO_[15%VOL], oxidados internamente a 850 °C en atmósfera de aire seco: a) 600 μm y b) 6 horas.

de 20 μm en las aleaciones Ag-X% Cd/CdO_[15%VOL] con respecto al modelo de Wagner aplicado para aleaciones binarias Ag-Cd. Sin embargo, el uso de partículas de 5 μm muestra tan solo una ligera desviación de lo establecido por dicho modelo, tal como puede apreciarse en la Figura 7a. Así mismo en la Figura 7b se puede apreciar el efecto de la adición de partículas de CdO de 20 μm sobre el espesor de OI. Esto se debe a que las partículas de CdO producidas por OI crecen a partir de las partículas adicionadas. Por otra parte, la predicción de modelo de Wagner y los materiales experimentales con adición de partículas de CdO de 5 μm mostraron un comportamiento similar debido al menor tamaño de las partículas de CdO adicionadas en las aleaciones líquidas.

3.4. Superficies de fractura

La Figura 8 muestra la superficie de fractura del material Ag-10% Cd/CdO_[15%VOL] laminado en frío y tratado térmicamente a 850 °C en atmósfera de aire

seco durante 6 horas. Es importante hacer notar que este material fue procesado empleando el polvo de CdO cuya morfología se mostró en la Figura 1. Se puede apreciar que las partículas tienen una morfología cúbica irregular. Esta morfología también fue observada en los materiales con contenidos de Cd de 2,5; 5 y 15% Cd, los cuales fueron fabricados empleando el polvo de CdO mostrado en la figura 1. Es evidente que la morfología de las partículas en los materiales tratados térmicamente es heredada de la morfología de las partículas incorporadas. La reacción de oxidación interna ocurre sobre las partículas incorporadas y el CdO que se forma durante el tratamiento térmico se agrega a las partículas existentes favoreciendo su crecimiento.

La Figura 9a ilustra la apariencia de la superficie de fractura del material Ag-5% Cd/CdO_[15%VOL] (con CdO de 5 μm) en la zona del frente de reacción. Como se puede apreciar, las microcavidades producidas durante la deformación a fractura en la zona de reacción son mucho más pequeñas y contienen partículas de CdO en su interior. En contraste, en la

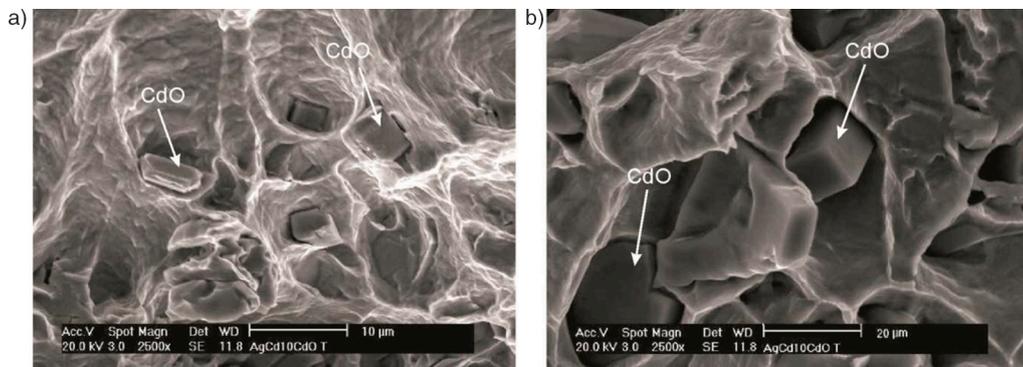


FIGURA 8. Superficie de fractura del material Ag-10% Cd/CdO_[15%VOL] oxidado internamente a 850 °C durante 6 horas en atmósfera de aire seco. Tamaño de partículas de CdO de: a) 5 μm y b) 20 μm.

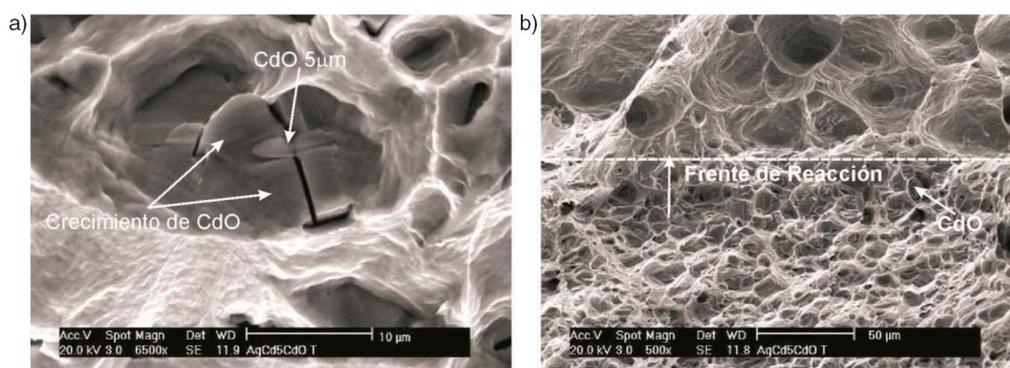


FIGURA 9. Superficie de fractura del material Ag-15% Cd/CdO_[15%VOL] oxidado internamente a 850 °C durante 6 horas en atmósfera de aire seco: a) la parte superior muestra la zona sin reacción, la parte inferior la zona de oxidación interna y en el centro de la imagen se aprecia el frente de reacción y b) muestra una partícula adicionada de CdO de 5 µm en el centro de una partícula de CdO producida por oxidación interna.

zona donde todavía no ocurre el crecimiento de las partículas de CdO, las microcavidades son de mucho mayor tamaño y profundidad debido a la mayor ductilidad de la matriz del material. La Figura 9b muestra el interior de una de las cavidades en la zona oxidada internamente del mismo material. Como se puede apreciar, en el fondo de la microcavidad existe una partícula de CdO fragmentada. Esta partícula presenta en su interior una partícula de CdO de 5 µm la cual fue adicionada a la aleación en estado líquido durante su fabricación.

3.5. Efecto del tamaño de partículas de CdO adicionadas sobre el tamaño y distribución de partículas de CdO

Resulta evidente que las partículas adquieren mayor tamaño a medida que se incrementa el contenido de cadmio en el material. Se observó que el tamaño de las partículas varía desde la superficie hasta el frente de reacción (Fig. 10a) donde las partículas de menor tamaño se forman cerca de la superficie de la muestra. Esta variación en el tamaño de las partículas es lineal hasta una profundidad de aproximadamente 190 µm, para el material Ag-15% Cd/CdO_[15%VOL] (Fig. 10a); esta linealidad disminuye al disminuir el contenido de cadmio en el material. Después de este comportamiento lineal, la rapidez de crecimiento disminuye hasta un valor constante, el cual depende también de la cantidad de cadmio en el material. Es interesante comparar este comportamiento con el observado en la aleación binaria Ag-15% Cd oxidada internamente. En este caso, el tamaño de las partículas aumenta linealmente con la distancia desde la superficie hasta el frente de reacción como se puede observar en la Figura 4. Según el modelo de Wagner (1959), el diámetro de las partículas de CdO aumenta linealmente con la distancia desde la superficie. Este es el comportamiento observado en la aleación Ag-15% Cd oxidada internamente (Fig. 4b).

La Figura 10b muestra la variación del número de partículas de CdO en función de la distancia en la zona de OI en los materiales Ag-X% Cd/CdO_[15%VOL], procesados en atmósfera de aire seco durante 6 horas a 850 °C, con adición de polvo de CdO de 5 y 20 µm. Así mismo, el número de partículas disminuye desde la superficie de la muestra hacia el frente de reacción y aumenta con el incremento en el contenido de cadmio disuelto en la aleación. Sin embargo, también exhibe un comportamiento lineal hasta 120 µm, aproximadamente, que se atribuye al efecto de las partículas de CdO presentes previo al tratamiento de OI.

El número de partículas por unidad de área disminuye conforme aumenta la distancia desde la superficie de la muestra hasta el frente de reacción (Fig. 10c) y así mismo incrementa en los materiales con adición de partículas de CdO de 20 µm. La Figura 10d muestra el efecto del contenido de cadmio adicionado sobre la cantidad de CdO (% área) en función de la profundidad en la zona de reacción. Se aprecia una mayor cantidad de partículas de CdO, que han crecido durante el proceso de oxidación interna, en el material con mayor contenido de cadmio adicionado y con adición de partículas de 20 µm. Este incremento se debe a que nuclean y crecen nuevas partículas de CdO a partir de Cd disuelto en la matriz.

3.6. Morfología de las partículas de CdO

Aleación binaria Ag-15% Cd

En la Figura 4 se mostró la microestructura de la aleación Ag-15% Cd tratada térmicamente en atmósfera seca durante 24 y 30 horas. Las partículas de CdO crecen preferencialmente en la dirección paralela a la dirección normal de la lámina, la cual corresponde a la dirección principal de flujo de átomos de oxígeno durante la difusión. Adicionalmente, se observó que las partículas de

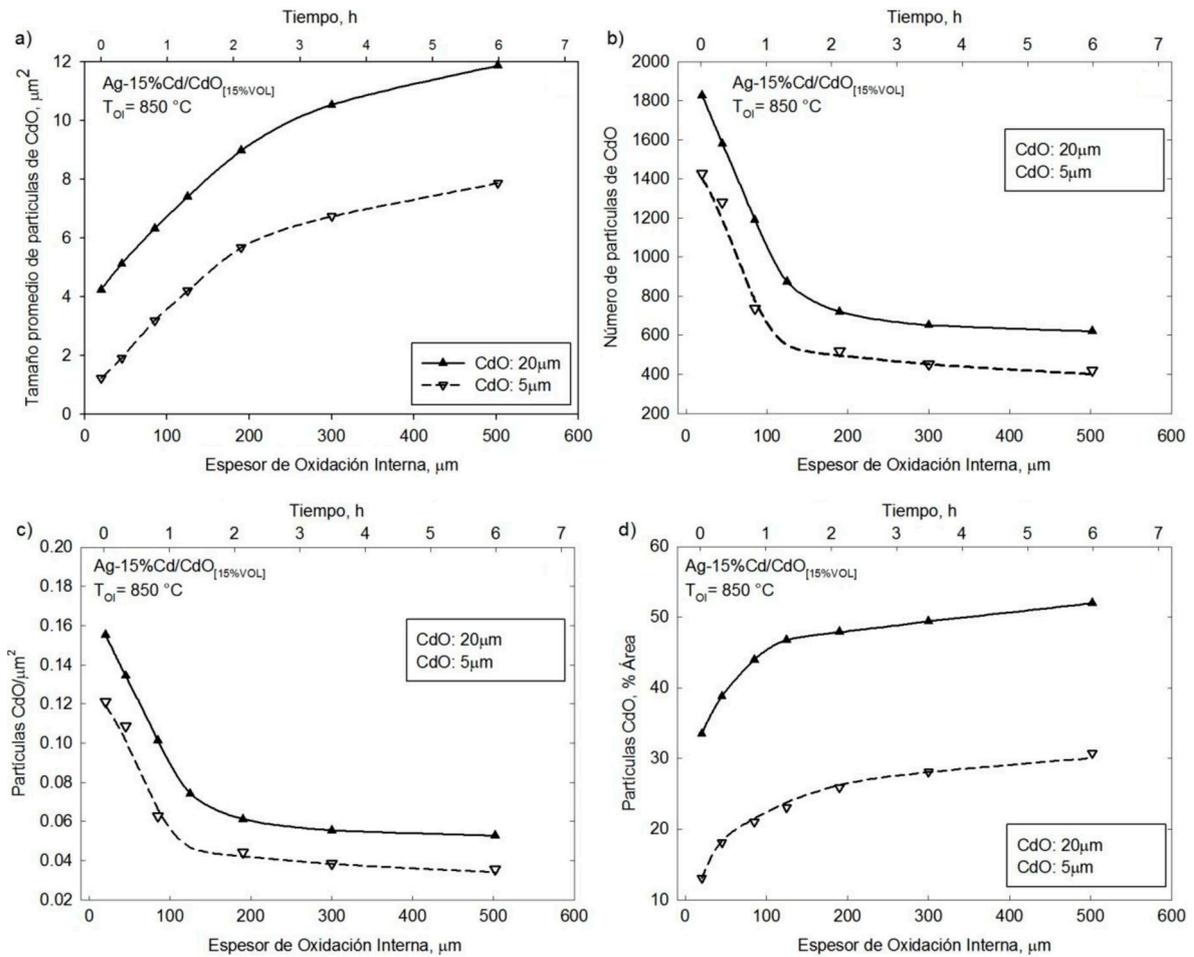


FIGURA 10. Efecto del tamaño de partículas de CdO adicionadas sobre el tamaño y número de partículas de CdO producidas por oxidación interna.

CdO exhiben una morfología de pirámide truncada cuya base es perpendicular al sentido de flujo de oxígeno (Fig. 5). La variación en el tamaño de las partículas mostradas en la Figura 4 sigue el comportamiento lineal sugerido por el modelo de Wagner; las partículas de menor tamaño se forman cerca de la superficie de la muestra y las partículas de mayor tamaño en el frente de reacción. El frente de reacción móvil es referido en este estudio a la última formación de partículas alineadas en dirección perpendicular al flujo de oxígeno para un tiempo dado. En zonas cercanas a la superficie el oxígeno reacciona más rápido con el cadmio; así, conforme crecen las partículas previamente formadas, la velocidad de reacción en el frente móvil disminuye debido a que las trayectorias de difusión de oxígeno son obstaculizadas por esas partículas. La Figura 11 muestra una región a mayor amplificación de la muestra de la Figura 4 donde se puede apreciar con mayor detalle la morfología orientada de las partículas de CdO formadas durante la oxidación interna de la aleación Ag-15% Cd.

Materiales Ag-X% Cd/CdO_[15%VOL]

La Figura 12 muestra la morfología que adoptan las partículas de CdO en el material con 15% Cd observadas en la superficie normal a la dirección de laminación. Como se puede apreciar, la mayoría de las partículas no exhiben una dirección preferencial de crecimiento y poseen una morfología irregular. Esto confirma que, aunque el flujo de oxígeno durante el tratamiento de oxidación interna ocurre en la dirección normal al plano de laminación, las partículas de CdO no crecen preferencialmente en la dirección del flujo de oxígeno. Esto se debe a que el CdO nuclea y crece sobre las partículas de CdO pre-existent y las partículas de CdO producidas por oxidación interna heredan la morfología cúbica-irregular (cuboidal) de las partículas de CdO incorporadas en estado líquido.

Por lo tanto, resulta evidente que, en el caso de los materiales Ag-Cd/CdO procesados por oxidación interna, las partículas de CdO actúan como centros de “nucleación” o “reacción” para la formación de

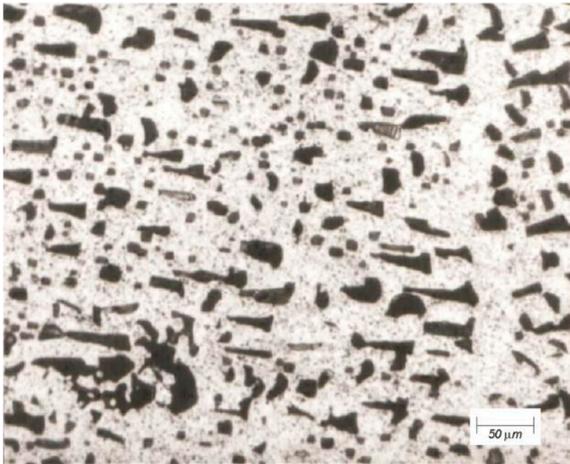


FIGURA 11. Microestructura de la aleación binaria Ag-15% Cd oxidada internamente a 850 °C durante 30 horas.

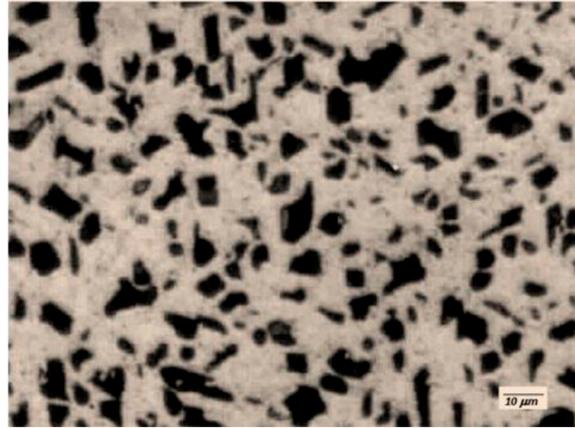


FIGURA 12. Microestructura del material Ag-15% Cd/CdO_[15%VOL] con adición de partículas de 20 μm , oxidada internamente a 850 °C durante 6 horas.

CdO a partir del cadmio y el oxígeno disueltos en la matriz de la aleación. Este proceso no involucra la formación de nuevas partículas de CdO y la morfología de las partículas se determina por la morfología de las partículas pre-existentes incorporadas a la aleación en estado líquido. Estas partículas crecen continuamente mientras existan cadmio y oxígeno disponibles en solución sólida en la matriz, sin una dirección preferencial de crecimiento.

Finalmente, en experimentos adicionales se obtuvieron dos materiales, uno con adición de partículas de CdO de 40 μm y otro con 20% en volumen de partículas de CdO de 20 μm ; en ambos casos se presentó fragilidad durante el proceso de laminación dificultando su procesamiento, resultando en materiales no aptos para producción de contactores eléctricos.

4. CONCLUSIONES

El proceso de fabricación empleado ha permitido producir materiales Ag-Cd/CdO_[15%VOL]. La agitación mecánica en el estado líquido permite que partículas finas de CdO, con tamaños de 5 y 20 μm , se incorporen adecuadamente.

La oxidación interna de muestras laminadas de materiales Ag-X% Cd/CdO_[15%VOL] y aleación Ag-Cd es inhibida por la formación superficial de CdO durante la etapa de calentamiento. Esta transición de oxidación interna a externa ocurre cuando el contenido de cadmio en la superficie alcanza un nivel crítico. La formación y estabilización del óxido superficial depende del contenido de cadmio en la muestra: cuanto mayor sea el contenido de cadmio más se favorece la formación del óxido superficial. Si las muestras son decapadas con HCl previo al tratamiento térmico de OI, el cadmio superficial se remueve y el oxígeno entonces puede disolverse en la matriz y difundir, ocurriendo así el fenómeno de oxidación interna.

Las partículas de CdO producidas mediante la oxidación interna de la aleación Ag-15% Cd exhiben una morfología de pirámide truncada cuya base es perpendicular a la dirección de flujo de oxígeno. Su crecimiento ocurre en una dirección preferencial, paralela a la dirección normal de la lámina debido a la trayectoria de flujo de los átomos de oxígeno durante la difusión. El tamaño de las partículas varía linealmente con el tiempo de procesamiento desde la superficie hasta el frente de reacción y depende de la movilidad del oxígeno, ya que ésta disminuye conforme se incrementa la distancia.

La adición de las partículas del material de refuerzo CdO de 5 y 20 μm modifica el proceso de oxidación interna de los materiales Ag-X% Cd/CdO_[15%VOL]. Las partículas actúan como sitios preferenciales de crecimiento, lo cual ocurre mediante la reacción de oxidación sobre la superficie del CdO adicionado formando capas sucesivas de óxido. La morfología de las partículas de CdO producidas por oxidación interna es heredada de las partículas incorporadas y no exhiben una dirección de crecimiento preferencial a diferencia de la aleación binaria Ag-15% Cd.

La cinética de crecimiento de la zona cubierta con partículas de CdO en los materiales Ag-X% Cd/CdO_[15%VOL] y la aleación binaria Ag-Cd es más lenta cuando el contenido de cadmio se incrementa. Esto se debe a que, al haber más cadmio disponible en las zonas cercanas a las partículas de CdO, se forman o crecen una mayor cantidad de partículas de CdO. Estas partículas obstaculizan el flujo subsecuente de átomos de oxígeno y, en consecuencia se incrementa el tiempo requerido para oxidar una mayor cantidad elevada de cadmio. El aumento del contenido de cadmio en la matriz limita la contra-difusión del mismo del interior de la matriz.

El tiempo de crecimiento del espesor de oxidación interna cubierto con partículas de CdO

disminuyó al adicionar partículas de mayor tamaño (20 μm), debido a que las partículas crecen a partir de un mayor tamaño de CdO adicionado (20 μm). El tamaño máximo de las partículas depende del contenido de cadmio disuelto en la aleación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero al Programa de Mejoramiento del Profesorado (PROMEP), a la Universidad Autónoma de Coahuila (U. A. de C.), al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y CINVESTAV U. Saltillo.

REFERENCIAS

- ASTM E3-95, 1995. *Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens*, ASTM International, 1–8.
- Baez C.J.C. 1999. *Procesamiento de materiales de Ag-CdO para contactores eléctricos por compocorado y conformado en estado pastoso*. CINVESTAV, Saltillo, México.
- Behrens, V., Weise, W. 2003. *10 Contact materials*. Powder Metallurgy Data, Landolt-Börnstein, Group VIII Advanced Materials and Technologies, Volume 2 A1, 637–666. <http://dx.doi.org/10.1007/10689123-35>.
- Brandes, E.A., Brook, G.B. 1992. *Smithells Metals Reference Book*. Butterworth Heinemann, Oxford., 7th Edition, 12–19, 13–7, 13–10.
- Bohm, G., Kahlweit, M. 1964. On the internal oxidation of metal alloys. *Acta Metall.* 12 (5), 641–648. [http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160\(64\)90036-7](http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(64)90036-7).
- Darken, L.S. 1942. Diffusion in metal accompanied by phase change. *Trans. Metall. Soc. AIME*, 150, 157–169.
- Hashim, J., Looney, L., Hashmi, M.S.J. 2002. Particle distribution in metal matrix composites Part I. *J. Mater. Process. Tech.* 123 (2), 251–257. [http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)00098-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00098-5).
- Joly, P.A., Mehrabian, R. 1976. The rheology of a partially solidified alloy. *J. Mater. Sci.* 11, 1393–1418.
- Kofstad P. 1988. *High Temperature Corrosion*. Springer, 1 Edition, Department of Chemistry, University of Oslo, Norway.
- Laurent, V., Jarry, P., Regazzoni, G., Apelian, D. 1992. Processing-microstructure relationships in compocast magnesium/SiC. *J. Mater. Sci.* 27, 4447–4459.
- Lloyd, D.J. 1989. The Solidification Microstructure of Particulate Reinforced Aluminium/SiC Composites. *Compos. Sci. Technol.* 35 (2), 159–179.
- Manning, C.R., Gurganas, T.B. 1969. Wetting Binary Aluminium Alloys in Contact with Be, B₄C, and Graphite. *J. Am. Ceram. Soc.* 52, 115–118.
- Meijering, J.L., Druyvesteyn, M.J. 1947. *Metals by Internal Oxidation*, Part II. Philips Res. Rep. 2, 260–280.
- Naidich, J.V., Zhuravlev, V.S., Chuprina, G.V., Strashinskaya, L.V. 1973. The wettability of solids by liquid metals. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 12, 895.
- Parashivamurthy, K.I., Kumar, R.K., Seetharamu, S., Chandrasekharaiyah, M.N. 2001. Review on TiC reinforced steel composites. *J. Mater. Sci.* 36 (18), 4519–4530. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1017947206490>.
- Rapp, R.A. 1961. The transition from internal to external oxidation and the formation of interruption bands in silver-indium alloys. *Acta Metall.* 9 (8), 730–741.
- Rapp, R.A. 1965. Kinetics, microstructures and mechanism of internal oxidation-its effect and prevention in high temperature alloy oxidation. *Corrosion* 21 (12), 382–401.
- Rhines, F.N. 1940. Utilization of Ni66 in Tracer Diffusion Studies. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* 137, 246–286.
- Rhines, F.N., Johnson, W.A., Anderson, W.A. 1942. Rates of high temperature oxidation of dilute copper alloys. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* 147, 205–221.
- Rohatgi, P.K., Asthana, R., Das, S. 1986. Solidification, structures, and properties of cast metal-ceramic particle composites. *Int. Mater. Rev.* 31 (1), 115–139.
- Schmalzried, H., Backhaus-Ricoult, M. 1992. Internal Solid State Reactions. *Prog. Solid. State. Ch.* 22 (1), 1–57. [http://dx.doi.org/10.1016/0079-6786\(93\)90007-E](http://dx.doi.org/10.1016/0079-6786(93)90007-E).
- Shen, Y.S., Zdanuk, E.J., Krock, R.H. 1971. The Influence of Additives on the Formation of Periodic Precipitation (Liesegang Bands) in the Ag-Cd System. *Metall. Trans.* 2 (10), 2839–2844. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02813261>.
- Swisher, J.H. 1971. *In Oxidation of Metals and Alloys*. American Society for Metals, Metals Park, OH, USA.
- Wagner, C. 1959. Types of reaction in the oxidation of alloys. *J. Electrochem. Soc.* 63, 772–782.
- Wagner, C. 1961. Theory of precipitate change by redis-solution (Ostwald ripening). *J. Electrochem. Soc.* 65, 581–591.