



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO

---

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

"SÍNTESIS DE COMPÓSITOS DE MAGNESIO CON ALTO  
CONTENIDO DE NITRURO DE ALUMINIO"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:  
GABRIEL RODRIGUEZ ORTIZ

ASESOR:  
DR. CARLOS A. LEON PATIÑO

MORELIA, MICHOACAN, MARZO DEL 2006.



# INDICE

INDICE.....	i
INDICE DE FIGURAS.....	vi
INDICE DE TABLAS.....	ix
DEDICATORIAS.....	x
AGRADECIMIENTOS.....	xi
RESUMEN.....	xii
OBJETIVOS.....	xiv

## CAPITULO I

Introducción.....	1
-------------------	---

## CAPITULO II

### ANTECEDENTES

2.1	Materiales estructurales.....	4
2.1.1	Materiales compósitos de matriz metálica estructurales.....	4
2.2	Aplicaciones funcionales.....	6
2.2.1	Aplicaciones electrónicas.....	7
2.2.2	Aplicaciones térmicas.....	8
2.2.2.1	Mecanismos de conducción de calor.....	8
2.2.3	Aplicaciones de materiales compósitos en microelectrónica.....	9
2.2.4	Materiales de conductividad térmica elevada.....	13
2.2.4.1	Metales, diamante y cerámicos.....	13
2.2.4.2	Compósitos con matrices metálicas.....	14
2.3	Interfases.....	18
2.3.1	Compósitos de matriz metálica.....	19

2.3.2	Interfases en compósitos base magnesio.....	20
2.3.3	Área interfacial en compósitos.....	21
2.4	Mojabilidad.....	22
2.4.1	Unión interfacial.....	24
2.4.1.1	Unión mecánica.....	24
2.4.1.2	Unión electrostática.....	25
2.4.1.3	Unión química.....	26
2.4.1.4	Unión por reacción o interdifusión.....	26
2.5	El magnesio y sus aleaciones.....	27
2.5.1	Aplicaciones de las aleaciones de magnesio.....	27
2.5.2	Clasificación de las aleaciones de magnesio.....	28
2.5.3	Propiedades específicas de las aleaciones de magnesio.....	29
2.5.4	Desarrollo de aleaciones fundidas.....	30
2.5.5	Aleación AE42.....	31
2.6.	Nitruro de aluminio.....	32
2.6.1	Propiedades físicas y mecánicas.....	32
2.6.1.1	Propiedades térmicas y eléctricas.....	33
2.6.2	Aplicaciones.....	35
2.7	Empleo de modelos físicos en la predicción de propiedades de MMCs...	37
2.7.1	Regla de las mezclas.....	37
2.7.2	Modelo de Halpin-Tsai.....	38
2.7.3	Modelo de Turner.....	40
2.7.4	Modelo de Rayleigh.....	41
2.7.5	Modelo de Shou-Yi.....	42

## **CAPITULO III**

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

3.1	Materiales.....	46
3.1.1	Polvos de nitruro de aluminio.....	46

3.1.2	Matrices.....	46
3.2	Procesamiento del compósito.....	47
3.2.1	Compactación.....	47
3.2.2	Sinterización.....	48
3.2.3	Infiltración.....	49
3.3	Análisis microestructural.....	50
3.3.1	Microscopía Óptica.....	50
3.3.2	Microscopia de barrido.....	51
3.3.3	Difracción de rayos-X.....	51
3.4	Pruebas mecánicas y físicas.....	52
3.4.1	Resistencia a la flexión.....	52
3.4.2	Modulo elástico.....	53
3.4.3	Dureza.....	54
3.5	Pruebas térmicas y eléctricas.....	54
3.5.1	Calor específico.....	54
3.5.2	Coefficiente de expansión térmica.....	55
3.5.3	Resistividad eléctrica.....	56
3.6	Pruebas Físicas.....	57
3.6.1	Densidad y porosidad.....	57

## **CAPITULO IV**

### **ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

4.1	Caracterización microestructural.....	59
4.1.1	Polvos de nitruro de aluminio.....	59
4.1.2	Preformados compactados y sinterizados.....	61
4.1.3	Metalografía de las matrices.....	64
4.1.4	Microestructura de los compósitos.....	66
4.1.5	Análisis termodinámico de especies en la interfase.....	70
4.2	Propiedades físicas y mecánicas.....	73

4.2.1	Densidad.....	74
4.2.2	Resistencia a la flexión.....	75
4.2.3	Fractografía.....	77
4.2.4	Módulo elástico.....	80
4.2.5	Dureza.....	73
4.3	Propiedades térmicas y eléctricas de los compósitos.....	85
4.3.1	Calor específico.....	85
4.3.2	Coefficiente de expansión térmica.....	88
4.3.3	Resistividad Eléctrica.....	91

## **CAPITULO V**

	Conclusiones.....	95
	Recomendaciones.....	97
	BIBLIOGRAFIA.....	98

# INDICE DE FIGURAS

## CAPITULO II

Figura 2.1 Materiales de refuerzo más empleados a nivel comercial.....	5
Figura 2.2 Representación esquemática de un sistema de empaquetamiento.....	12
Figura 2.3 Matrices utilizadas por las principales compañías a nivel mundial.....	15
Figura 2.4 Un líquido en equilibrio con un sólido con ángulo de contacto $\theta$ .....	24
Figura 2.5 Diagrama esquemático de distintos mecanismos de unión en la interfase .....	25
Figura 2.6 Aplicaciones en la industria automotriz de las aleaciones de magnesio .....	28
Figura 2.7 Aplicaciones automotrices de las aleaciones magnesio AE (Corvette Z06) .....	32
Figura 2.8 Substratos electrónicos de AlN.....	35
Figura 2.9 Aplicaciones estructurales del AlN.....	36
Figura 2.10 Mercado en productos electrónicos de AlN.....	37
Figura 2.11 Representación esquemática de una celda de un compuesto reforzado con partículas.....	42

## CAPITULO III

Figura 3.1 Diagrama esquemático del desarrollo experimental.....	45
Figura 3.2 a) Dado de compactación de acero 1018, utilizado para el prensado uniaxial de los polvos de AlN, b) Preformado poroso de AlN.....	47
Figura 3.3 Horno tubular de alta temperatura con atmósfera controlada.....	48
Figura 3.4 Dimensiones de los crisoles utilizados durante la sinterización.....	49
Figura 3.5 a) Arreglo inicial de los componentes infiltración; b) Proceso de infiltración espontánea por contacto.....	50

Figura 3.6 a) Esquematación de la prueba de flexión. b) Dimensiones aproximadas de los especímenes sometidos a la prueba de flexión.....	53
Figura 3.7 Esquematación del método de los cuatro puntos para medir resistividad .....	57

## CAPITULO IV

Figura 4.1 Micrografía de los polvos de AlN.....	60
Figura 4.2 Gráfica de distribución de tamaño de polvos de AlN.....	61
Figura 4.3 Morfología del preformado poroso de AlN observada por MEB.....	62
Figura 4.4 Patrón de difracción del AlN sinterizado.....	63
Figura 4.5 Micrografía óptica del magnesio puro.....	64
Figura 4.6 Difractograma del magnesio puro.....	65
Figura 4.7 Micrográficas ópticas de la aleación AE42.....	65
Figura 4.8 Difractograma de la aleación AE42.....	66
Figura 4.9 Microestructura del compuesto Mg/AlN.....	67
Figura 4.10 Difractograma del compuesto Mg/AlN.....	68
Figura 4.11 Microestructura del compuesto AE42/AlN.....	69
Figura 4.12 Difractograma del compuesto AE42/AlN.....	69
Figura 4.13 Gráfico de energía libre vs. temperatura de los posibles productos de reacción durante el proceso de sinterización.....	71
Figura 4.14 Energía libre vs. temperatura de los posibles productos de reacción durante el proceso de infiltración.....	72
Figura 4.15 Partícula de AlN en un material compuesto AM60B/AlN.....	73
Figura 4.16 Espectro para la zona interfacial indicada en la Fig. 4.15.....	73
Figura 4.17 Densidad de varios materiales empleados en empaquetamiento electrónico.....	75
Figura 4.18 Resistencia a la flexión para los compósitos de AlN con matrices de magnesio.....	76

Figura 4.19 Superficies de fractura observadas por MEB de los compósitos a) Mg/AlN y b) AE42/AlN.....	78
Figura 4.20 Superficie de fractura observada por MEB del compósito Mg/AlN.....	79
Figura 4.21 Superficie fracturada observada por MEB del compósito Mg/AlN.....	79
Figura 4.22 Superficie de fractura observada por MEB del compósito AE42/AlN..	80
Figura 4.23 Tapa de Al/SiC con aletas disipadoras de calor integradas.....	81
Figura 4.24 Módulo elástico para las matrices monolíticas y para los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN reportados por la literatura y los determinados experimentalmente.....	82
Figura 4.25 Conductividad térmica de materiales de empaquetamiento electrónico. .....	86
Figura 4.26 Gráfica temperatura vs. cambio en dimensión durante la medición del CTE para el compósito Mg/AlN.....	89
Figura 4.27 Comportamiento de la resistividad del compósito AE42/AlN en función de la temperatura.....	93



# INDICE DE TABLAS

## CAPITULO II

Tabla 2.1	Propiedades de compósitos fabricados por la empresa Ceramics Process Systems.....	17
Tabla 2.2	Simbología empleada para aleantes en aleaciones base Mg (ASTM)..	29
Tabla 2.3	Razón entre módulo de fluencia y gravedad específica de algunas aleaciones.....	29
Tabla 2.4	Valores de la relación $E/\rho$ de algunos materiales en comparación con el magnesio.....	30
Tabla 2.5	Sistemas de aleaciones de magnesio y rendimiento relativo.....	31
Tabla 2.6	Algunas propiedades físicas de AlN, BeO y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> policristalinos.....	33
Tabla 2.7	Propiedades térmicas y eléctricas del AlN, y aquellas para otros materiales de substratos y del Si.....	34
Tabla 2.8	Factores $\zeta$ para geometrías típicas de refuerzos.....	39

## CAPITULO III

Tabla 3.1	Composición química de la aleación AE42 empleada como matriz en porcentaje en peso.....	46
-----------	---	----

## CAPITULO IV

Tabla 4.1	Densidad y porosidad de los preformados de AlN medidos por el método de Arquímedes.....	63
Tabla 4.2	Densidad de los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN.....	74
Tabla 4.3	Modulo elástico de las matrices empleadas y de los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN determinados experimentalmente.....	81
Tabla 4.4	Módulo elástico de los compósitos calculado por medio de modelos teóricos.....	83
Tabla 4.5	Dureza Rockwell C de los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN.....	83
Tabla 4.6	Calor específico de los compósitos y de varios materiales metálicos...	88
Tabla 4.7	Coefficiente de expansión térmica de los compósitos fabricados y de algunos compósitos comerciales utilizados en empaquetamiento electrónico.....	90
Tabla 4.8	Resistividad eléctrica de los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN.....	92
Tabla 4.9	Resistividad de los compósitos obtenidos mediante el modelo propuesto por Shou Yi Chang.....	94

## DEDICATORIAS

*Este trabajo deseo dedicarlo a dos personas importantes en mi vida y que son mi nueva familia, para mi chaparrita Guadalupe y para mi adorada hija Emily Lilián a quienes les dedico mis logros.*

*Con mi más profundo agradecimiento quiero dedicarle éste nuevo logro en mi vida a mi querida madre Guadalupe quien me ha brindado su apoyo incondicional durante toda mi vida, así mismo se lo dedico a mi padre Gerónimo donde quiera que se encuentre y a mis hermanos Amador, Enrique, Juan Antonio Roberto, Gerónimo y Ma. Del Refugio.*

## AGRADECIMIENTOS

*Deseo expresar mi agradecimiento por su apoyo en la realización de ésta tesis al Dr. Carlos Alberto León Patiño.*

*Agradezco a las personas que colaboraron de alguna manera en éste trabajo de investigación.*

*Al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas por darme la oportunidad de seguir estudiando.*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo económico.*

# RESUMEN

La síntesis de materiales alternativos y novedosos base magnesio con alto contenido de AlN para aplicaciones en el empaquetamiento electrónico y el control térmico es el principal objetivo del presente trabajo. Se fabricaron compósitos mediante una técnica de infiltración capilar de magnesio líquido en preformados porosos de AlN bajo una atmósfera controlada de argón a una temperatura de 900 °C; previamente las preformas fueron compactadas uniaxialmente en frío y presinterizadas en nitrógeno con la finalidad de proveer resistencia para una mejor manejabilidad y evitar su fractura durante la etapa de infiltración. El nitruro de aluminio contenido en los compósitos fue de ~60% volumen; los materiales fueron diseñados con alto contenido cerámico con la finalidad de obtener un bajo coeficiente de expansión térmico y una alta conductividad térmica, características indispensables en las aplicaciones propuestas para estos materiales.

La caracterización microestructural de los compósitos efectuada por estudios de microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos-X, indica que el AlN se encuentra homogéneamente distribuido en la matrices de magnesio y no se detectaron segundas fases como posibles productos de reacción, por lo que se presume una baja actividad entre el refuerzo y la matriz en beneficio de las propiedades térmicas y mecánicas. La caracterización mecánica de los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN consistió en la medición del módulo elástico, resistencia a la flexión y dureza. La resistencia a la flexión exhibida por el compósito AE42/AlN (463.6 MPa) fue superior al compósito comercial Al/SiC empleado en empaquetamiento electrónico, pero presentó un módulo elástico (126 GPa) ligeramente inferior al mismo. Las propiedades mecánicas del compósito de matriz de magnesio puro fueron menores. En general, los compósitos exhibieron una fractura parcialmente dúctil caracterizada por la formación de microhoyuelos en la matriz.

El calor específico de los compósitos es ligeramente inferior al de los compósitos Al/SiC. Por otra parte el coeficiente de expansión térmico de los compósitos Mg/AlN (15.53  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ) y AE42/AlN (12.2 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ) está por arriba del presentado por los compósitos Al/SiC(10.16  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ), sin embargo, se encuentra dentro del rango de los valores reportados en la literatura para materiales aplicados en empaquetamiento electrónico(4-15  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ).

La densidad de los compósitos Mg/AlN (2.46  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) y AE42/AlN (2.53  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) está por debajo de los materiales empleados en la industria del empaquetamiento electrónico, tal propiedad es de gran importancia en dispositivos sensibles al peso como lo son los teléfonos celulares o las computadoras portátiles. Finalmente los compósitos presentaron una baja resistividad eléctrica característica que permite brindar protección electromagnética a los dispositivos electrónicos.

# OBJETIVOS

- ☞ Llevar a cabo la fabricación de novedosos compósitos con un elevado contenido de relleno cerámico empleando una técnica de infiltración espontánea por contacto de preformas porosas de AlN y matrices de magnesio puro y aleación AE42 para aplicaciones no estructurales.
- ☞ Realizar la caracterización microestructural de los compósitos obtenidos mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos x, determinando también su densidad y grado de porosidad.
- ☞ Estudiar el comportamiento mecánico a la flexión en los compósitos y el efecto de los elementos de aleación en el sistema AE42/AlN, comparando las propiedades de dureza y módulo elástico respecto a compósitos previamente fabricados con diferente contenido de AlN.
- ☞ Evaluar la factibilidad de uso de los materiales fabricados para aplicaciones de empaquetamiento electrónico comparando sus propiedades con materiales tradicionalmente empleados; se caracterizarán los compósitos en función de propiedades requeridas en control térmico de dispositivos electrónicos, como lo son rigidez, resistividad eléctrica y propiedades térmicas.

# CAPITULO I

## INTRODUCCION

En los últimos veinte años los compósitos de matriz metálica (MMCs) se han desarrollado y aplicado en las industrias aeroespacial, automotriz y electrónica, debido a sus excelentes capacidades mecánicas, térmicas y eléctricas. En la industria del empaquetamiento térmico estos compósitos han atraído el interés en años recientes, debido a su bajo coeficiente de expansión térmico, buena conductividad térmica y baja resistividad eléctrica, así como por sus buenas propiedades mecánicas.<sup>[1]</sup>

El aluminio es la matriz más dominante para compósitos de matriz metálica para aplicaciones tanto estructurales como electrónicas. Esto es debido a su bajo costo y bajo punto de fusión, facilitando su fabricación por métodos que involucran fundición. Sin embargo, el rápido avance en el desarrollo tecnológico requiere la exploración de nuevos sistemas, lo cual se ve reflejado en el creciente interés y el uso conjunto del magnesio y aleaciones base magnesio como la matriz metálica de los compósitos. Al igual que el aluminio, el magnesio presenta un bajo punto de fusión, lo que lo hace atractivo para ser empleado como matriz en MMCs; esto aunado a que el magnesio es 40% más ligero, lo que contribuye a la fabricación de materiales compósitos con excelentes propiedades específicas. Algunas de las ventajas del magnesio y sus aleaciones para utilizarlos como matriz en materiales compósitos respecto a su contraparte aluminio y titanio, son su baja densidad, buena maquinabilidad, estabilidad dimensional y bajo requerimiento de energía para su procesamiento.<sup>[1,23]</sup>

La técnica de infiltración espontánea ofrece varias ventajas dignas de ser notadas y ha emergido como una técnica potencial viable y económicamente factible



para la producción de compósitos de matriz metálica. El principio de la técnica consiste en introducir el metal líquido dentro de un preformado poroso por capilaridad, para lo cual debe existir el fenómeno superficial de mojado entre las fases. Puesto que el maquinado de los compósitos es por mucho más difícil que el de las preformas, es deseable la fabricación de formas con geometría cercana a la final. Esta técnica facilita la fabricación de compósitos en su forma neta, es decir, la forma y el tamaño del compósito final son los mismos que los preformados de los que se parte.<sup>[1,23]</sup>

Otra ventaja de la técnica de infiltración en estado líquido es que proporciona compósitos con altas fracciones volumétricas de relleno. Una fracción alta de relleno es necesaria para obtener un coeficiente de expansión térmica (CTE) lo suficientemente bajo en el compósito ( $< 10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ). Debido a que la ductilidad del compósito disminuye cuando la fracción volumétrica de relleno incrementa, un compósito con un CTE bajo resulta ser frágil. Sin embargo, aunque la fragilidad no es aceptable para aplicaciones estructurales, es aceptable para aplicaciones electrónicas.<sup>[1]</sup>

En la industria del empaquetamiento electrónico el compósito Al/SiC es el más empleado, pero tiene la desventaja de que en su interfase se da la formación de del carburo  $\text{Al}_4\text{C}_3$  la formación de éste carburo es más severa cuando el compósito es calentado. Al ser un producto de reacción frágil, el  $\text{Al}_4\text{C}_3$  debilita la interfase matriz-relleno del compósito, además de consumir parte del SiC lo que afecta la distribución homogénea de fases y por tanto provoca una disminución en propiedades físicas y mecánicas. Por tal motivo es recomendable la exploración de nuevos compósitos que representen una alternativa para ser aplicados en la industria del empaquetamiento electrónico y en la disipación de calor.<sup>[44]</sup>

El presente trabajo consiste en la fabricación de los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN por una ruta de infiltración capilar por contacto de preformados porosos de AlN con las matrices en estado líquido. La baja densidad de las matrices empleadas

representa una ventaja con respecto a sus similares base aluminio, además de que las partículas de AlN confieren al compuesto buenas propiedades mecánicas y térmicas, así como un bajo coeficiente de expansión térmica que permite competir con compósitos base SiC para aplicaciones electrónicas y térmicas. La caracterización se realizó desde un punto de vista microestructural, mecánico y térmico-eléctrico, siendo estas últimas características de máxima importancia para los materiales empleados en el empaquetamiento electrónico y como disipadores térmicos.<sup>[1,7]</sup>

## CAPITULO II

### ANTECEDENTES

#### 2.1 MATERIALES ESTRUCTURALES

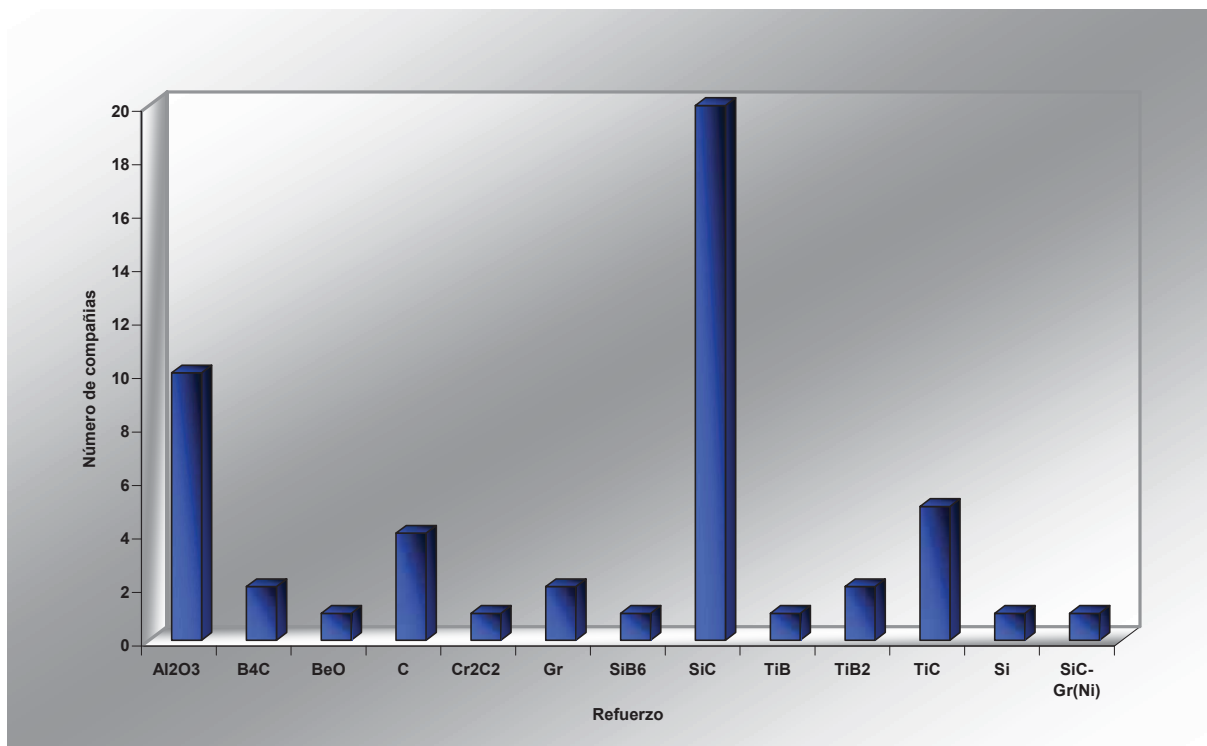
Las aplicaciones estructurales son aquellas que requieren rendimiento mecánico en el material, los cuales pueden o no soportar la carga en la estructura. Las propiedades que se desean son resistencia elevada, módulo elástico alto (rigidez), ductilidad elevada, tenacidad elevada (energía absorbida en la fractura), y una alta capacidad para el amortiguamiento vibracional. La resistencia, el módulo elástico y la ductilidad se pueden medir bajo tensión, compresión, o flexión en diferentes configuraciones dictaminadas por el tipo de carga sobre la estructura. <sup>[1]</sup>

Además de las propiedades mecánicas, un material estructural, puede requerir de otras propiedades, tal como baja densidad para ahorro de combustible en el caso de aviones y automóviles; en el caso de bicicletas de carreras para lograr una alta velocidad; o para mejorar la manejabilidad en el caso de las sillas de ruedas. Las estructuras incluyen edificios, puentes, muelles, carreteras, aviones, automóviles (cuerpo, defensa, volante, ventana, componentes del motor, y frenos), bicicletas, sillas de ruedas, barcos, submarinos, maquinaria, satélites, misiles, raquetas de tenis, entre otras. <sup>[1]</sup>

##### 2.1.1 Materiales compósitos de matriz metálica estructurales

Las propiedades de los materiales compósitos de matriz metálica son superiores a las de las matrices metálicas monolíticas; en general, presentan alta resistencia a la termofluencia y bajo coeficiente de expansión, aunque su costo es superior debido al procesamiento y costo del cerámico. <sup>[1]</sup>

Los MMCs base aluminio son ampliamente estudiados debido a las elevadas propiedades de resistencia específica y módulo específico que se pueden obtener, así como su elevada resistencia a la termofluencia que los hace atractivos para aplicaciones estructurales avanzadas.<sup>[2]</sup> Entre los materiales cerámicos utilizados comercialmente como refuerzo para incrementar las propiedades mecánicas de las matrices de aluminio sobresalen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC, TiC y grafito, como lo ilustra la grafica de la Fig. 2.1. Al utilizar aleaciones base aluminio en vez del metal puro, las propiedades de los compósitos se pueden mejorar mediante diferentes tratamientos térmicos.<sup>[2]</sup>



**Figura 2.1** Materiales de refuerzo más empleados a nivel comercial.<sup>[9]</sup>

El magnesio, después del aluminio, es el metal más atractivo para ser empleado como matriz en aplicaciones estructurales, aeroespaciales y automotrices, donde los factores claves son baja densidad, una alta relación rigidez/peso, y bajo coeficiente de expansión térmico. En décadas se ha investigado de manera importante los MMCs base aluminio, incluyendo varios aspectos tales como

procesamiento, microestructura, y comportamiento mecánico. Sin embargo, la investigación de matrices base magnesio es considerablemente menor. A. Luo<sup>[3]</sup>, reporta la fabricación de un compuesto AZ91/SiC<sub>p</sub> por un proceso de colada, logrando la incorporación exitosa de partículas de SiC dentro de la matriz de magnesio sin mostrar degradación, además de presentar buenas propiedades mecánicas. B. W. Chua y col. <sup>[4]</sup>, fabricaron un compuesto AZ91/SiC mediante metalurgia de polvos (PM). Estudiaron el efecto del tamaño partícula del SiC y choques térmicos inducidos sobre las propiedades mecánicas del material, encontrando que los compósitos con un tamaño de partícula más pequeño muestran mayor modulo elástico y resistencia a la tensión con el número de choques térmicos. Horng y Guang<sup>[5]</sup> reportan que la microdureza y la resistencia a la tensión de compósitos Al-Zn-Mg-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fabricados por squeeze casting incrementa con el contenido de Mg. Zhang y Drew<sup>[6]</sup> llevaron a cabo la fabricación del compuesto AJ52/Al<sub>2</sub>O<sub>3f</sub> por squeeze casting; aplicaron ésta técnica para la fabricación de compósitos estructurales con bajo contenido de refuerzo en el rango de 5-15% en vol. con la finalidad de incrementar su resistencia a la corrosión y al desgaste. No se reportan las propiedades mecánicas de los mismos, sin embargo reportan una buena distribución de las fibras dentro del compuesto.

## 2.2 APLICACIONES FUNCIONALES

Las aplicaciones no estructurales son aquellas en las que las características mecánicas de los materiales no son el principal factor a considerar. Las aplicaciones no estructurales se pueden dividir en aplicaciones electrónicas, térmicas, y biomédicas, principalmente. Por los objetivos y características del presente trabajo, a continuación se describen con mayor detalle aplicaciones electrónicas y térmicas de materiales compósitos. <sup>[1]</sup>

### 2.2.1 Aplicaciones electrónicas

Las aplicaciones electrónicas incluyen aplicaciones eléctricas, ópticas y magnéticas. Las aplicaciones eléctricas atañen a las computadoras, electrónicos, circuitos eléctricos (resistores, capacitores e inductores), dispositivos electrónicos (diodos y transistores), dispositivos optoelectrónicos (celdas solares, sensores de luz, diodos emisores de luz para conversión entre energía eléctrica y óptica), dispositivos termoeléctricos (calentadores, enfriadores, y termopares para conversión entre energía eléctrica y térmica), dispositivos piezoeléctricos (sensores de deformación y actuadores para conversión entre energía eléctrica y mecánica), robótica, micromáquinas (o sistemas microelectromecánicos, MEMS), memorias ferroeléctricas de computadora, interconexiones eléctricas, dieléctricos, *substratos*, *disipadores de calor*, *protección de la interferencia electromagnética (EMI)*, cables, conectores, almacenaje de energía eléctrica, motores, contactos eléctricos, transmisión de energía eléctrica, entre otros.<sup>[1,7]</sup>

Todas las clases de materiales son usados para aplicaciones electrónicas. Los semiconductores son el corazón de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Los metales y los materiales compósitos son usados para las interconexiones eléctricas, protección electromagnética, conectores, contactos eléctricos y transmisión de potencia. Los polímeros son utilizados como forros de dieléctricos y cables. Los cerámicos son usados para capacitores, dispositivos termoeléctricos, dispositivos piezoeléctricos, dieléctricos y fibras ópticas.<sup>[1]</sup>

Debido a la miniaturización y el incremento en poder de los microelectrónicos, la disipación de calor es crítica para el rendimiento y la confiabilidad. Los materiales para la transferencia de calor con empaques electrónicos constituyen una necesidad clave, por lo que se están desarrollando materiales compósitos con alta conductividad térmica y bajo coeficiente de expansión térmico, características primordiales que deben cumplir dichos materiales.<sup>[1]</sup>

### 2.2.2 Aplicaciones térmicas

Las aplicaciones térmicas son aplicaciones que involucran transferencia de calor, ya sea por conducción, convección o radiación. La transferencia de calor es necesaria en la calefacción de edificios, en procesos industriales, tales como colada o templado, cocina, etc., refrigeración de comida y materiales industriales, *enfriamiento de electrónicos*, *empaquetamiento electrónico*, remoción del calor generado por reacciones químicas tales como la hidratación del cemento, remoción del calor generado por la fricción o abrasión como en un sistema de frenado o en una maquina, remoción del calor generado por la radiación electromagnética, remoción de calor de procesos industriales tales como soldadura, etc. <sup>[1,7]</sup>

#### 2.2.2.1 Mecanismos de conducción de calor

La *conducción* se refiere al flujo de calor de puntos de mayor temperatura a puntos de temperatura menor en un material. Generalmente involucra a los metales debido a su alta conductividad térmica. <sup>[1]</sup>

La *convección* se logra por el movimiento de un fluido caliente. Si el fluido es forzado a moverse por una bomba o un ventilador, la convección es conocida como convección forzada. Si el fluido se mueve debido a diferencias en densidad, la convección es denominada convección natural o libre. El fluido puede ser un líquido (aceite) o un gas (aire) y debe ser capaz de resistir el calor involucrado. <sup>[1]</sup>

La *radiación*, se refiere a la emisión continua de energía radiante proveniente de un cuerpo. La energía se presenta en forma de radiación electromagnética, típicamente infrarroja. La longitud de onda dominante de la radiación disminuye con el incremento en temperatura del cuerpo. A mayor temperatura, mayor la relación de energía radiante por unidad de área de la superficie. Esta relación es proporcional a  $T^4$ , donde T es la temperatura absoluta. También es proporcional a la emisividad del cuerpo, la cual depende de la emisividad del material con que está constituido. En particular, incrementa con el incremento de la rugosidad de la superficie. <sup>[1]</sup>

La *conducción térmica* puede involucrar, electrones, iones y/o fonones. Los electrones y los iones se mueven de un punto de temperatura mayor a un punto de temperatura menor transportando el calor. Debido a la mayor masa de los iones comparada a la de los electrones, los electrones se mueven mucho más fácilmente. Los fonones son ondas vibracionales de la red, cuya propagación promueve transporte de calor. Los metales conducen vía electrones debido a que tienen electrones libres. El diamante conduce por medio de fonones debido a que no dispone de electrones libres, y el bajo peso atómico del carbón intensifica las vibraciones de la red. El diamante es el material con la mayor conductividad térmica. En contraste, los polímeros son pobres conductores debido a que los electrones libres no están disponibles en su débil enlace secundario (fuerzas de van der Waals) entre las moléculas lo cual hace difícil el movimiento de una molécula a otra.<sup>[1]</sup>

### **2.2.3 Aplicaciones de materiales compósitos en microelectrónica**

Los materiales compósitos usualmente se diseñan para aplicaciones estructurales. Con el rápido crecimiento de la industria electrónica, se han diseñado aplicaciones electrónicas. Debido a la enorme diferencia en las propiedades requeridas entre compósitos estructurales y compósitos electrónicos, los criterios de diseño son diferentes.<sup>[1]</sup> Mientras que los compósitos estructurales enfatizan en alta resistencia y alto módulo elástico, los compósitos electrónicos enfatizan en alta conductividad eléctrica, bajo coeficiente de expansión térmica, baja constante dieléctrica, efectividad en la protección a la interferencia electromagnética, dependiendo de la aplicación electrónica. Baja densidad es deseable tanto para estructuras aeroespaciales como para electrónicos aeroespaciales. Los compósitos estructurales dan énfasis a la procesabilidad en grandes partes, tal como paneles, mientras que los compósitos electrónicos enfatizan la procesabilidad en partes pequeñas, tales como películas, recubrimientos y componentes empleados en el empaquetamiento electrónico. Debido al tamaño pequeño de las partes, los costos de los materiales



tienden a ser menores para los compósitos electrónicos con respecto a los compósitos estructurales.

El sistema de empaquetamiento de cualquier sistema electrónico tiene cuatro funciones principales<sup>[7]</sup>:

1. Soporte mecánico
2. Interconexión eléctrica para distribución de señal y potencia
3. Protección de la circuitería de las condiciones ambientales esperadas
4. Control térmico (Thermal Management) para mantener la temperatura interna del producto/sistema y dispositivo y controlar además los efectos térmicos sobre los circuitos y el rendimiento del sistema

Por lo tanto es importante describir cada uno de los componentes empleados que cumplen con las funciones anteriores; cabe destacar que en varios casos se emplean materiales compósitos tanto de matriz polimérica como de matriz metálica.

Un *tablero de circuito* es una hoja para la conexión de chips, montado sobre substratos, porta chips, o de otra forma, y para trazar las interconexiones. Es un compósito de matriz polimérica que es eléctricamente aislante y tiene cuatro líneas de conducción (interconexiones) sobre uno o ambos lados.<sup>[7]</sup>

Un *substrato*, también llamado porta chip, es una lámina en la cual uno o más chips se fijan y las interconexiones son trazadas (Fig. 2.2). En el caso de un substrato multicapa, las interconexiones también se trazan en cada capa dentro del substrato tal que las interconexiones en las diferentes capas se conectan. Un substrato usualmente es un aislante eléctrico. Los materiales aplicados en substratos incluyen cerámicos ( $Al_2O_3$ , AlN, mullita o vidrios cerámicos), polímeros, semiconductores (silicio), y metales (aluminio). El material de substrato más común es la alúmina. Como la sinterización de la  $Al_2O_3$  requiere temperaturas superiores a

los 1000 °C, los metales de interconexión necesitan ser refractarios, como tungsteno o molibdeno. <sup>[7]</sup>

Una *interconexión* es una línea conductora para la transmisión de señal, potencia o tierra. Usualmente está en la forma de una película delgada con espesores  $> 1 \mu\text{m}$  y puede ser sobre un chip, un substrato, o un tablero de circuito. Las pastas para películas conductoras conteniendo partículas de plata y vidrio (ligante que funciona por el flujo viscoso del vidrio sobrecalentado) son ampliamente usadas para formar líneas de películas conductoras sobre substratos. <sup>[7]</sup>

Una *intercapa dieléctrica* es una película dieléctrica que separa las capas de interconexión de tal forma que los dos tipos de capas alternan y forman una delgada película multicapa. El dieléctrico es un polímero, usualmente un revestimiento aplicado por rociado, o un cerámico aplicado por depositación química de vapor. <sup>[7]</sup>

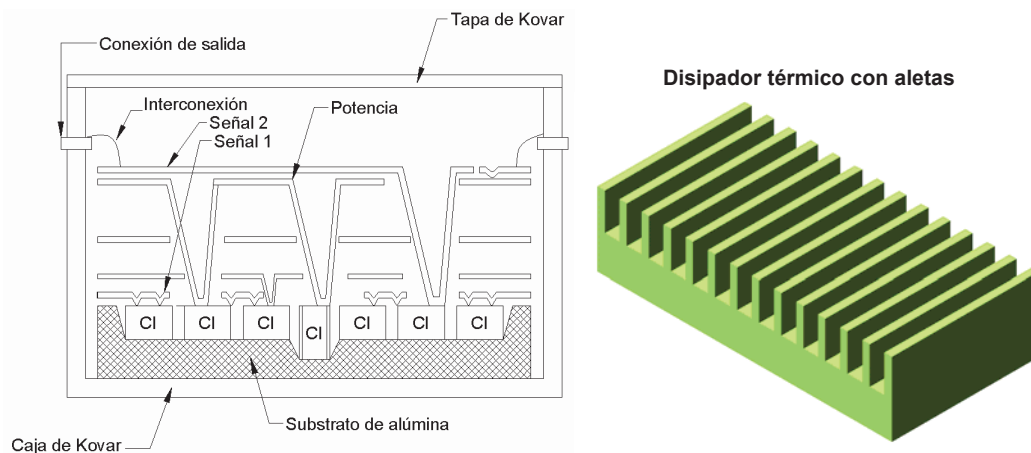
Un *medio de sujeción* es un material para unir chips a un substrato. Puede ser una aleación metálica de bajo punto de fusión (soldadura blanda), un polímero adhesivo (termoestable o termoplástico), o un vidrio. La soldadura blanda es atractiva debido a su alta conductividad térmica, que aumenta la disipación de calor. Sin embargo, su aplicación requiere el uso de calor y un fundente. El fundente subsecuentemente requiere ser removido químicamente; este proceso adiciona costos y es indeseable para el ambiente (la capa de ozono) debido al uso de químicos a base de cloros. Un polímero o un vidrio tienen pobre conductividad térmica, pero esto puede ser mitigado por el uso de un relleno térmicamente conductor tal como partículas de plata. Por otra parte, la soldadura blanda es susceptible a experimentar fatiga térmica debido a la diferencia en coeficientes de expansión térmicos entre el chip y el substrato, y el resultante endurecimiento por trabajado y agrietamiento de la soldadura. <sup>[7]</sup>

Una *encapsulación* es un recubrimiento eléctricamente aislante sobre un chip para la protección contra la humedad e iones móviles. Una encapsulación puede ser

un polímero relleno con SiO, BN, AlN u otras partículas cerámicas eléctricamente aislantes para disminuir el coeficiente de expansión térmico e incrementar la conductividad térmica. [7]

Una *tapa* es una cubierta para un chip que ofrece protección física (Fig. 2.2). El chip típicamente está montado en una cavidad en un sustrato cerámico, y la tapa cubre la cavidad. Una tapa preferentemente es un metal debido a la necesidad de disipar calor. Esta se une al sustrato cerámico por soldadura, usando un preformado de soldadura formado como un empaque (por ejemplo, Ag-Sn). Debido al bajo coeficiente de expansión térmico, el Kovar (54Fe-29Ni-17Co) es usado para la tapa. Aunque el Kovar tiene un bajo coeficiente de expansión térmico ( $5.3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , de 20-200  $^\circ\text{C}$ ), también tiene una baja conductividad térmica  $17 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . [7]

Un *disipador de calor* es un conductor térmico que conduce y radia calor fuera de la circuitería. Típicamente está unido a un tablero de circuito. La resistencia térmica de la unión al disipador de calor gobierna la efectividad de la disipación de calor. Un disipador de calor con un coeficiente de expansión térmico que concuerda con el del tablero de circuito es deseable para la resistencia a ciclos térmicos. [7]



**Figura 2.2** Representación esquemática de un sistema de empaquetamiento.

La disipación de calor insuficiente es el problema más crítico que limita la fiabilidad y rendimiento de los microelectrónicos. El problema llega a ser más severo

cuando los electrónicos son miniaturizados. El problema también se acentúa cuando la potencia incrementa (voltaje y corriente). Excesivo calentamiento debido a una insuficiente disipación de calor causa esfuerzos térmicos en los empaques electrónicos, los cuales pueden causar encorvamiento del chip semiconductor. El problema también comprende fatiga térmica, la cual resulta de los ciclos térmicos y la diferencia en coeficiente de expansión térmico. Por estas razones, el control térmico (thermal management), se ha convertido en una cuestión clave dentro del campo del *empaquetamiento electrónico*. El control térmico se refiere el uso de materiales, dispositivos, y esquemas de empaquetamiento para lograr una disipación de calor eficiente. <sup>[1,7]</sup>

El uso de materiales con alta conductividad térmica y bajo coeficiente de expansión térmica para disipadores de calor, tapas, cajas, substratos, y materiales de unión es una ruta importante para mitigar el problema de disipación térmica. Para este propósito, se han desarrollado materiales compósitos de matriz metálica (Al/SiC<sub>p</sub>) y compósitos de matriz polimérica (resinas epóxicas reforzadas con partículas de plata).

## **2.2.4 Materiales de conductividad térmica elevada**

### **2.2.4.1 Metales, diamante y cerámicos**

Cuando se requieren materiales de conductividad térmica alta, el cobre es usado comúnmente. Sin embargo el cobre tiene un valor de coeficiente de expansión térmica alto ( $17.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ). Se requiere de un bajo CTE cuando el componente adyacente tiene un bajo CTE. Cuando los CTEs de los dos materiales adyacentes son lo suficientemente diferentes y la temperatura está variando, ocurren esfuerzos térmicos y pueden causar torcedura al dispositivo. El molibdeno y el tungsteno tienen coeficiente de expansión térmica bajo pero su conductividad es pobre comparada a la del cobre. <sup>[1]</sup>

La aleación Kovar (Ni-Fe), es sobresaliente entre los metales por su bajo coeficiente de expansión térmica ( $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ), sin embargo, su conductividad térmica es muy pobre (11 W/mK).<sup>[13]</sup> El diamante es el más atractivo, ya que tiene conductividad térmica alta y bajo CTE, pero es caro. El aluminio no es tan buen conductor como el cobre, pero baja densidad baja lo hacen atractivo para electrónicos de avión y aplicaciones que requieren bajo peso (por ejemplo computadoras portátiles). El *nitruro de aluminio* no es tan conductor como el cobre, pero es atractivo por su bajo CTE.<sup>[1,13]</sup>

#### 2.2.4.2 Compósitos con matrices metálicas

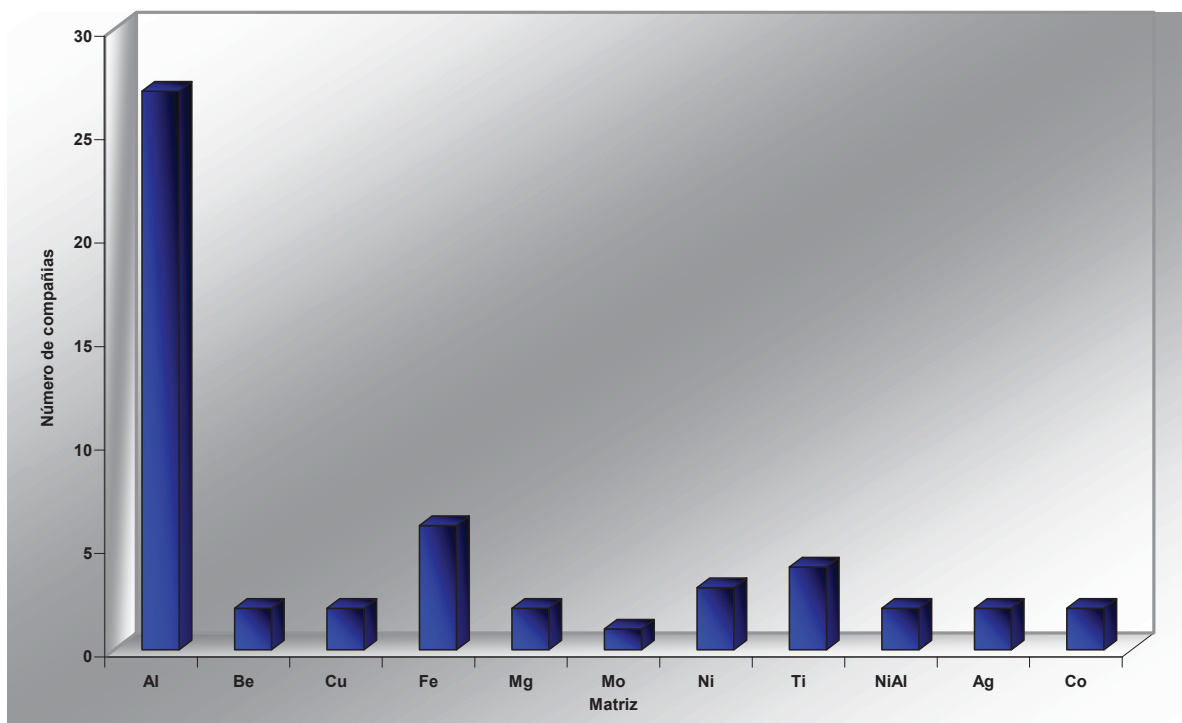
Una forma de bajar el CTE de un metal es formar un compósito de matriz metálica usando un material de relleno de bajo CTE. Para este propósito son utilizadas partículas cerámicas tales como AlN y SiC debido a su combinación de alta conductividad y bajo coeficiente de expansión térmico. Como el relleno generalmente tiene coeficiente de expansión térmico más bajo que la matriz metálica, a mayor fracción volumétrica del relleno en el compósito, más bajo el CTE, a expensas de mantener una alta conductividad térmica en el compósito.<sup>[1]</sup>

Los compósitos de matriz metálica con rellenos discontinuos son atractivos por su facilidad de procesamiento en varias formas. Los rellenos discontinuos comúnmente son partículas cerámicas. El aluminio y el cobre son matrices comunes debido a su elevada conductividad.<sup>[1]</sup>

#### *Compósitos con Matrices de Aluminio*

El aluminio es la matriz más dominante en compósitos de matriz metálica para aplicaciones tanto estructurales como funcionales, tal y como se muestra en la grafica de la Fig. 2.3. Esto es debido principalmente a su bajo costo y bajo punto de fusión ( $660^{\circ}\text{C}$ ), lo que facilita la fabricación por métodos que involucran fusión.<sup>[9]</sup>

Los métodos en fase líquida para la fabricación de compósitos incluyen la infiltración de metal líquido, la cual usualmente involucra usar la presión proveniente de un pistón o de un gas comprimido para forzar el metal fundido dentro de la preforma porosa que consta del relleno y una pequeña cantidad de ligante. La infiltración espontánea es menos común, pero es posible. En ocasiones es necesario el presinterizado del relleno para prevenir el movimiento de las partículas durante la infiltración, además de proveer suficiente resistencia al preformado para que no se deforme durante la infiltración. Este método permite la fabricación de formas semiterminadas, tal que la forma y el tamaño del compósito final son las mismas que las del preformado.<sup>[8]</sup>



**Figura 2.3** Matrices utilizadas por las principales compañías a nivel mundial.<sup>[9]</sup>

Además de la capacidad de producción en su forma final, la fabricación por infiltración espontánea proporciona compósitos con altas fracciones volumétricas de relleno (hasta >60%). Una fracción volumétrica alta es necesaria para obtener un CTE suficientemente bajo ( $<10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) en el compósito aun cuando el relleno sea un

cerámico de bajo CTE (por ejemplo SiC o AlN) debido al alto coeficiente de expansión térmico de los metales. Tal es el caso de los compósitos reportados por R. Couturier y col.<sup>[10]</sup> y M. Chedru y col.<sup>[11,12]</sup>, quienes llevaron a cabo la fabricación de compósitos Al/AlN por técnicas de infiltración asistida por presión, para lo cual obtuvieron contenidos cerámicos de 56.5% y 55% en volumen, respectivamente. Dichos materiales presentaron buenas propiedades térmicas, destacando un bajo CTE y propiedades mecánicas apropiadas para aplicaciones en empaquetamiento electrónico.

El sistema Al/SiC es el más estudiado para aplicaciones de empaquetamiento electrónico. M. Ochionero<sup>[13]</sup> y Y. Cui<sup>[14]</sup> reportan por separado la infiltración asistida por presión de Al /SiC con un contenido cerámico similar en el orden de ~60% en volumen. Además de que presentan propiedades mecánicas tales como módulo elástico (290 GPa) y resistencia a la flexión (450 MPa) apropiadas para dichas aplicaciones, sus propiedades térmicas como lo son el coeficiente de expansión térmico ( $6.5 - 9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) y conductividad térmica (170 – 200 W/mK), son excelentes en aplicaciones de disipación térmica y protección mecánica en el área del empaquetamiento electrónico.

Los compósitos Al/SiC son fabricados comercialmente por la industria AlSiC<sup>[15]</sup> la cual es una empresa dedicada a la fabricación de componentes de control térmico empleados en el empaquetamiento electrónico como tapas y disipadores térmicos. Dichos compósitos presentan un contenido de relleno de 37%, 55% y 63% en volumen. Algunas de sus propiedades térmicas y mecánicas se muestran en la tabla 2.1.

**Tabla 2.1** Propiedades de compósitos fabricados por la empresa Ceramics Process Systems.<sup>[15]</sup>

<b>Material Grado</b>	<b>AlSiC 9</b>	<b>AlSiC 10</b>	<b>AlSiC 12</b>
% Vol. de SiC	63	55	37
% Vol. de Al	37	45	63
Conductividad térmica (W/mK)	200	200	180
Coefficiente de Expansión Térmico $\times 10^{-6}$ (30-200 °C)	8.75	10.56	11.50
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	3.01	2.96	2.89
Módulo de Young (GPa)	188	167	136
Módulo de corte (GPa)	76	67	69
Resistencia a la flexión	488	471	450
Resistencia eléctrica ( $\mu$ Ohm-cm)	20.7	20.7	20.7

La ductilidad de un compósito disminuye cuando la fracción volumétrica de relleno incrementa, así que un compósito con un CTE suficientemente bajo es bastante frágil. Sin embargo aun cuando la fragilidad no es aceptable para aplicaciones estructurales, es aceptable para aplicaciones electrónicas.<sup>[1]</sup>

### ***Compósitos con Matrices de Cobre***

Debido a que el cobre es pesado, el relleno no tiene que ser ligero. Así, metales con bajo CTE, pero pesados, tales como el tungsteno, molibdeno e Invar se usan como rellenos. Otra ventaja de los rellenos metálicos es la mejor mojabilidad que presentan con la matriz metálica fundida contrario a los rellenos cerámicos, lo cual es importante si el compósito se fabrica por un método en fase líquida.<sup>[1]</sup>

Una ventaja del cobre sobre el aluminio es que no es reactivo con el carbón, de tal forma que el carbón es un material de relleno apropiado para el cobre. Otras ventajas son que el carbón es ligero y que sus fibras están disponibles en forma continua. Además, el cobre es un metal noble, así que no sufre de corrosión que sufre el aluminio. El carbón usado como relleno en el cobre está en la forma de fibras de diámetro alrededor de 10  $\mu$ m. Fibras menos comunes para el cobre son fibras cerámicas tales como el carburo de silicio, el diboruro de titanio (TiB<sub>2</sub>) y la alúmina.<sup>[1]</sup>



En el caso de infiltración de cobre en estado líquido, la matriz metálica elegida a menudo es una aleación (por ejemplo Ag-Cu) para reducir la temperatura de fusión y tener una buena vaciabilidad. Se pueden realizar compósitos de cobre reforzados con fibras continuas de carbón recubriendo las fibras con cobre y después unir por difusión (por ejemplo sinterizando).<sup>[1]</sup>

### 2.3 INTERFASES

El desarrollo de nuevos MMCs con propiedades mecánicas y térmicas mejoradas es de gran interés. Las propiedades de los compósitos con componentes metálicos y cerámicos son fuertemente sensibles a los parámetros de procesamiento, las condiciones del tratamiento térmico y las fases cerámicas y metálicas. La estructura y composición de las interfases metal/cerámico tiene mucha importancia en determinar las propiedades finales de un determinado compósito. La comprensión y control del fenómeno interfacial gobernante de las propiedades de transmisión térmica, eléctrica y mecánica a través del compósito completo pueden llegar a ser de importancia máxima cuando se diseña un MMC para una tarea particular.

La interfase entre matriz y refuerzo es importante en todos los tipos de materiales compósitos. La naturaleza de la interfase puede influir en varios aspectos del rendimiento del compósito. Por ejemplo, puede ser esencial para asegurar que la carga sea transferida eficientemente entre los dos constituyentes, así como para capitalizar la elevada carga de deformación del compósito. En el caso de los compósitos de matriz cerámica CMC se desea que las características mecánicas de la interfase sean tales que la desunión pueda ocurrir, así como desviar la propagación de las grietas dentro del material y así promover absorción de energía y aumentar la tenacidad.

### 2.3.1 Compósitos de matriz metálica

En compósitos de matriz metálica, el objetivo de introducir el refuerzo puede ser incrementar la rigidez, resistencia a la termofluencia, resistencia al desgaste, etc. Es un primer requerimiento que estos incrementos deben de lograrse sin la degradación de la tenacidad. El radio de acción para generar absorción de energía en MMCs usualmente es pequeño comparado con el que se dispone potencialmente por medio de la plasticidad de la matriz. La unión pobre comúnmente lleva a la falla prematura, por ejemplo fractura interfacial, mientras que una resistencia de unión elevada al menos permite que sean inducidos niveles relativamente altos de plasticidad de la matriz. Otro aspecto importante para muchos tipos de MMCs involucra reacción interfacial química. El procesamiento para producir los MMCs y componentes generalmente involucra temperaturas altas. Durante tal procesamiento, la elevada reactividad del metal con el cerámico a menudo lleva a la producción de gruesas capas interfaciales (por ejemplo compuestos intermetálicos), las cuales tienden a ser defectuosas y frágiles.<sup>[16]</sup>

La literatura reporta que la conductividad térmica de un metal puede verse afectada por la introducción de partículas cerámicas. Esto indica baja eficiencia de transporte a través de una interfase que separa un constituyente en el que los electrones son los portadores de carga, de uno en el que la transferencia es por medio de fonones. La resistencia interfacial asociada con este cambio en portadores es relativamente pequeño comparado a otras fuentes de resistencia interfacial, tal como la presencia de capa de reacción o finos poros y grietas.<sup>[17]</sup>

T. Clyne<sup>[17]</sup> reporta el efecto de la zona interfacial en el compósito de Ti con 10% en volumen de SiC sobre la conductividad térmica y eléctrica. El compósito tratado térmicamente presentó una conductividad térmica más baja con respecto al material sin tratamiento, dicha disminución en la conductividad se atribuye a la formación de una gruesa capa de reacción interfacial compuesta por  $Ti_5Si_3$  y TiC, en la que existe una gran cantidad de grietas y poros.

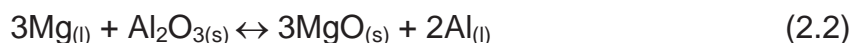
### 2.3.2 Interfases en compósitos base magnesio

Durante la producción de MMCs usando una ruta de procesamiento en estado líquido, la aleación matriz esta en contacto con los refuerzos. Las reacciones interfaciales se pueden incrementar debido al contacto prolongado entre ambos componentes del compósito. Se pueden formar algunas capas de reacción en las interfases matriz/refuerzo como resultado de reacciones químicas. Estas zonas de reacción usualmente son frágiles y podrían estar fuertemente o débilmente unidas al refuerzo.

Rehman y col.<sup>[18]</sup> investigaron las interacciones en compósitos de Mg conteniendo alúmina; las matrices de magnesio de pureza comercial, AZ61 y AZ91, reforzadas con fibras de baja densidad y densidad estándar conteniendo ~ 3-4% de SiO<sub>2</sub> se analizaron microestructuralmente por diferentes técnicas. Encontraron una pequeña cantidad de partículas de Mg<sub>2</sub>Si en la matriz de magnesio comercial reforzado con fibras de alúmina de densidad estándar. Estas partículas de Mg<sub>2</sub>Si pueden ser resultado de la siguiente reacción química:



Por otro lado Hack y col.<sup>[19]</sup> encontraron una zona de reacción conteniendo partículas de MgO en la interfase fibra/matriz en magnesio comercial y la aleación ZE41A reforzada con fibras de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las fibras de alúmina de baja densidad inmersas en Mg presentaron formación de MgO, como un resultado de la interacción fibra/matriz, proponiendo la siguiente posible reacción:



Feng Wu y col.<sup>[20]</sup> estudiaron la interfase de compósitos con matrices de magnesio reforzados con fibras de grafito recubiertas con silicio. La interfase mostró una microestructura multicapa y se detectó un recubrimiento amorfo de SiC sobre la superficie de las fibras de grafito. Se encontraron algunos granos finos de MgO en el

área entre el recubrimiento y la matriz y algunas plaquetas en la matriz. El oxígeno en la interfase proviene de la oxidación del recubrimiento. El MgO es benéfico para la interfase en el compuesto como una consecuencia de la buena unión entre el recubrimiento, el MgO y la matriz.

Kaneda y Choh.<sup>[21]</sup> reportan la formación de productos de reacción  $Mg_2Si$  y MgO en el compuesto  $SiC_p/Mg$  con diferentes tamaños de partícula preparados por un fenómeno de infiltración espontánea. En este proceso se mezclaron polvos de  $SiO_2$  con los polvos de SiC. Los mismos productos de reacción se han reportado en el compuesto  $SiC_w/Mg$ .<sup>[22]</sup>

### 2.3.3 Área interfacial en compósitos

En una forma realista una zona interfacial se debe de tratar como una región que posee un cierto espesor a través del cual ocurre una discontinuidad gradual. Con la finalidad de examinar en detalle la idea de una gran área superficial de la interfase en compósitos K. K. Chawla<sup>[23]</sup> estima el área interfacial en función del diámetro del material de refuerzo, y cuyo procedimiento se describe a continuación.

Asumiendo N partículas esféricas embebidas en un casco esférico de la matriz. Suponiendo que el volumen total del compuesto es  $1 \text{ m}^3$ ; entonces se puede escribir

$$V_p = \frac{\text{volumen de partículas}}{\text{volumen del compuesto}} = \frac{N(\pi/6)d^3}{1} \quad (2.3)$$

El área de la interfase partícula/matriz

$$I_A = N\pi d^2 = \frac{6V_p}{d} \quad (2.4)$$

Tomando  $V_p = 0.25$ , tenemos

$$I_A = \frac{1.25}{d}(m^2) \quad (2.5)$$

La ecuación anterior muestra una dependencia inversa del área interfacial sobre el diámetro de la partícula, es decir a diámetros pequeños de refuerzo gran área interfacial y viceversa.

## 2.4 MOJABILIDAD

La unión interfacial se debe a la adhesión entre el refuerzo y la matriz. Claramente, para que la adhesión pueda ocurrir durante la manufactura de un compuesto, el refuerzo y la matriz deben mantener un contacto íntimo. En la misma etapa de la manufactura del compuesto, la matriz frecuentemente está en una condición donde es capaz de fluir y su comportamiento se aproxima al de un líquido. Un concepto clave en éste contexto es la *mojabilidad*. La mojabilidad define la magnitud a la cual un líquido se esparce sobre una superficie sólida. Una buena mojabilidad significa que el líquido (matriz) fluirá sobre el refuerzo cubriendo cada protuberancia y pendiente de la superficie rugosa del sólido por desplazamiento del aire.

Es importante entender que la mojabilidad y la unión no son términos sinónimos. La mojabilidad describe la magnitud del contacto íntimo entre un líquido y un sólido, y no significa necesariamente una unión fuerte en la interfase; puede haber una excelente mojabilidad y una unión débil del tipo Van der Waals. Entonces, un ángulo de contacto bajo significa buena mojabilidad; lo cual es un requisito, pero no una condición suficiente para una unión fuerte. <sup>[25]</sup>

Para que ocurra el mojado la viscosidad de la matriz no debe ser demasiado alta; en dicho caso el mojado implica una disminución en la energía libre del sistema. Consideremos lo último en más detalle estudiando una película delgada de líquido (matriz) extendiéndose sobre la superficie sólida (refuerzo). Todas las superficies tienen una energía asociada y la energía libre por unidad de área de las interfases

sólido-gas, líquido-gas y sólido-líquido son  $\gamma_{SG}$ ,  $\gamma_{LG}$  y  $\gamma_{SL}$  respectivamente. Para un incremento de área cubierta  $dA$  por la película propagada, se requiere un extra de energía por las nuevas áreas de las interfases sólido-líquido y líquido-gas. Esta energía extra es  $(\gamma_{SL} dA + \gamma_{LG} dA)$ , mientras que  $\gamma_{SG} dA$  es recuperada cuando la superficie sólida es cubierta. Para que el esparcimiento del líquido sea espontáneo tiene que ser energéticamente favorable, por lo tanto se debe cumplir la condición:

$$\gamma_{SL} dA + \gamma_{LG} dA < \gamma_{SG} dA \quad (2.6)$$

dividiendo por  $dA$  tenemos

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LG} < \gamma_{SG} \quad (2.7)$$

De esta relación el coeficiente de esparcimiento CE se define como:

$$CE = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad (2.8)$$

El cual tiene que ser positivo para que ocurra el mojado. De la ecuación anterior se observa que si  $\gamma_{SG}$  es similar o menor que  $\gamma_{LG}$  entonces el mojado no ocurrirá.

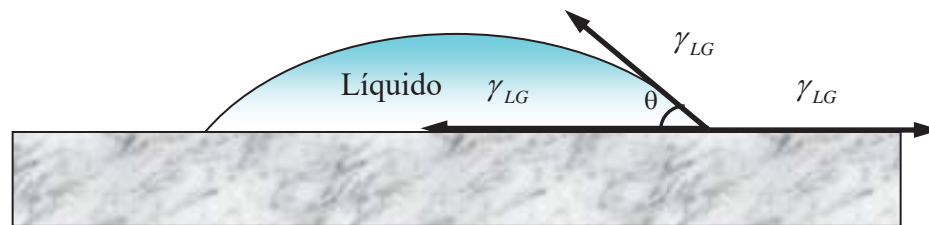
El análisis anterior demuestra lo significativo de los valores relativos para las energías superficiales involucradas en el proceso de mojado pero no produce un parámetro que especifique condiciones intermedias de mojado. La Fig. 2.4 ilustra el ejemplo de una gota de líquido a la cual se le ha permitido alcanzar el equilibrio y ha mojado parcialmente al sólido. La energía libre de una interfase es medida en  $J/m^2$  y puede demostrarse que es igual a la tensión superficial, la cual tiene unidades de fuerza por unidad de longitud (N/m). Por lo tanto, como estamos en equilibrio, las fuerzas se pueden resolver horizontalmente para dar:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (2.9)$$

donde  $\theta$  es llamado *ángulo de contacto* y se usa como una medida del grado de mojabilidad. Reacomodando la ecuación anterior

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LG}} \quad (2.10)$$

Para un ángulo de  $180^\circ$ , la gota es esférica con únicamente un punto de contacto con el sólido y el mojado no ocurre. En el otro extremo, si  $\theta = 0^\circ$  el mojado es perfecto.



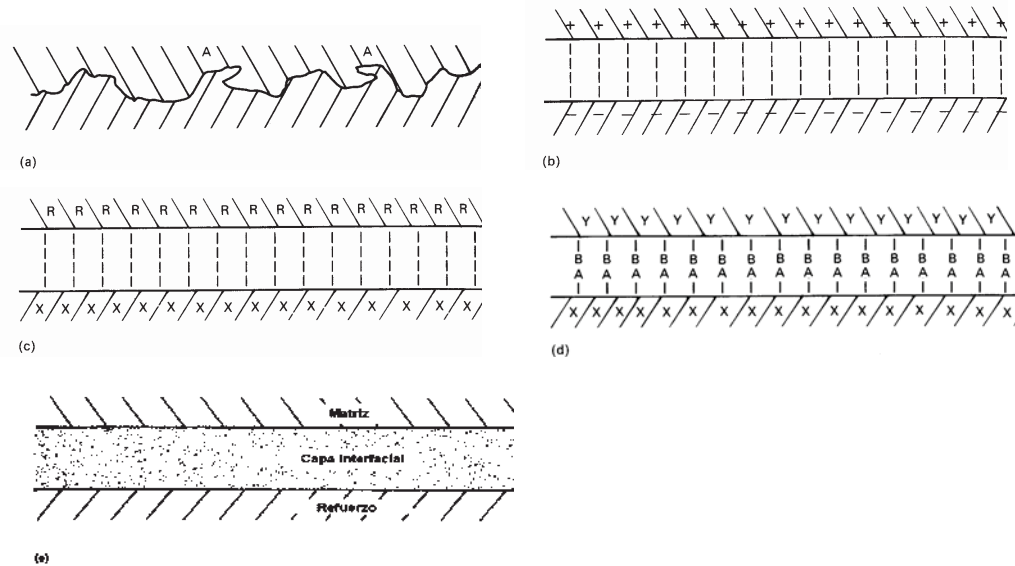
**Figura 2.4** Un líquido en equilibrio con un sólido con ángulo de contacto  $\theta$ .<sup>[25]</sup>

### 2.4.1 Unión interfacial

Una vez que la matriz ha mojado el refuerzo, el contacto íntimo entre las fases induce la unión. En un sistema es posible se presenten más de un mecanismo de unión. Por ejemplo, unión mecánica y electrostática; así mismo el mecanismo puede variar durante las diferentes etapas de procesamiento o durante servicio, como puede ser el cambio de unión electrostática a unión por reacción. El tipo de unión varía de sistema a sistema y depende de detalles tales como la presencia de contaminantes o de agentes activos superficiales.<sup>[25]</sup>

#### 2.4.1.1 Unión mecánica

Un entrelazamiento mecánico de dos superficies, como se muestra en la Fig. 2.5a, puede inducir una unión razonable; el entrelazamiento es mayor cuando la interfase es más rugosa y por lo tanto la unión mecánica es efectiva. También cualquier contracción de la matriz sobre el refuerzo es favorable para la unión.<sup>[25]</sup>



**Figura 2.5** Diagrama esquemático de distintos mecanismos de unión en la interfase. <sup>[25]</sup>

La resistencia mecánica al corte en uniones mecánicas es más efectiva cuando la fuerza es aplicada paralela a la interfase; en otras palabras, el esfuerzo de corte es considerable. Por otro lado cuando la interfase se somete a fuerzas de tensión, la resistencia normalmente es baja a menos que exista una elevada densidad de ángulos entrantes en las superficies (denominada A en la Fig. 2.5a). En la mayoría de los casos no se encuentra una unión mecánica pura y la unión mecánica opera en conjunto con otro mecanismo de unión. <sup>[25]</sup>

#### 2.4.1.2 Unión electrostática

La unión ocurre entre la matriz y el refuerzo cuando una superficie está cargada positivamente y la otra cargada negativamente (Fig. 2.5b). Esto lleva a una atracción electrostática entre los componentes del compuesto la cual dependerá de la diferencia en carga de sus superficies. Las interacciones electrostáticas son de corto alcance y únicamente son efectivas a distancias del orden de dimensiones atómicas, por tanto es esencial que la matriz y el refuerzo se encuentren en íntimo contacto ya que la contaminación superficial y los gases atrapados disminuyen la efectividad de éste mecanismo de unión. <sup>[25]</sup>



### 2.4.1.3 Unión química

En la ciencia de compósitos, la unión química es la unión formada entre grupos químicos en la superficie del refuerzo (marcada como X en la Fig. 2.5c) y grupos compatibles de la matriz (marcado como R). La resistencia de la unión química depende del número de enlaces por unidad de área y del tipo de enlace.

La unión química es fundamental para el éxito de algunos agentes de acoplamiento. Por ejemplo los *silanos* comúnmente se emplean para acoplar los grupos de óxidos sobre una superficie de vidrio a las moléculas de una matriz polimérica (Fig. 2.5d).<sup>[25]</sup>

### 2.4.1.4 Unión por reacción o interdifusión

Los átomos de los constituyentes del compósito pueden difundir a la interfase para generar lo que se conoce como unión por reacción o interdifusión. Muchos factores controlan la resistencia de esta interfase, incluyendo la distancia sobre la cual las moléculas se han enlazado, además del número de moléculas por unidad de área de la interfase.

Para sistemas involucrando metales y cerámicos la interdifusión de especies produce una capa interfacial de diferente composición y estructura (Fig. 2.5e). La capa interfacial tiene diferentes propiedades mecánicas que la matriz y el refuerzo y esto afecta en gran medida las características de la interfase. En compósitos de matriz metálica la interfase frecuentemente es un **compuesto intermetálico** frágil, el cual es un compuesto que existe en/o alrededor de una composición estequiométrica tal como AB, A<sub>2</sub>B, A<sub>3</sub>B; por ejemplo CuAl<sub>2</sub>.<sup>[25]</sup>

Una de las principales razones por lo cual las capas interfaciales se forman es que el procesamiento de los compósitos de matriz cerámica y matriz metálica invariablemente requiere de elevadas temperaturas. La difusión es rápida a elevadas

temperaturas cuando la relación de difusión, o el *coeficiente de difusión*  $D_d$ , incrementan exponencialmente con la temperatura de acuerdo a la ecuación de Arrhenius:

$$D_d = D_o \exp(-Q_d / RT) \quad (2.11)$$

donde  $Q_d$  es la energía de activación para la difusión,  $D_o$  es una constante específica para una reacción en particular,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  es la temperatura.

Una interfase puede cambiar durante servicio; capas interfaciales pueden formarse a elevadas temperaturas. Además, capas previamente formadas pueden seguir creciendo y pueden desarrollar interfases multicapa complejas.<sup>[25]</sup>

## 2.5 EL MAGNESIO Y SUS ALEACIONES

El magnesio es un elemento metálico situado en el octavo lugar en abundancia en la corteza terrestre (2,33% en peso). Sus principales minerales son dolomita (el carbonato doble de magnesio y calcio) y magnesita ( $MgCO_3$ ). El magnesio metálico se produce a partir de sus minerales por reducción térmica con monóxido de carbono, ferrosilicio u otros reductores, o bien, mediante electrólisis del cloruro de magnesio en mezclas de sales fundidas. Como polvo, es extremadamente reactivo pero como sólido se oxida lentamente al aire y reacciona lentamente en el agua.<sup>[26]</sup>

### 2.5.1 Aplicaciones de las aleaciones de magnesio

Su extrema baja densidad ( $1,74 \text{ g/cm}^3$ ), incluso menor al aluminio ( $2,70 \text{ g/cm}^3$ ), le otorga importantes ventajas en el campo de las *Aleaciones Ligeras* donde generalmente se encuentra aleado con aluminio, manganeso, cobre, litio, cinc, circonio y elementos de tierras raras. Estas aleaciones poseen además adecuadas

características de mecanización y fabricación, empleándose en diversas piezas con aplicaciones aeronáuticas y automotrices.<sup>[26]</sup>

Algunos ejemplos de piezas en vehículos livianos son cubiertas de válvulas y engranajes de distribución, bridas, bastidores de cajas de transmisión y embragues, radiadores, rines, carcasas de motores de limpiaparabrisas y varias partes de reguladores interiores; en aeronáutica, las aleaciones base magnesio son ampliamente empleadas en cajas de cambios al igual que en vehículos de carrera.  
[26]



**Figura 2.6** Aplicaciones en la industria automotriz de las aleaciones de magnesio.

### 2.5.2 Clasificación de las aleaciones de magnesio

Las aleaciones base magnesio son designadas generalmente por dos letras mayúsculas que representan los dos aleantes principales, la primera indica el de concentración más alta. En la Tabla 2.2 se señalan las letras y los elementos más empleados en estas aleaciones. Dos números siguen a estas letras, cada uno representa el contenido porcentual de los elementos señalados, por ejemplo, la aleación ZH31 tiene como aleante principal cinc (letra Z), el primer número indica que este elemento está en un 3%, además la aleación contiene torio (letra H) en un 2%. Además de las primeras dos letras y dos dígitos, si después se incluye una letra, esta expresa que la composición ha sido modificada, la misma letra indica el elemento que ha sido alterado. Frecuentemente los elementos Al y Zn están presentes en las

aleaciones base magnesio para forja y también en las de colada. Torio y circonio se emplean en aleaciones base magnesio para uso a mayores temperaturas.<sup>[26]</sup>

**Tabla 2.2** Simbología empleada para aleantes en aleaciones base Mg (ASTM).<sup>[26]</sup>

Elemento	Letra asignada	Elemento	Letra asignada
A	aluminio	M	manganeso
B	bismuto	N	níquel
C	cobre	Q	plata
D	cadmio	P	plomo
E	tierras raras	R	cromo
F	hierro	S	silicio
H	torio	T	estaño
J	estroncio	W	itrio
K	circonio	Y	antimonio
L	berilio	Z	cinc

### 2.5.3 Propiedades específicas de las aleaciones de magnesio

El magnesio y sus aleaciones exhiben densidades bajas y resistencias específicas altas. Esto constituye su principal ventaja y fuerza impulsora para aplicaciones en la industria del transporte, donde se pueden tener ahorros significativos en peso y por lo tanto, reducir el consumo en combustible. La Tabla 2.3 se compara la razón entre el límite de fluencia y la gravedad específica de algunas aleaciones.<sup>[26]</sup>

**Tabla 2.3** Razón entre módulo de fluencia y gravedad específica de algunas aleaciones.<sup>[26]</sup>

Aleación	Densidad gr/cm <sup>3</sup>	Límite elástico, (MPa)	Razón (MPa-cm <sup>3</sup> /gr)
Aleación Mg AZ80X extruída HTA	1.8	276	153
Aleación base Al 7075 T6	2.8	497	178
Aleación base Ti endurecida	4.5	759	169
Acero inoxidable 302, 30% trabajado en frío	7.9	966	122
Acero de alta resistencia y baja aleación	7.9	379	48

En general las propiedades mecánicas de las aleaciones base magnesio son inferiores a las del aluminio, sin embargo, al considerar su gravedad específica se tornan altamente atractivas. Uno de los principales problemas con las aleaciones base magnesio es la baja ductilidad originada por la estructura cristalina hexagonal compacta del Mg, la cual dificulta el conformado a temperatura ambiente, por lo cual el conformado de estas aleaciones suele realizarse en caliente.<sup>[26]</sup>

Uno de los parámetros estructurales en que se basa el diseño de componentes estructurales es su rigidez, la cual se define como la estabilidad dimensional de un componente estructural bajo esfuerzos elásticos y es función de su geometría y módulo de elasticidad. Para lograr una rigidez específica con peso mínimo en una viga, el material del cual está hecha debe mostrar un valor grande de la relación  $E/g\rho$ ; donde  $\rho$  es la densidad y  $g$  la aceleración debida a la gravedad. La Tabla 2.4 muestra la relevancia del magnesio como material estructural; nótese que presenta un módulo específico aun mayor que el acero estructural.<sup>[26]</sup>

**Tabla 2.4** Valores de la relación  $E/\rho$  de algunos materiales en comparación con el magnesio.<sup>[26]</sup>

Material	Densidad (gr/cm <sup>3</sup> )	Módulo Elástico E (GPa)	Relación
Magnesio	1.74	45	25.86
Epoxy	1.3	5	3.84
Acero	7.8	200	25.64
Aluminio	2.7	69	25.55
Cobre	8.91	120	13.46
Hormigon	2.3	30	13

#### 2.5.4 Desarrollo de aleaciones fundidas

Se han desarrollado un número de sistemas de aleación de magnesio para diferentes formas de fundición en orden de maximizar la vaciabilidad y rendimiento en servicio.

Se dispone de cuatro sistemas de aleación clave para inyección a presión, cuyas ventajas y desventajas se muestran en la Tabla 2.5. Algunos de los requerimientos para mejorar el rendimiento incluyen aumentar la resistencia a la termofluencia, mejorar la ductilidad, y mejorar la resistencia específica. <sup>[26]</sup>

**Tabla 2.5** Sistemas de aleaciones de magnesio y rendimiento relativo.

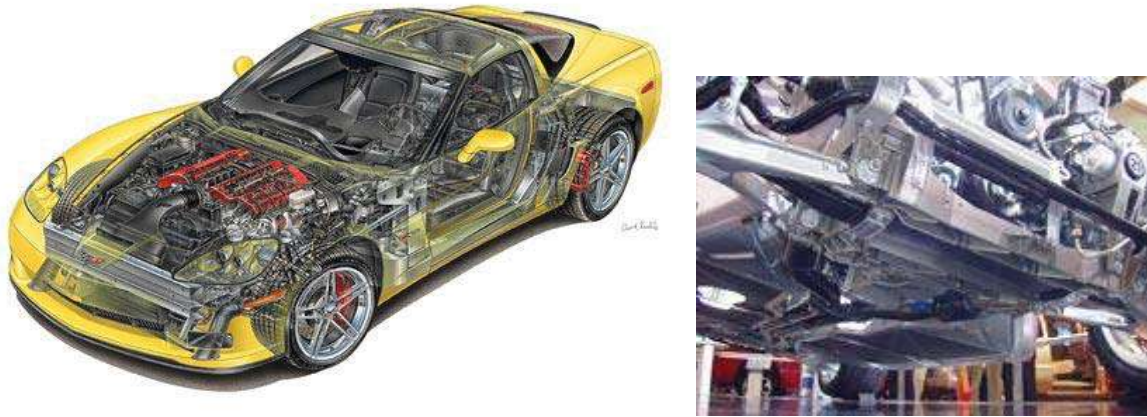
Designación ASTM de la aleación	AZ	AM	AS	AE
Elementos de aleación	Al, Zn	Al, Mn	Al, Si	Al, Tierras raras
Ventajas	Buena resistencia a temperatura ambiente, Buena vaciabilidad.	Ductilidad mejorada con respecto a la serie AZ.	Resistencia mejorada y rendimiento mayor debido a los precipitados Mg <sub>2</sub> Si.	Buena resistencia a temperatura elevada resistencia a la termofluencia debido a los precipitados Mg.RE
Desventajas	Baja resistencia térmica Baja ductilidad.	Propiedades limitadas a temperatura ambiente Vaciabilidad limitada.	Vaciabilidad limitada.	Vaciabilidad limitada.

### 2.5.5 Aleación AE42

Los sistemas de aleación con alta resistencia a la termofluencia basados en la adición de tierras raras han sido desarrollados para aplicaciones en el mercado de la industria automotriz, tal es el caso de la aleación AE42. Un esfuerzo extenso en investigación ha sido establecido para desarrollar aleaciones resistentes a la termofluencia y vaciabilidad apropiada a bajo costo. Generalmente, las aleaciones conteniendo tierras raras despliegan más pobre vaciabilidad y por lo tanto son menos aceptables en la producción en serie. Sin embargo, su éxito se debe principalmente a que los precipitados complejos formados inhiben la deformación a la termofluencia, además que el proceso de fundición es tolerante a defectos, normalmente porosidad atrapada. <sup>[27]</sup>

La aleación AE42 contiene Mischmetal (RE) rico en Cerio, el cual forma Al<sub>11</sub>RE<sub>3</sub>. En esta aleación la fase intermetálica esta distribuida en los bordes del

límite de grano, y su efecto sobre la termofluencia es inhibir el deslizamiento del límite de grano, principalmente. La formación de  $Al_{11}RE_3$  también reduce la cantidad efectiva de Al, el cual por otro lado llevaría al enriquecimiento de Al en la zona del límite de grano. El interior del grano no es influenciado de manera significativa por la adición de RE.<sup>[27]</sup>



**Figura 2.7** Aplicaciones automotrices de las aleaciones magnesio AE (Corvette Z06).<sup>[28]</sup>

## 2.6. NITRURO DE ALUMINIO

### 2.6.1 Propiedades físicas y mecánicas

El AlN no existe naturalmente. La producción de AlN a nivel laboratorio ha sido posible usando procesos tales como deposición química de vapor, pirolisis de polímero y métodos de plasma de arco. La producción comercial de polvos de AlN incluye procesos tales como la reducción carbotérmica de  $Al_2O_3$  y la nitruración directa de polvo de Al.<sup>[29]</sup>

La densidad teórica del AlN es  $3.26 \text{ g/cm}^3$ , y su punto de fusión o temperatura de descomposición ha sido reportado de  $2800 \text{ }^\circ\text{C}$  bajo una presión de  $N_2$  de 10 MPa. La Tabla 2.6 compara algunas propiedades físicas y mecánicas de AlN policristalino con los cerámicos  $Al_2O_3$  y BeO usados en aplicaciones electrónicas.

**Tabla 2.6** Algunas propiedades físicas de AlN, BeO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> policristalinos. <sup>[29]</sup>

	<b>AlN</b>	<b>BeO</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>Pureza (%)</b>	>99.5	99.5	>99
<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	3.26	2.9	3.89
<b>Dureza Vickers (GPa)</b>	12	12	23-27
<b>Resistencia a la Flexión (MPa)</b>	340-490	245	304-314

Puesto que el AlN es un material unido de forma covalente presenta baja difusividad y requiere muy alta temperatura de sinterizado (>1600 °C). <sup>[29]</sup> Además, en presencia del óxido protector sobre la superficie del polvo, así como también el oxígeno de la red, no se puede lograr una conductividad alta sin presencia de aditivos de sinterización. El papel de los aditivos es formar una fase líquida para reaccionar con la capa de óxido (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sobre la superficie de las partículas compactadas y actuar como un desgasificador de oxígeno para remover el oxígeno de la red. La sinterización del AlN con un aditivo de óxido se realiza usualmente a 1450 °C - 2000 °C por 1-6 horas en atmósfera de N<sub>2</sub>. Entre los óxidos empleados están Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, SiO<sub>2</sub> y una combinación de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaO o SiO<sub>2</sub>.

### 2.6.1.1 Propiedades térmicas y eléctricas

La Tabla 2.7 compara las propiedades térmicas y eléctricas del AlN con aquellas de otros materiales cerámicos actualmente usados como sustratos electrónicos. También están incluidas las propiedades eléctricas y térmicas del Si. La conductividad térmica de un solo cristal de AlN se estima que es de 320 W/mK, pero la de AlN policristalino sinterizado esta en el rango de 80-200 W/mK. Su coeficiente de expansión térmico es de  $4.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  y esta muy cercano al del silicio ( $3.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ). Estas dos propiedades hacen al AlN un excelente material para circuitos de alta potencia comparado con otros materiales de sustrato, que generalmente exhiben conductividades térmicas más bajas y/o CTEs mayores.



**Tabla 2.7** Propiedades térmicas y eléctricas del AlN y aquellas para otros materiales de substratos y del Si. <sup>[29]</sup>

	AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BeO	Si
<b>Conductividad Térmica (W/mK)</b>	320	20	370	120
<b>CTE (x 10<sup>-6</sup>/°C)</b>	4.4	7.2	8.0	3.2
<b>Resistividad (Ω.m)</b>	10 <sup>14</sup>	10 <sup>14</sup>	10 <sup>14</sup>	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>3</sup>
<b>Constante dieléctrica, 1 MHz</b>	8.9	9.4	7.0	12.0
<b>Perdida dieléctrica (x 10<sup>-4</sup>), 1 MHz</b>	15	15	10	10

### *Conductividad Térmica*

Como ya se mencionó la conductividad térmica teórica del AlN es de 320 W/mK; sin embargo, el valor más cercano a éste dato es 270 W/mK. <sup>[29]</sup> Una sola fase, alta pureza y baja porosidad, son características básicas para obtener cerámicos con valores de conductividad térmica aproximada a sus valores teóricos. En el caso de AlN, la presencia de oxígeno en la red y sobre la superficie del polvo resulta en una reducción substancial en conductividad térmica.

Los fonones juegan un papel crítico en la conducción térmica de cerámicos eléctricamente aislantes tal como el AlN. Es conocido que los fonones son dispersados por defectos de la red, impurezas, fases secundarias, poros y límites de grano. Además, a temperaturas altas, la trayectoria libre media disminuye; la frecuencia de la dispersión de los fonones incrementa con la temperatura debido a la dispersión fonón-fonón. A temperaturas menores la dispersión fonón-fonón en estos materiales disminuye, y el mecanismo de conducción térmica es controlado por la dispersión fonón-defecto y/o dispersión fonón-límite de grano. A temperaturas suficientemente bajas, la trayectoria libre media del fonón será aproximada o igual a la distancia interdefecto, tamaño de grano o tamaño de la muestra. La trayectoria libre media del fonón está influenciada además de la temperatura por el contenido de oxígeno; muestras con un contenido de oxígeno bajo tienen una trayectoria libre media mayor a temperaturas menores.

Puesto que siempre algo de oxígeno está asociado con la mayoría de AlN sinterizado, entonces puede concluirse que el principal factor controlante para

obtener conductividad térmica alta no es el tamaño de grano o la presencia de fases en el límite de grano, sino la cantidad de oxígeno disuelta en la red.

### 2.6.2 Aplicaciones

El nitruro de aluminio es un cerámico avanzado importante que ha incrementado su importancia como material de sustrato para el control térmico de electrónicos. Para vencer las pobres propiedades térmicas de los actuales materiales para sustratos electrónicos, el desarrollo del nitruro de aluminio ha sido el mayor enfoque de investigación y desarrollo y ha conducido a significativa comercialización en años recientes. El AlN tiene excelente potencial en varias aplicaciones electrónicas debido a sus propiedades térmicas superiores que reúnen varios requerimientos importantes para materiales de sustrato en circuitos integrados avanzados (Fig. 2.8). La conductividad térmica de un solo cristal de AlN (320 W/mK) es mucho mayor que la presentada por la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y casi igual al de la BeO con una pureza de 99.5% a 150 °C. El CTE del AlN ( $4.4 \times 10^6 / ^\circ\text{C}$ ) es menor que el de ambos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y BeO, y es cercano al del Si ( $3.2 \times 10^6 / ^\circ\text{C}$ ). Típicamente la conductividad térmica policristalina esta en el rango de 80-200 W/mK.



**Figura 2.8** Substratos electrónicos de AlN.<sup>[29]</sup>

Además de la electrónica, el AlN también ha atraído la atención en el campo de la electro-óptica debido a su alta pureza y densidad que le permiten llegar a ser ópticamente transparentemente. Esta propiedad combinada con su resistencia y

resistencia al desgaste ha llevado a su uso para varias aplicaciones electro-ópticas en forma de ventanas. El AlN también se puede adicionar para modificar las propiedades térmicas de vidrios y polímeros; estos materiales son aplicados como sustratos donde se requieren diferencias térmicas mínimas.

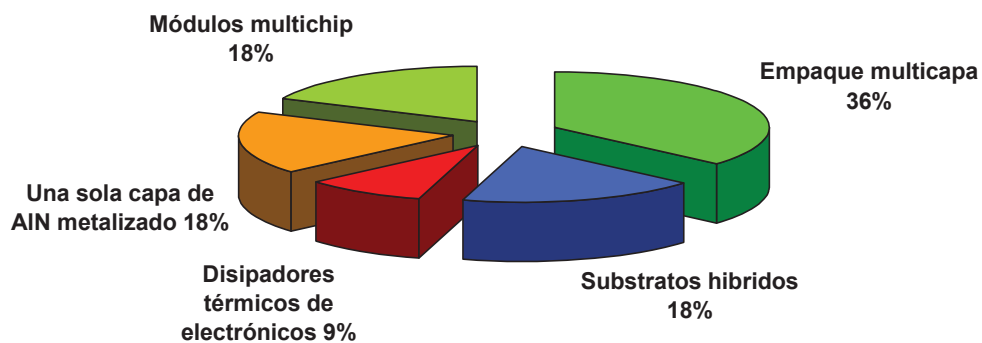


**Figura 2.9** Aplicaciones estructurales del AlN.<sup>[29]</sup>

El AlN ha sido usado para aplicaciones estructurales, tal como crisoles y refractarios, como se ilustra en la Fig. 2.9. Además, sus propiedades únicas de conductividad térmica alta, modulo específico elevado y coeficiente de expansión térmico bajo lo hacen potencialmente útil para partes monolíticas y compósitos para aplicaciones en motores. Estos últimos pueden ser fabricados por infiltración de preformas porosas con aluminio fundido para producir compósitos de matriz metálica completamente densos teniendo excelente resistencia y estabilidad a temperaturas altas.<sup>[29]</sup>

Otras aplicaciones estructurales potenciales incluyen refractarios para usarse en hornos de nitrógeno e hidrógeno, sellos, anillos, y partes de contacto para procesos químicos, esto debido principalmente a su elevada temperatura de fusión y resistencia al ataque químico.

La Fig. 2.10 indica el mercado potencial para el AlN en el negocio de sustratos electrónicos en el año 2000.<sup>[29]</sup> Esta figura indica las áreas de empaquetamiento donde el AlN está teniendo o tendrá un impacto comercial significativo debido a sus excelentes propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas.



**Figura 2.10** Mercado en productos electrónicos de AlN. <sup>[29]</sup>

## 2.7 Empleo de modelos físicos en la predicción de propiedades de MMCs

Una cuestión importante, tanto para la ingeniería de diseño de un material compuesto y para la comprensión científica de sus propiedades, es aquella de cómo las propiedades totales del compuesto dependen de las propiedades de los constituyentes individuales. <sup>[23]</sup>

### 2.7.1 Regla de las mezclas

La densidad es una propiedad física para la cual la regla de las mezclas funciona absolutamente e independientemente de la geometría de las fases involucradas. La masa total del compuesto es la suma total de las masas del refuerzo y la matriz, por ejemplo. <sup>[23]</sup>

$$m_c = m_r + m_m \quad (2.12)$$

Donde  $m$  es la masa y los subíndices  $c$ ,  $r$ , y  $m$  indican compuesto, refuerzo y matriz, respectivamente. El refuerzo puede ser una partícula, un whisker o una fibra. Nótese que la ecuación 2.12 es válida aún en la presencia de huecos en el compuesto. El volumen del compuesto, sin embargo, debe de incluir el volumen de los huecos  $v_h$ . Así para el volumen de un compuesto la siguiente ecuación es válida.

$$v_c = v_r + v_m + v_h \quad (2.13)$$

Dividiendo la ecuación (2.12) por  $m_c$  y la ecuación (2.13) por  $v_c$ , y denotando las fracciones de masa y de volumen por  $M_r$ ,  $M_m$  y  $V_r$ ,  $V_m$ ,  $V_h$ , respectivamente, se puede escribir

$$M_r + M_m = 1 \quad (2.14)$$

y

$$V_r + V_m + V_h = 1 \quad (2.15)$$

La densidad del compuesto  $\rho_c = \frac{m_c}{v_c}$  esta dada por

$$\rho_c = \frac{m_c}{v_c} = \frac{m_r + m_m}{v_c} = \frac{\rho_r v_r + \rho_m v_m}{v_c} \quad (2.16)$$

o

$$\rho_c = \rho_r V_r + \rho_m V_m \quad (2.17)$$

### 2.7.2 Modelo de Halpin-Tsai

Las ecuaciones de Halpin-Tsai son una serie de relaciones empíricas que permiten definir propiedades de un material compuesto en términos de las propiedades de las fases matriz y refuerzo junto con sus proporciones y geometría. Estas ecuaciones fueron ajustadas a una curva para las soluciones exactas de elasticidad y confirmadas por mediciones experimentales. Los resultados de dichas mediciones concuerdan en buena medida con los valores predichos. Halpin Tsai demostró que la propiedad de un compuesto  $P_c$  podría ser expresada en términos de las propiedades de la matriz  $P_m$  y del refuerzo  $P_r$  usando las siguientes relaciones:

$$P_c = P_m \left( \frac{1 + \zeta \eta f}{1 - \eta f} \right) \quad (2.18)$$

$$\eta = \frac{\left(\frac{P_r}{P_m}\right) - 1}{\left(\frac{P_r}{P_m}\right) + \zeta} \quad (2.19)$$

Donde  $f$  es la fracción en volumen de refuerzo. El parámetro  $\zeta$  no tiene bases científicas ni se relaciona con ningún material en particular o propiedad geométrica; se usa para describir la influencia de la geometría de la fase refuerzo sobre una propiedad determinada y se le conoce como factor de forma. Este factor es diferente para diferentes propiedades en el mismo compuesto. La tabla 2.7 resume este factor para muchas geometrías típicas. <sup>[31]</sup>

**Tabla 2.8** Factores  $\zeta$  para geometrías típicas de refuerzos. <sup>[31]</sup>

Geometría	$E_x$	$E_y$	$\nu$	G
Fibras continuas alineadas	$fE_f + (1-f)E_m$	$\frac{E_f E_m}{fE_m + (1-f)E_f}$ $\zeta = 2 + 40f^{10}$	$fv_f + (1-f)v_m$	$\zeta = 1 + 40f^{10}$ $G_m \left( \frac{G_f(1+f) + G_m(1-f)}{G_m(1+f) + G_f(1-f)} \right)$
Partículas esféricas	$\zeta = 2 + 40f^{10}$	$\zeta = 2 + 40f^{10}$	$fv_f + (1-f)v_m$	$\zeta = 1 + 40f^{10}$
Fibras cortas orientadas	$l < l_c \quad E_m \left( 1 - f \left( 1 - \frac{l}{2d} \right) \right)$ $l \geq l_c \quad fE_f \left( 1 - \frac{l_c}{2l} \right) + (1-f)E_m$	$\zeta = 2 + 40f^{10}$	$fv_f + (1-f)v_m$	$\zeta = 1 + 40f^{10}$
Placas orientadas	$\zeta = 2 \left( \frac{l}{t} \right) + 40f^{10}$	$\zeta = 2 \left( \frac{w}{t} \right) + 40f^{10}$	$fv_f + (1-f)v_m$	$\zeta = 2 \left( \frac{l+w}{2t} \right)^{1.73} + 40f^{10}$
Whiskers orientados	$\zeta = 2 \left( \frac{l}{d} \right) + 40f^{10}$	$\zeta = 2 + 40f^{10}$	$fv_f + (1-f)v_m$	$\zeta = 2 \left( \frac{l}{d} \right)^{1.73} + 40f^{10}$

**Donde:**

E: Modulo elástico

$\nu$ : Relación de Poisson

G: Módulo de corte

$f, m$ : Fibra y matriz (subíndices)

$f$ : Fracción volumétrica de refuerzo

$w, t, l$ : alto, espesor y longitud del refuerzo

$d$ : Diámetro de los whiskers

En todos los sistemas compósitos las ecuaciones no son válidas para  $f > 0.9$  ya que dichas fracciones volumétricas son imposibles geoméricamente.

### 2.7.3 Modelo de Turner

Se han propuesto varias ecuaciones para obtener el coeficiente de expansión térmica de un compósito a partir de las propiedades de los constituyentes y sus arreglos geoméricos. <sup>[32]</sup> Un compósito reforzado con partículas se puede considerar como un material homogéneo en un sentido estadístico, por ejemplo, asumiendo una distribución uniforme de las partículas en la matriz.

El modelo propuesto por Turner<sup>[32]</sup> en 1946 considera el efecto de esfuerzos isostáticos en fases adyacentes; los valores predichos por este modelo son más bajos que la aproximación por la regla de las mezclas pero también más precisos. El modelo asume las siguientes consideraciones:

- a) La unión entre la fibra y la matriz es perfecta y de naturaleza mecánica, por ejemplo, no se permite la interacción química.
- b) Las propiedades de los constituyentes no cambian con la temperatura.

$$\alpha_c = E_m \cdot \frac{\alpha_m \cdot V_m \cdot k_m + \alpha_r \cdot V_r \cdot k_r}{V_m \cdot k_m + V_r \cdot k_r} \quad (2.20)$$

Donde:

$k$ : Módulo volumétrico. (GPa)

$\alpha$ : Coeficiente de expansión térmica. ( $K^{-1}$ )

$V$ : Fracción volumétrica.

$c, m, r$ : compósito, matriz, refuerzo, respectivamente

R. Couturier y col.<sup>[10]</sup> emplearon este modelo en la predicción del coeficiente de expansión térmica del compósito Al/AlN fabricado por una ruta de infiltración aplicando presión; obtuvieron valores ligeramente menores (10%) a los experimentales, lo cual fue atribuido a que el modelo no considera aspectos morfológicos del refuerzo.

#### 2.7.4 Modelo de Rayleigh

Se han propuesto muchos modelos teóricos y empíricos para predecir la conductividad térmica efectiva de mezclas de dos fases. Rayleigh<sup>[33]</sup> en 1892, propuso un modelo para predecir la conductividad térmica en materiales consistentes de partículas distribuidas aleatoriamente en un material homogéneo. El modelo considera un contacto térmico perfecto entre ambas fases, es decir, libre de productos de reacción en la interfase. La ecuación que representa el modelo es la siguiente:

$$K_c = K_m \cdot \frac{1 + 2V_r \cdot \frac{1 - \left(\frac{K_m}{K_r}\right)}{\left(\frac{2K_m}{K_r}\right)^{+1}}}{1 - V_r \cdot \frac{1 - \left(\frac{K_m}{K_r}\right)}{\left(\frac{K_m}{K_r}\right)^{+1}}} \quad (2.21)$$

Donde  $K$  es la conductividad térmica y los demás términos iguales a los ya descritos. Rayleigh no consideró en su modelo factores como la forma y orientación de las partículas dispersas en la matriz.

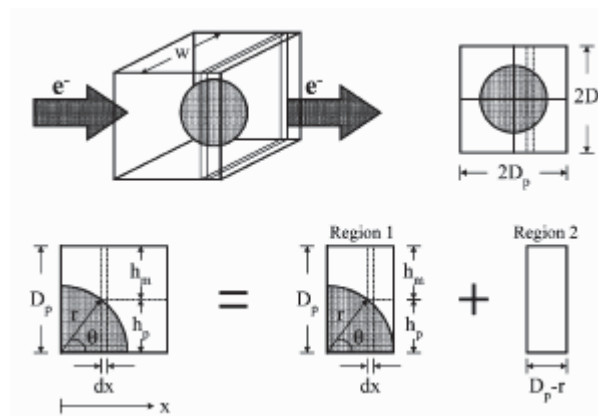
#### 2.7.5 Modelo de Shou-Yi

El cálculo de la resistividad eléctrica teórica de un compuesto de matriz metálica mediante este modelo está basado en cuatro suposiciones básicas:



- El compósito consiste de dos fases, el refuerzo y la matriz, sin capa de reacción interfacial.
- El refuerzo está uniformemente distribuido dentro de la matriz.
- La celda del compuesto representa la muestra total y consiste de un elemento de refuerzo rodeado por la matriz a la misma fracción volumétrica que la del espécimen completo.
- El flujo de corriente es por migración de electrones libres tanto en la matriz como en el refuerzo.

Bajo estas suposiciones, la resistividad eléctrica de una muestra de compuesto es igual a la de una celda del compuesto, y se puede calcular por integración de delgados cortes de la celda. La celda considerada tiene una longitud  $w$ , un espesor  $2D_p$ , una altura  $2D_p$ , y un radio de partícula  $r$  (Fig. 2.11). La celda se divide en ocho partes y cada 1/8 de celda se divide en dos regiones. La región 1 consta de la partícula y la matriz, y la región dos consiste únicamente de la matriz, como se puede apreciar en la Fig. 2.11.



**Figura 2.11** Representación esquemática de una celda de un compuesto reforzado con partículas.

Las diferenciales de la resistividad de la partícula y la matriz para la región 1 están dadas por:

$$dR_p = \frac{4dx}{\pi x^2} \quad (2.22)$$

$$dR_m = \frac{4dx}{(2D_p)^2 - \pi x^2} \quad (2.23)$$

Mediante integración de las diferenciales anteriores:

$$R_1 = \int R_1 = \frac{4\rho_m\rho_p}{\sqrt{[4\rho_m D_p^2 - (\rho_p - \rho_m)\pi r^2]}(\rho_p - \rho_m)\pi} \tan^{-1} \left[ \frac{(\rho_p - \rho_m)\pi r^2}{\sqrt{4\rho_m D_p^2 - (\rho_p - \rho_m)\pi r^2}} \right] \quad (2.24)$$

Debido a que  $R_1 = \rho_1 \frac{L}{A} = \rho_1 \frac{r}{D_p^2}$ , la resistividad eléctrica de la región 1 es:

$$\rho_1 = \frac{4D_p^2\rho_m\rho_p}{r\sqrt{[4\rho_m D_p^2 - (\rho_p - \rho_m)\pi r^2]}(\rho_p - \rho_m)\pi} \tan^{-1} \left[ \frac{(\rho_p - \rho_m)\pi r^2}{\sqrt{4\rho_m D_p^2 - (\rho_p - \rho_m)\pi r^2}} \right] \quad (2.25)$$

En la región dos  $\rho_1 = \rho_m$ , ya que consta únicamente de la fase matriz como ya se había mencionado.  $D_p$ , varía con la fracción volumétrica de refuerzo y esta variación se establece mediante la siguiente ecuación:

$$\eta = \sqrt[3]{\frac{6V_p}{\pi}} \quad (2.26)$$

Substituyendo  $\eta$  en la ecuación 2.25, la resistividad queda como:

$$\rho_1 = \frac{4\rho_m\rho_p}{\eta\sqrt{[4\rho_m - (\rho_p - \rho_m)\pi\eta^2]}(\rho_p - \rho_m)\pi} \tan^{-1} \left[ \frac{(\rho_p - \rho_m)\pi\eta^2}{\sqrt{4\rho_m D_p^2 - (\rho_p - \rho_m)\pi\eta^2}} \right] \quad (2.27)$$

De esta forma la resistividad total del compuesto  $\rho_c = \rho_1 + \rho_2$  se determina mediante la siguiente ecuación:

$$\rho_c = \rho_1\eta + \rho_m(1-\eta) \quad (2.28)$$

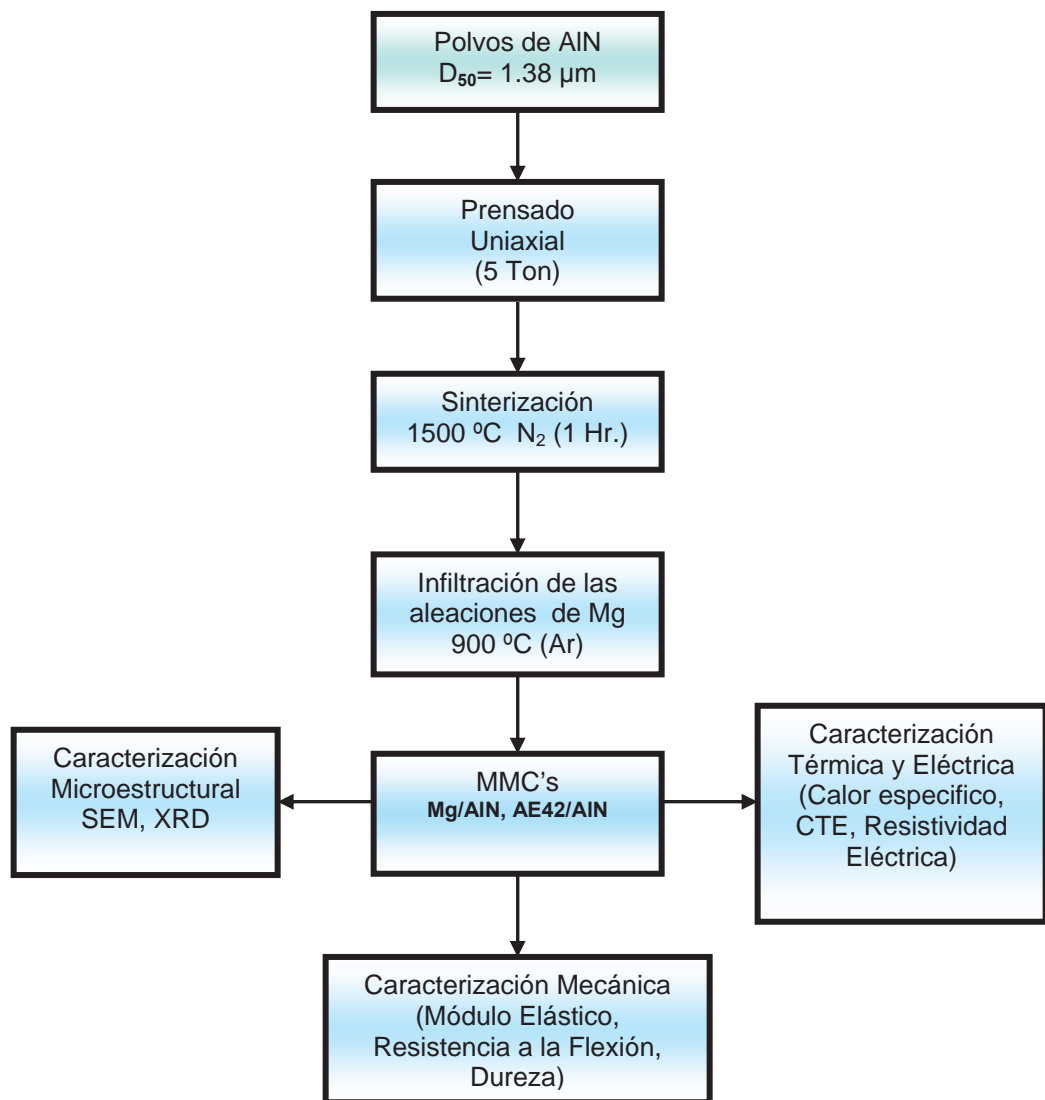
Rescribiendo la ecuación anterior queda como:

$$\rho_c = \rho_m \left\{ 1 - \eta + \frac{4\rho_p}{\eta \sqrt{[4\rho_m - (\rho_p - \rho_m)\pi\eta^2]}(\rho_p - \rho_m)\pi} \tan^{-1} \left[ \frac{(\rho_p - \rho_m)\pi\eta^2}{\sqrt{4\rho_m D_p^2 - (\rho_p - \rho_m)\pi\eta^2}} \right] \right\} \quad (2.29)$$

## CAPITULO III

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

Este capítulo comprende la descripción del procedimiento de fabricación de los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN, los cuales fueron procesados por la técnica de infiltración espontánea por contacto. Se describen también las diferentes técnicas de caracterización, las cuales se pueden dividir en microestructurales, térmicas y mecánicas. El diagrama general de la experimentación se describe en la Fig. 3.1.



**Figura 3.1** Diagrama esquemático del desarrollo experimental.

### 3.1 Materiales

Un parámetro importante en el procesamiento de materiales compósitos es el conocimiento de los materiales empleados; a continuación se describen los materiales utilizados como refuerzo y matriz.

#### 3.1.1 Polvos de Nitruro de Aluminio

Como material de refuerzo para los compósitos se utilizaron polvos de nitruro de aluminio adquiridos en *Sigma Aldrich Chemical Company*, los cuales según las especificaciones del proveedor tienen un tamaño de partícula  $<10 \mu\text{m}$  y una pureza de 98+%. A los polvos se les midió el tamaño promedio de partícula por medio de un analizador centrífugo de partícula (HORIBA CAPA 300), cuyo principio de funcionamiento es la sedimentación de los polvos y cuantificación por medio de transmitancia de luz. Por esta técnica se determinó un tamaño promedio de partícula de  $1.38 \mu\text{m}$ .

#### 3.1.2 Matrices

Magnesio grado electrolítico y la aleación AE42 fueron seleccionados como matrices para los compósitos. La composición química de la aleación AE42 se muestra en la tabla 3.1. Se cortaron muestras de aproximadamente 3 gr. en peso las cuales fueron desbastadas con papel de carburo de silicio para disminuir el óxido de la superficie con la finalidad de evitar introducir impurezas durante la preparación de los compósitos.

**Tabla 3.1** Composición química de la aleación AE42 empleada como matriz en porcentaje en peso.

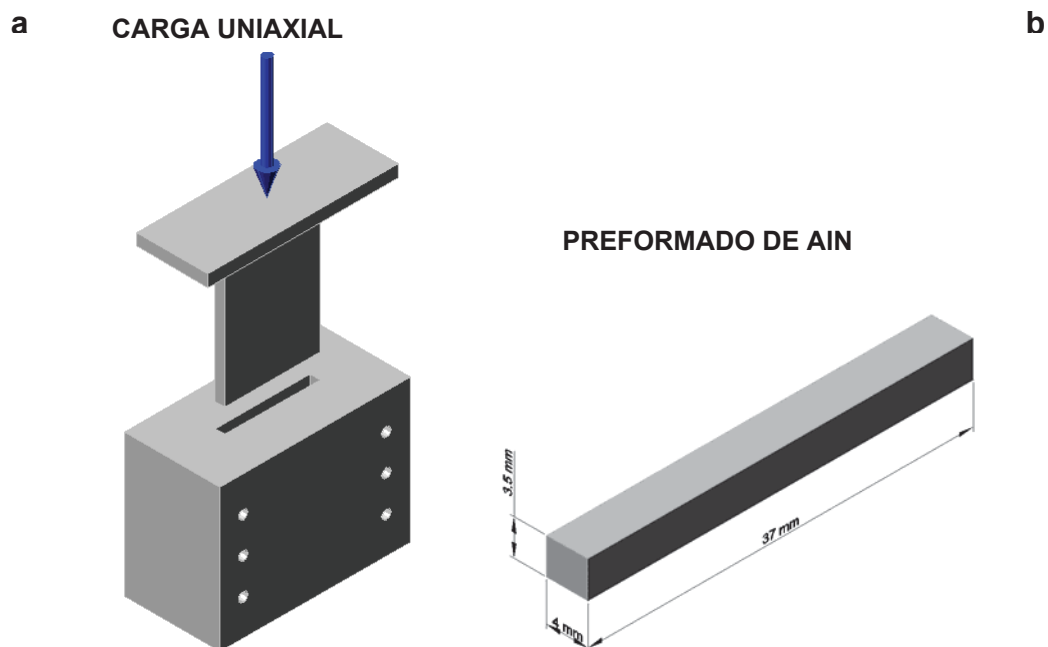
ALEACION	ELEMENTO % en peso.							Ce= 0.99 La= 0.45 Nd= 0.19 Pr= 0.0802
	Al	Mn	Zn	Si	Cu	Fe	Ni	
AE42	3.95	0.24	0.0030	0.0077	0.0097	0.0010	0.0002	

### 3.2 Procesamiento de los compósitos

La fabricación del compuesto se efectuó por infiltración espontánea de un preformado poroso de AlN el cual fue previamente sinterizado en forma parcial. Dichos procedimientos se describen a continuación.

#### 3.2.1 Compactación

Los polvos de AlN fueron compactados en verde en un dado de acero 1018 con la geometría mostrada en la Fig. 3.2a. La carga (5 Ton) fue aplicada por medio de una prensa hidráulica (TEMPOPRESS) en forma uniaxial. Las dimensiones finales del preformado en verde fueron de 3mm x 4 mm x 37 mm, como se muestra en la Fig. 3.2b, para lo cual se empleó ~1 gramo de AlN. El dado de compactación fue diseñado de manera específica para preparar muestras con las dimensiones requeridas para llevar a cabo ensayos de flexión.



**Figura 3.2** a) Dado de compactación de acero 1018, utilizado para el prensado uniaxial de los polvos de AlN, b) Preformado poroso de AlN.

### 3.2.2 Sinterización

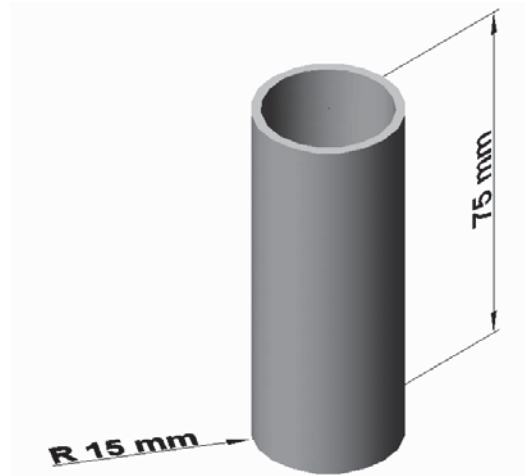
Con la finalidad de proporcionar mayor manejabilidad a los preformados en verde y fortalecer los canales porosos, los compactos fueron presinterizados; esta etapa se llevó a cabo en un horno tubular de alta temperatura con atmósfera controlada LINBERG BLUE (Modelo CF56724C) el cual se ilustra en la Fig. 3.3. Los compactados en verde se colocaron dentro de un crisol de grafito como el mostrado en la Fig. 3.4 y se introdujeron a la zona caliente del horno que fue previamente calibrada.



**Figura 3.3** Horno tubular de alta temperatura con atmósfera controlada.

La sinterización se realizó a una temperatura de 1550 °C durante 2h utilizando un flujo continuo de  $N_2$  de alta pureza (99.997%) con la finalidad de evitar la oxidación y la disociación del nitruro de aluminio. La corrida de sinterización dura un tiempo estimado de aproximadamente 5 horas, tomando en cuenta el tiempo que

tarda el horno en llegar a la temperatura de sinterización (1550 °C), las dos horas que permanece a esta temperatura, y el tiempo de enfriamiento hasta llegar a una temperatura final de 100 °C antes de retirar la muestra.

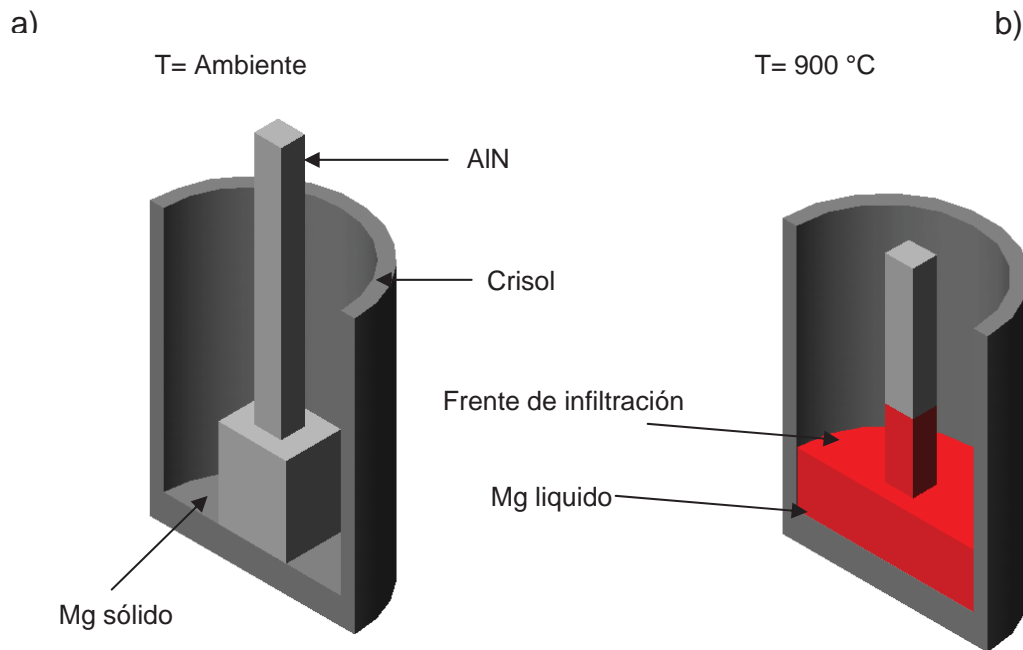


**Figura 3.4** Dimensiones de los crisoles utilizados durante la sinterización.

### 3.2.3 Infiltración

La fabricación final del compuesto se realizó por la técnica de infiltración por contacto entre el preformado poroso y el metal líquido. Esta se realizó en un horno tubular de alta temperatura con atmósfera controlada LINBERG BLUE (Modelo CF56724C). En esta etapa se colocan juntos el preformado de AlN y el metal de la matriz (Mg o AE42) en un crisol de grafito como se ilustra en la Fig. 3.5; el crisol es introducido a la zona caliente del horno de tubo de mullita por medio de una barra extensor de alúmina. Se empleó una atmósfera de argón de alta pureza (99.997%) con la finalidad de evitar la oxidación de los materiales, pues el magnesio es sumamente reactivo con el oxígeno a temperaturas elevadas y el nitruro con la humedad residual contenida en la atmósfera. La infiltración se efectuó a una temperatura de 900 °C durante un tiempo de 10 min; una vez concluido el tiempo de infiltración, el compuesto es bajado hacia la parte fría del horno con la finalidad de exponerlo el menor tiempo posible a temperaturas altas y así evitar el crecimiento masivo de una posible capa interfacial entre la matriz y el refuerzo.





**Figura 3.5** a) Arreglo inicial de los componentes de infiltración; b) Proceso de infiltración espontánea por contacto.

### 3.3 Análisis microestructural

El examen morfológico de los compósitos y la microestructura de la fractura se realizó por microscopía electrónica de barrido. A través de microscopía óptica se llevo a cabo la caracterización microestructural de las matrices de magnesio. La cristalografía y el análisis de fases se realizó en un difractor de rayos-X.

#### 3.3.1 Microscopía óptica

Se seccionaron muestras de magnesio grado electrolítico y de la aleación AE42 con la finalidad de observar su microestructura. Las muestras metalograficas fueron pulidas a espejo, para lo cual fueron primeramente desbastadas con papel de

carburo de silicio de diferentes grados y posteriormente pulidas con suspensiones coloidales de alúmina de 3 y 0.3  $\mu\text{m}$ .

### 3.3.2 Microscopía de barrido

La morfología de los polvos del AlN originales, muestras del preformado de AlN y de los compósitos finales, fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6400 a una aceleración de voltaje de 15 kV.

Las muestras metalográficas de los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN se seccionaron con un disco de diamante de baja velocidad las cuales posteriormente se desbastaron con papel de carburo de silicio con grados desde 400 hasta 1200. Finalmente se pulieron con una suspensión de alúmina de 3, 1 y 0.3  $\mu\text{m}$ .

Por medio de la técnica de electrones secundarios se obtuvieron imágenes de la morfología de los compósitos infiltrados y de los preformados porosos de AlN, así como de los polvos sinterizados. Esta misma técnica también se utilizó con la finalidad de estudiar la zona de fractura de los especímenes que fueron sometidos a una prueba de flexión.

### 3.3.3 Difracción de rayos-X

La detección de las fases cristalográficas en los compósitos se realizó mediante la técnica de rayos-X usando radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) con una aceleración de voltaje de 40 KeV y una intensidad de corriente de 20 mA. El rango de detección fue de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.02^\circ$  y una velocidad de barrido de  $2^\circ/\text{min}$ . El equipo utilizado fue un difractómetro SIEMENS D5000.

### 3.4 Pruebas mecánicas

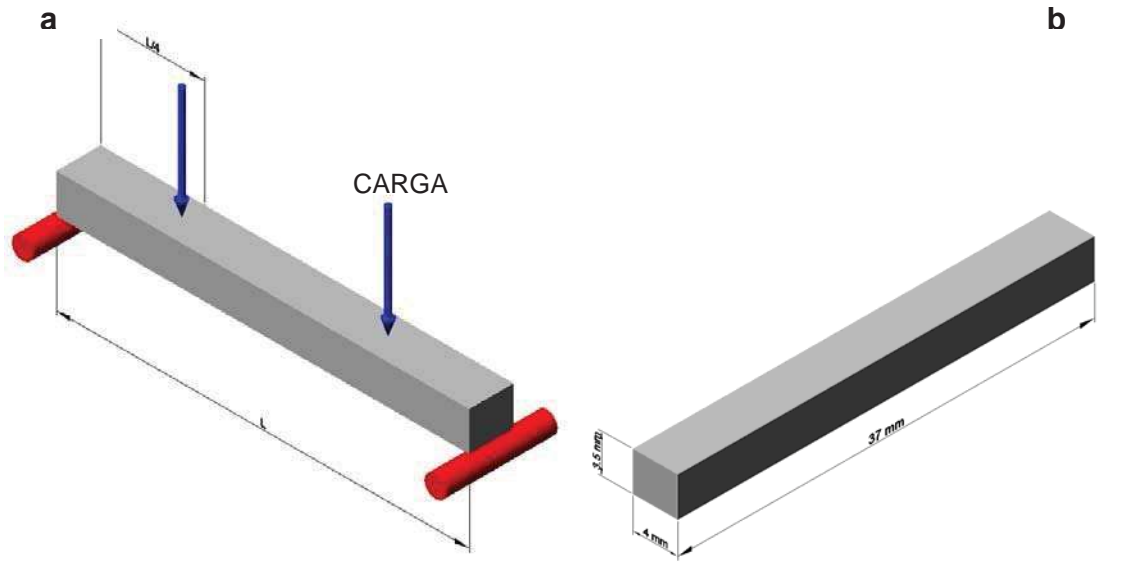
La prueba mecánica fundamental para determinar la eficiencia de un material en aplicaciones electrónicas es su grado de rigidez, el cual fue determinado por medio de una prueba no destructiva. Se determinó además la resistencia a la flexión, la cual es una prueba convencional para cerámicos rígidos en donde la muestra esta sometida a cargas laterales. Tales métodos se describen a continuación.

#### 3.4.1 Resistencia a la flexión

Para determinar la resistencia a la flexión o módulo de ruptura se realizó una prueba de flexión en cuatro puntos. La resistencia fue medida empleando una máquina universal TINIUS OLSEN H25K-5; dicha prueba se efectuó de acuerdo a la norma ASTM F417-78. El espécimen de prueba, el cual es una barra de sección transversal rectangular cuyas dimensiones se ilustran en la Fig. 3.6b, se apoya sobre dos soportes cilíndricos; la barra es doblada o flexionada por la aplicación de dos fuerzas simétricamente separadas  $\frac{1}{4}$  de la distancia existente entre los apoyos a la cara opuesta de la barra. Las fuerzas de flexión son aplicadas por cilindros idénticos a los apoyos a una relación de deformación preescrita de 0.5 mm/min hasta que se rompe la muestra. La carga de ruptura, las dimensiones de la muestra, y la distancia entre apoyos se usan para calcular la resistencia a la flexión mediante la siguiente expresión:

$$S = \frac{3PL}{4bd^2} \quad (3.1)$$

donde,  $L$  es la distancia entre apoyos en mm,  $P$  carga máxima en N,  $b$  ancho de la muestra en mm y  $d$  espesor de la muestra en mm.



**Figura 3.6** a) Esquematación de la prueba de flexión. b) Dimensiones aproximadas de los especímenes sometidos a la prueba de flexión.

### 3.4.2 Módulo Elástico

El módulo elástico de los compósitos fue medido por medio de un ensayo no destructivo de acuerdo a la norma ASTM E1876-97, para lo cual se empleó un equipo GrindoSonic MK5 (J. W. LEMMENS N. V.). Dicha técnica se fundamenta en la excitación por impulsos; las muestras son excitadas mecánicamente mediante un golpe elástico aplicado por un pequeño martillo en diferentes posiciones del espécimen. Esta señal es aislada y se mide por medio de un analizador; la lectura es proporcional a la frecuencia de vibración de la muestra,  $f$ . El cálculo del módulo elástico se efectúa por medio de la siguiente fórmula.

$$E = \rho \left( \frac{2 \cdot L \cdot f}{m} \right)^2 \quad (3.2)$$

donde  $m$  es el orden de la frecuencia de resonancia en oscilación armónica,  $\rho$  es la densidad calculada por las dimensiones y la masa de la muestra, finalmente  $L$  es la longitud de la muestra.

### 3.4.3 Dureza

Las muestras utilizadas para la medición de dureza fueron pasadas por lijas para obtener una superficie plana. Para este tipo de material se empleó la escala Rockwell B que utiliza una carga de 100 Kg y un penetrador tipo bola de 1/16 pulgada. Al colocar la pieza se aplicó primero una precarga de 10 Kg para mantenerla estable y luego se aplicó la carga total. Al terminar el tiempo de carga, esta es removida y la lectura se obtiene directamente de la carátula. Se obtuvieron 6 mediciones de cada compuesto en diferentes zonas; se eliminó el valor de la medición más alta y la más baja y se calculó el promedio de las 4 restantes para obtener un valor de dureza final.

### 3.5 Pruebas térmicas y eléctricas

En compósitos de matriz metálica para aplicaciones en empaquetamiento electrónico o como disipadores térmicos, se recomiendan propiedades tales como alta conductividad térmica para tener una eficiente remoción de calor; un coeficiente de expansión térmica bajo similar a aquellos de los materiales que sirven como substratos electrónicos; y finalmente tener una conductividad eléctrica moderada para dar protección electromagnética a los circuitos integrados. Estas propiedades fueron evaluadas y las técnicas utilizadas para dichas mediciones se describen a continuación.

#### 3.5.1 Calor específico

La medición del calor se realizó mediante DSC modulado, para lo cual se utilizó un equipo MDSC 2920, TA Instruments. Este equipo se diferencia de los equipos de DSC tradicionales, en los cuales la temperatura incrementa en forma lineal, en el hecho de que usa una relación de calor de entrada constante con una pequeña relación de

modulación; dicha modulación se logra prescribiendo una onda seno de entrada a relación de entrada fundamental. El equipo de DSC modulado se calibró usando como materiales de referencia indio metálico y zafiro. Se prepararon cuatro muestras de los compósitos con espesores menores de 3 mm de ambos compósitos. La relación de calentamiento fue de 5 °C/minuto y el grado de modulación fue de 0.5 minutos con un periodo de 80 segundos.

### **3.5.2 Coeficiente de Expansión Térmica**

La medición del coeficiente de expansión térmica de los compósitos se realizó en un analizador termomecánico (ATM), modelo 2940, TA Instruments, unido a una PC por una tarjeta de adquisición de datos. El instrumento mide la elongación de la muestra, colocada entre una sonda de vidrio y una plataforma de vidrio como una función de la temperatura de la muestra, la fuerza de compresión aplicada a la muestra y el tiempo.

La calibración de la temperatura del instrumento se realizó mediante indio metálico de alta pureza (punto de fusión 176.71 °C, 99.99 % metal base) el cual se colocó bajo la sonda de vidrio ejerciendo una fuerza de 100 mN, y se detectó la temperatura de fusión de la muestra estándar. La temperatura de corrección (diferencia entre la temperatura de fusión observada y el punto de fusión del indio metálico) se aplicó a la tabla de calibración del software de adquisición de datos del instrumento. Una vez introducida la temperatura de corrección se introdujo otra muestra estándar de indio y la desviación de la temperatura de fusión de referencia estuvo en un rango de 1 °C.

La calibración del instrumento en términos de expansión térmica se efectuó por medio de un material estándar de referencia, para lo cual se utilizó una muestra de cobre a la cual se le midió el coeficiente de expansión térmica lineal promedio y

se obtuvo un factor de corrección al dividir el CTE del estándar por el valor experimental, tales valores se introducen al software del instrumento.

Para su análisis, no se requirió preparación especial de las muestras, de tal manera que se utilizaron muestras con las dimensiones originales de los compósitos fabricados (~3x4x37 mm). La velocidad de calentamiento empleada fue de 5 °C/min y el rango de temperatura del experimento fue de 30 °C a 250 °C.

### 3.5.3 Resistividad Eléctrica

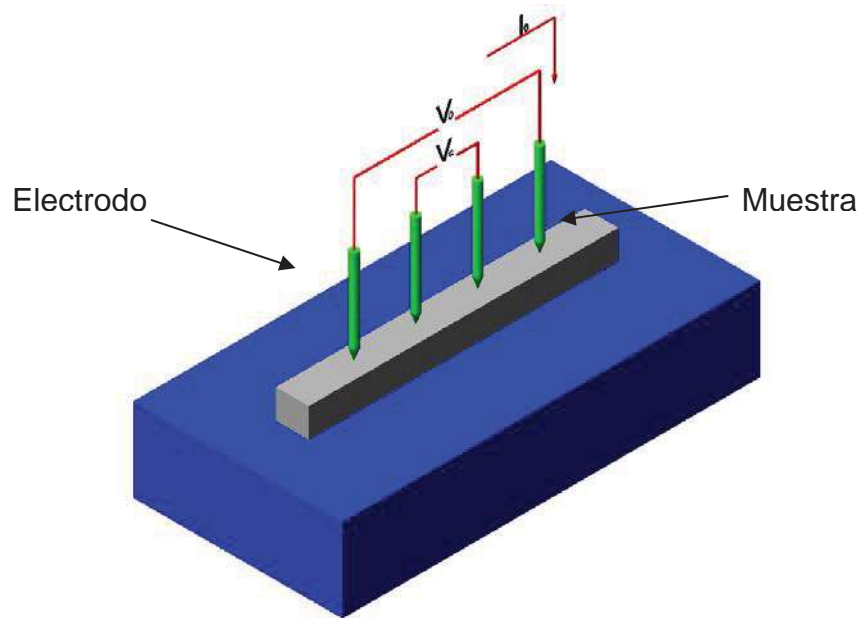
La resistividad fue evaluada por un método de prueba de cuatro puntos usando una corriente de salida  $I = 0.1 \text{ Amp}$ , midiendo el voltaje ( $V_c$ ), y usando la siguiente relación:

$$V_c = I \times R \quad (3.3)$$

y

$$\rho_c = R \times \left( \frac{A}{L} \right) \quad (3.4)$$

donde  $R$  es la resistencia eléctrica,  $\rho_c$  es la resistividad eléctrica, y  $L$  y  $A$  son la longitud y el área de la sección transversal de los especímenes, respectivamente. Fueron probados cuatro compósitos de cada tipo. Se usaron contactos eléctricos de indio (In) y alambres de platino (Pt) de 0.1 mm de diámetro para reducir la resistencia entre contacto y alambre. La corriente se introdujo a través de los contactos eléctricos en ambos extremos de los especímenes y el voltaje fue medido entre los contactos medios en las caras superiores de las muestras con un espaciamiento de 4 mm entre los electrodos del centro y de 5 mm entre los electrodos de los extremos, como se ilustra en la Fig. 3.7.



**Figura 3.7** Esquematación del método de los cuatro puntos para medir resistividad.

### 3.6 Pruebas Físicas

Una propiedad importante en aplicaciones donde se requiere bajo peso es la densidad. Este valor es útil también para determinar el porcentaje en volumen de material de refuerzo en los compósitos; es necesario entonces determinar el porcentaje de porosidad abierta de los preformados porosos. La técnica empleada se describe con mayor detalle a continuación.

#### 3.6.1 Densidad y Porosidad

Se determinó la densidad de los preformados sinterizados y de los materiales compuestos utilizando el principio de Arquímedes descrito en la norma ASTM C20-97. Este método implica primeramente el pesado en seco de la muestra (D). Posteriormente la muestra se mantiene por dos horas en agua destilada hirviendo y permanece inmersa por un mínimo de 12 horas. Después de este tiempo se pesa la muestra suspendida en agua (S) y después saturada de agua al aire (W). La



porosidad aparente o porosidad abierta (P), la densidad volumétrica ( $\rho_v$ ) y la densidad relativa ( $\rho_r$ ) se calculan de la siguiente manera:

$$P(\%) = \frac{W - D}{V} = \frac{W - D}{W - S} \times 100 \quad (3.5)$$

$$\rho_v = \frac{D}{V} = \frac{D}{W - S} \quad (3.6)$$

$$\rho_r(\%) = \frac{\rho_v}{\rho_{th}} \times 100 \quad (3.7)$$

donde  $\rho_{th}$  es la densidad teórica (en el caso de los compuestos de aleaciones de magnesio-AlN es calculada por la regla de las mezclas) y V es el volumen exterior.

Para la determinación de las densidades se evaluaron tres muestras tanto de las preformas sinterizadas como de los materiales compuestos para obtener un valor promedio.

## CAPITULO IV

# ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 4.1 Caracterización microestructural

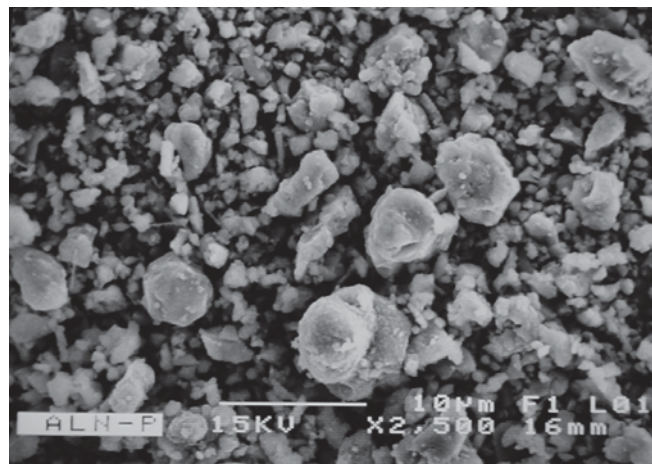
Las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de los materiales compósitos están íntimamente ligadas a sus características microestructurales. Es necesario observar la distribución de la fase de relleno en la matriz metálica, así como determinar la naturaleza de las interfases entre el metal y el cerámico. En la presente sección se presentan los resultados de caracterización microestructural de los materiales precursores y los compósitos obtenidos.

#### 4.1.1 Polvos de nitruro de aluminio

La morfología de los polvos de AlN utilizados para el procesamiento de los compósitos se muestra en la micrografía de la Fig. 4.1. Se aprecia una amplia distribución de tamaños, la cual fue cuantificada como indican los resultados del histograma de la Fig. 4.2. De dicha medición se concluye que los polvos tienen un tamaño de partícula promedio de  $1.8 \mu\text{m}$ ; sin embargo, existe la presencia de partículas mayores a  $5 \mu\text{m}$ . La forma de las partículas es irregular y no muestran geometría definida; en general, es mínima la presencia de partículas elongadas y nula la formación de aglomerados, y su superficie es de textura rugosa. Esto último es un factor importante a considerar, pues incrementa el área de contacto metal/cerámico en el proceso de infiltración, lo cual en un sistema de buen mojado incrementa la adhesión entre las fases; sin embargo si el mojado no es adecuado, puede dar origen a la formación de cavidades.

El tamaño de partícula juega un factor determinante en las propiedades mecánicas; una de ellas es la resistencia a la tensión, como lo reportan B. W. Chua y col.<sup>[4]</sup> en un estudio sobre la conducta de las propiedades mecánicas de

compósitos en función del tamaño de refuerzo. En dicho trabajo se empleó la aleación de magnesio AZ91 y diferentes tamaños de partículas de SiC; la fabricación se llevo a cabo mediante una ruta de metalurgia de polvos, encontrando que la resistencia a la tensión disminuye con el incremento en tamaño de las partículas utilizadas. La resistividad eléctrica también es función del tamaño de partícula del material de relleno; Shou Yi Chang y col.<sup>[34]</sup> realizaron un estudio del comportamiento de la resistividad eléctrica de compósitos en función de las matrices así como de la morfología y tamaño del relleno. Para tal motivo fabricaron compósitos (Al, Ag y Cu) con diferentes tamaños de partículas de alúmina y carburo de silicio por prensado en caliente, concluyendo que los compósitos sufren un incremento en la resistividad con la disminución del tamaño de partícula. Siendo ésta propiedad una variable de interés para el presente trabajo, sería recomendable emplear partículas gruesas en orden de obtener valores bajos de resistividad en los compósitos tal y como se requiere en aplicaciones de disipación térmica y empaquetamiento electrónico. Sin embargo, existe un compromiso importante entre la técnica de fabricación y las propiedades deseadas; en este caso, un requisito para lograr infiltración capilar ascendente es conservar un tamaño de poro crítico, el cual se logra con el empaquetamiento homogéneo de partículas en un rango de tamaño fino.



**Figura 4.1** Micrografía de los polvos de AlN.

El tener una buena compactación de los polvos de AlN es importante para la integridad final del compuesto fabricado. Esto se vio favorecido por la distribución de

tamaño de partícula mostrada, la cual favorece la compactación por efectos de reacomodo de partículas cuando los polvos más pequeños se introducen en los huecos que quedan entre las partículas de mayor tamaño.

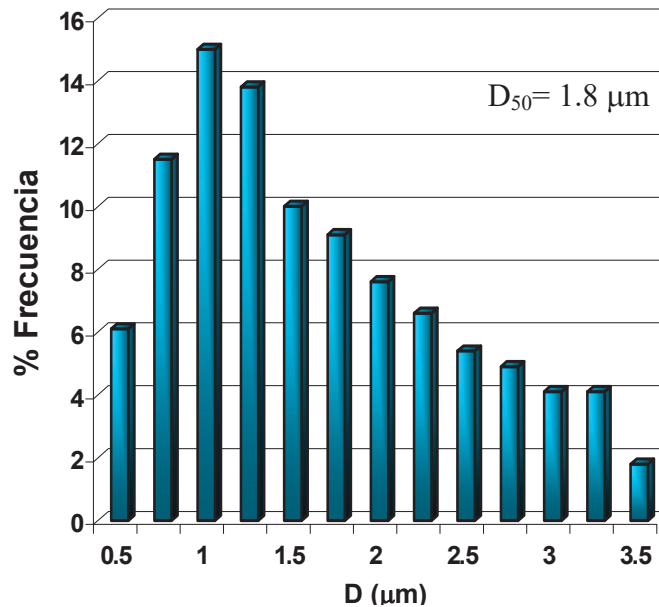
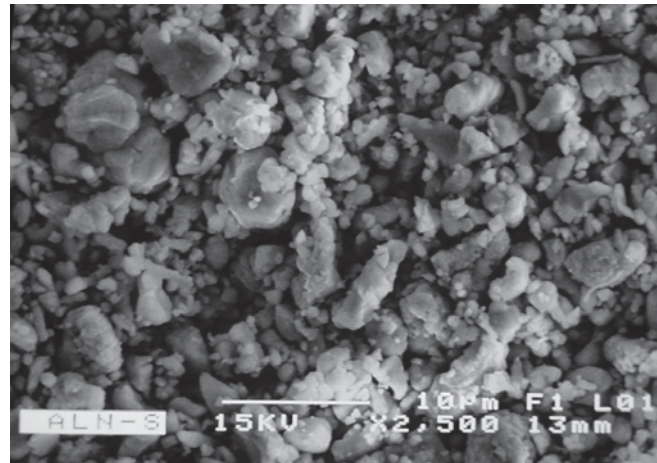


Figura 4.2 Histograma de la distribución de tamaño de polvos de AlN.

#### 4.1.2 Preformados compactados y sinterizados

La Fig. 4.3 muestra la morfología adquirida por polvos compactados uniaxialmente y sinterizados parcialmente. No se observa diferencia significativa en la forma de las partículas respecto a los polvos sin sinterizar, puesto que la finalidad del presinterizado es únicamente proveer de mayor resistencia a los preformados de AlN para disminuir el riesgo de fractura de los compósitos durante la etapa de infiltración. Sin embargo se aprecia un mayor número de contactos entre partículas. Este efecto es inducido principalmente por la presión aplicada durante la compactación; las partículas bajo carga axial convierten los esfuerzos axiales en esfuerzos radiales incrementando la densificación en verde. El contacto íntimo entre partículas y el aporte térmico en la sinterización aumenta la resistencia del compacto poroso debido al inicio de formación de cuellos entre partículas.



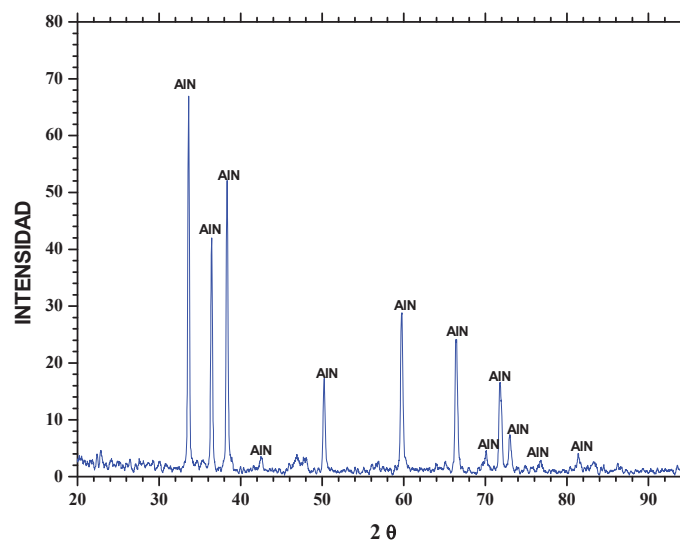
**Figura 4.3** Morfología del preformado poroso de AlN observada por MEB.

El problema de manejabilidad de los preformados en verde condujo a medir su densidad a partir de las dimensiones geométricas y peso de las muestras, para lo cual se empleó un vernier digital a una precisión de tres números decimales; el peso se registró con igual número de cifras. La densidad y porosidad de los preformados en verde y sinterizados se indican en la Tabla 4.1. Se observa una reducción en porosidad debido a una ligera disminución en las dimensiones de los preformados por efecto del sinterizado, el cual aumenta la fuerza de cohesión entre las partículas del AlN por efectos térmicos con la consiguiente eliminación de poros. Puesto que el nitruro de aluminio presenta un coeficiente de difusión muy pequeño ( $3.3 \text{ cm}^2/\text{s}$ ),<sup>[51]</sup> no fue posible reducir la porosidad más allá de 40% en volumen. Para lograr esto es necesario emplear temperaturas superiores a los  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  lo cual no fue posible realizar debido a la limitante en temperatura del horno experimental empleado. Otra opción es introducir un aditivo como el  $\text{Y}_2\text{O}_3$  para reducir la temperatura de sinterización por formación de segundas fases; sin embargo el hecho de introducir una fase ajena al AlN provocaría una reducción en la conductividad térmica por presencia de elementos como el oxígeno dentro su red.

**Tabla 4.1** Densidad y porosidad de los preformados de AlN medidos por el método de Arquímedes.

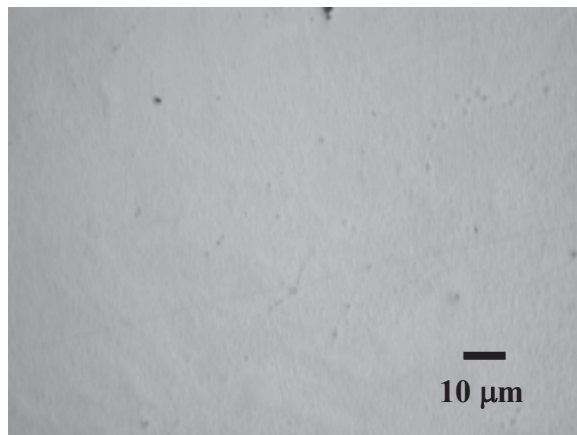
Componente	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)
Preforma en verde	1.86	42.9
Preforma sinterizada	1.91	41.4

La técnica de difracción de rayos-X se utilizó con la finalidad de indagar la posible oxidación del AlN durante la etapa de sinterización. La Fig. 4.4 muestra el patrón de difracción para el nitruro de aluminio sinterizado; las reflexiones principales coinciden en ángulos e intensidades a la tarjeta JCPDS 25-1133 para la fase AlN, con una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita con parámetros de red  $a=0.311\text{nm}$  y  $c=0.498\text{ nm}$ . La literatura<sup>[29]</sup> reporta que por encima de los 980 °C se presenta la descomposición del AlN en atmósferas oxidantes; sin embargo no se detectó ninguna fase ajena al AlN sinterizado, lo que confirma su estabilidad en atmósfera controlada de nitrógeno. A pesar de que este resultado desecha una posible oxidación en bulto del cerámico no se descarta la presencia de oxígeno disuelto en la red de AlN, o bien la presencia de películas nanométricas de óxido como la marca la bibliografía,<sup>[29]</sup> aspecto que se considera en un ensayo termodinámico mostrado posteriormente.

**Figura 4.4** Patrón de difracción del AlN sinterizado.

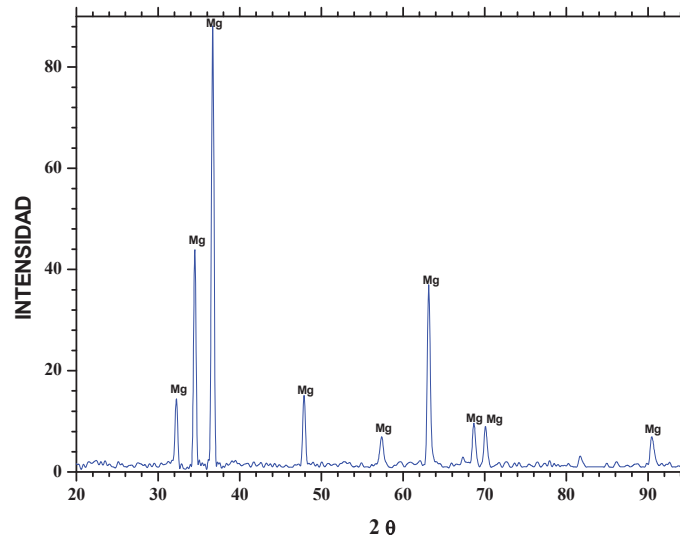
### 4.1.3 Metalografía de las matrices

Las Figuras 4.5 y 4.7 muestran micrografías ópticas de muestras pulidas (no atacadas) de las aleaciones empleadas como matrices. La Fig. 4.5 pertenece a una muestra de magnesio puro en la cual se aprecia que no se reveló el tamaño de grano, además de que no se observa ninguna otra fase, solo presenta cierta porosidad residual.



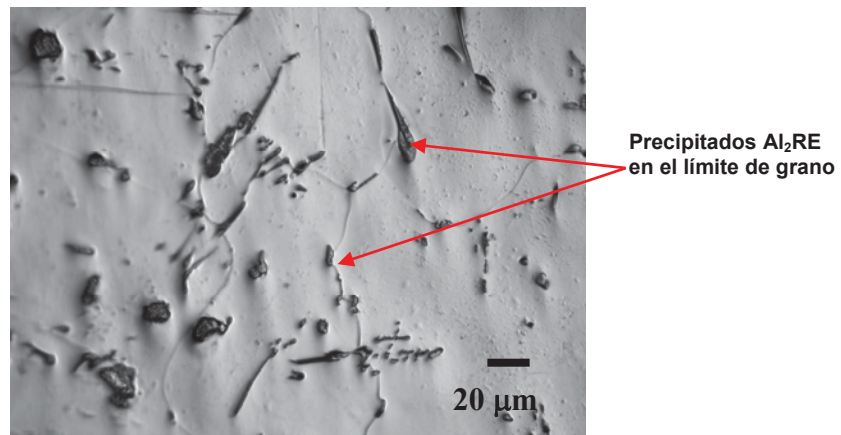
**Figura 4.5** Micrografía óptica del magnesio puro.

Difracción de rayos-X confirmó la pureza del magnesio utilizado como matriz (Fig. 4.6). Las reflexiones e intensidades concuerdan con los planos de difracción para la tarjeta 35-0821 correspondiente al magnesio puro con una fase hexagonal compacta y parámetros de red  $a= 3.20936$  y  $c=5.2112$ .



**Figura 4.6** Difractograma del magnesio puro.

Por otro lado la micrografía de la aleación AE42 (Fig. 4.7) revela una fase secundaria, que de acuerdo con M. Ö. Pekgülyüz,<sup>[35]</sup> consiste de compuestos intermetálicos del tipo  $Al_2RE$  o  $MgRE$ . Estos precipitados se sitúan en la zona de los límites de grano y su primer efecto sobre la termofluencia es inhibir el deslizamiento de los límites de grano, por lo cual este tipo de aleaciones se emplean en la industria automotriz en partes donde se requiere de estabilidad a temperaturas elevadas.<sup>[27]</sup>



**Figura 4.7** Micrografías ópticas de la aleación AE42.

Utilizando radiación  $CuK_{\alpha 1}$  se confirmó por rayos-X la presencia de una segunda fase asociada con los compuestos intermetálicos  $Al_2(Ce, Nd, Pd)$ , los cuales



la literatura reporta como  $Al_2RE$  en alusión a las tierras raras; tales elementos forman el 2% en peso de la aleación monolítica. El pico observado corresponde al plano (220) de la estructura cúbica de estos intermetálicos el cual difracta en  $2\theta = 31.6^\circ$  (Fig. 4.8). El resto de los picos corresponden a los ángulos de difracción para los planos cristalográficos del magnesio.

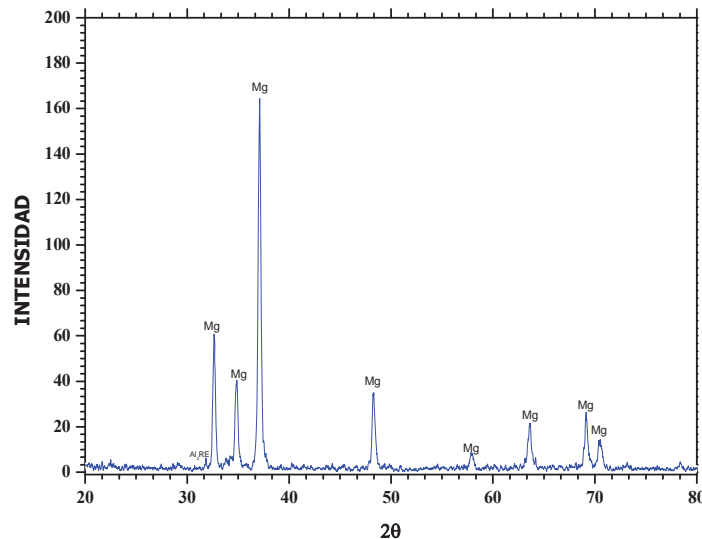
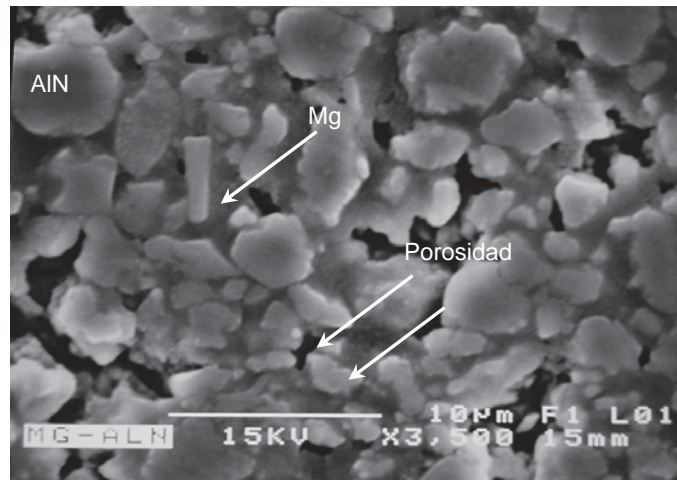


Figura 4.8 Difractograma de la aleación AE42.

#### 4.1.4 Microestructura de los compósitos

La Fig. 4.9 muestra la microestructura del compuesto Mg/AlN observada por MEB. Se observa que el refuerzo se encuentra homogéneamente distribuido (distinguido como una fase gris clara) en la matriz metálica, lo que puede tener como resultado propiedades mecánicas y físicas isotrópicas. Se observa también la formación aparente de gran cantidad de poros (zonas oscuras); sin embargo, este efecto se atribuye a la preparación metalográfica ya que debido a la diferencia en dureza que existe entre el magnesio y el AlN, es posible que en el desbastado cierta cantidad del magnesio fuera arrancado de la superficie originando excesiva porosidad superficial en el compuesto. Como se indica más adelante, la porosidad residual del compuesto

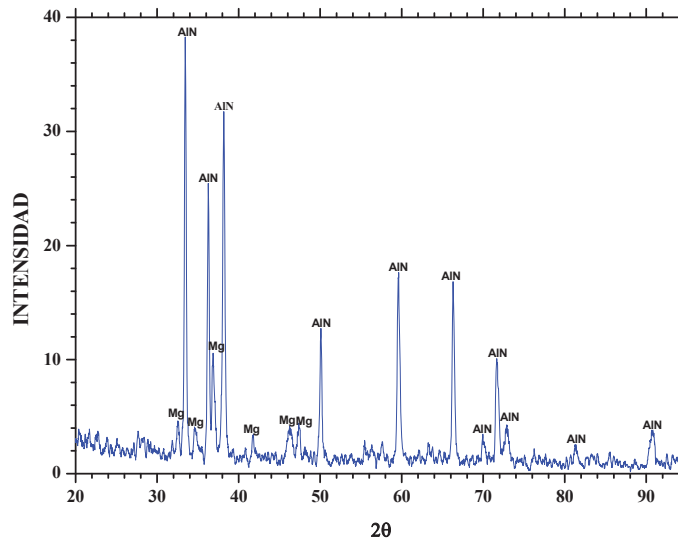
fue menor a la mostrada en la micrografía de acuerdo a determinaciones experimentales. Los verdaderos poros remanentes se sitúan principalmente en los contactos entre partículas donde se complica más el acceso del metal líquido.



**Figura 4.9** Microestructura del compuesto Mg/AlN.

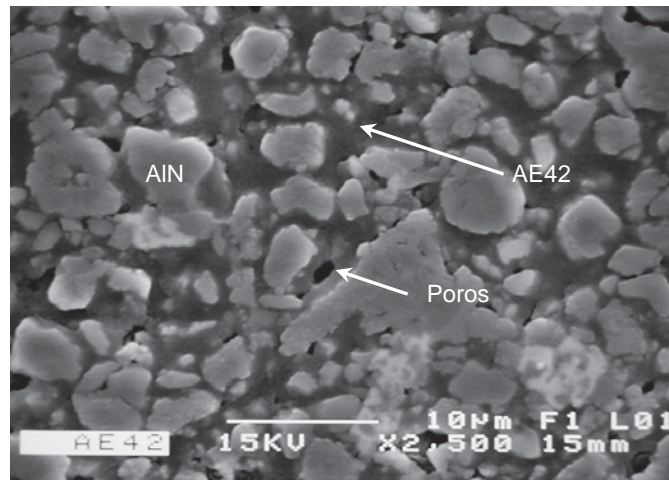
El patrón de difracción del compuesto Mg/AlN mostrado en la Fig. 4.10 no revela la existencia de alguna fase ajena a los constituyentes en mayor proporción, por tanto la posibilidad de formación in situ de productos de reacción es nula. No obstante, al respecto J. B. González<sup>[8]</sup> y Y. Arroyo<sup>[36]</sup> reportan la fase espinela  $MgAl_2O_4$  en la interfase entre el magnesio y el AlN a través de estudios por microscopía electrónica de alta resolución en compósitos Mg/AlN fabricados en fase líquida. A su vez A. Benerji<sup>[37]</sup> encontró que adiciones de magnesio en aluminio en compósitos Al- $Al_2O_3$  da lugar a la formación de cristales discretos de la espinela sobre la superficie de las fibras. Por su parte R. Asthana<sup>[38]</sup>, ha determinado también la existencia de este producto de reacción interfacial para el compuesto Al-Mg/ $Al_2O_3$ , el cual explica su formación por la incorporación de iones magnesio sobre la superficie de las fibras para formar una monocapa de  $MgAl_2O_4$  junto con partículas de MgO y  $\alpha$ -alúmina policristalina. Estos resultados llevan a la conclusión de que es posible la presencia interfacial de la fase espinela en los presentes compósitos pero en cantidades tan pequeñas que imposibilita su detección por la técnica de difracción de rayos-X. A la fase espinela se le atribuye la disminución del ángulo de mojado en

el sistema Mg-AlN el cual es un factor superficial entre el cerámico y las matrices líquidas que permite se lleve a cabo el proceso de infiltración en preformados porosos del refuerzo.<sup>[8,36]</sup>



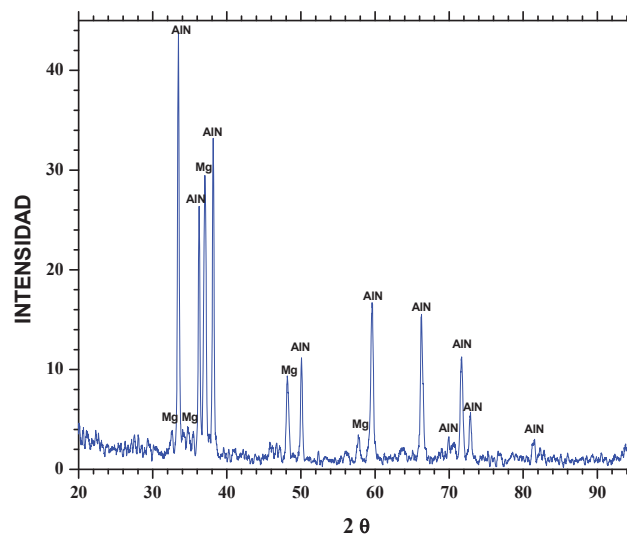
**Figura 4.10** Difractograma del compuesto Mg/AlN.

La micrografía de la Fig. 4.11 muestra que el compuesto AE42/AlN exhibe una microestructura homogénea con mínima cantidad de poros. La buena infiltración de los preformados de AlN por parte de la aleación AE42 es resultado de una aceptable mojabilidad con el nitruro de aluminio; a temperatura de 900 °C la tensión superficial de la aleación se reduce a  $502 \text{ mNm}^{-1}$  por  $570 \text{ mNm}^{-1}$  que posee a la temperatura de fusión,<sup>[41]</sup> lo cual es un factor clave para disminuir el ángulo de mojado como lo define la ecuación de Young expuesta en el capítulo tres de este trabajo.



**Figura 4.11** Microestructura del compuesto AE42/AlN.

De igual manera que para el compuesto Mg/AlN, la técnica de difracción de rayos-X no detectó la presencia de una tercera fase en los compósitos AE42/AlN, tal y como se puede observar del patrón de difracción de la Fig. 4.12. Sin embargo se menciona nuevamente la posible existencia de espinelas, la formación de un producto de reacción promueve una reducción en la energía superficial entre el líquido y el sólido disminuyendo así el ángulo de contacto entre el metal líquido y el material de relleno.



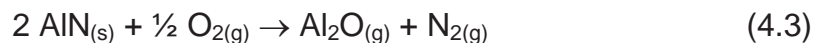
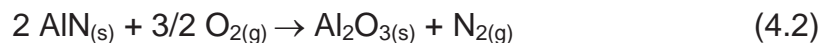
**Figura 4.12** Difractograma del compuesto AE42/AlN.

#### 4.1.5 Análisis termodinámico de especies en la interfase

Debido a que cierta cantidad de oxígeno se encuentra presente en los polvos de AlN como elemento de impureza y la posible oxidación de los mismos en la etapa de sinterización, es importante considerar su presencia en la acción química interfacial durante la infiltración. Y. Baik y R. A. L. Drew <sup>[29]</sup> reportan la factibilidad de que se produzca una capa de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sobre la superficie del nitruro de aluminio en presencia de oxígeno. En el presente trabajo se realizaron cálculos termodinámicos con la ayuda del software *FACT (Facility for the Analysis of the Chemical Thermodynamics)*<sup>[39]</sup> para determinar el rango de temperatura en el cual es posible la formación del óxido superficial en el cerámico; para ésto se siguió como parámetro el valor de energía libre del sistema de reacción. La energía libre de Gibbs de un sistema esta dada por la ecuación:

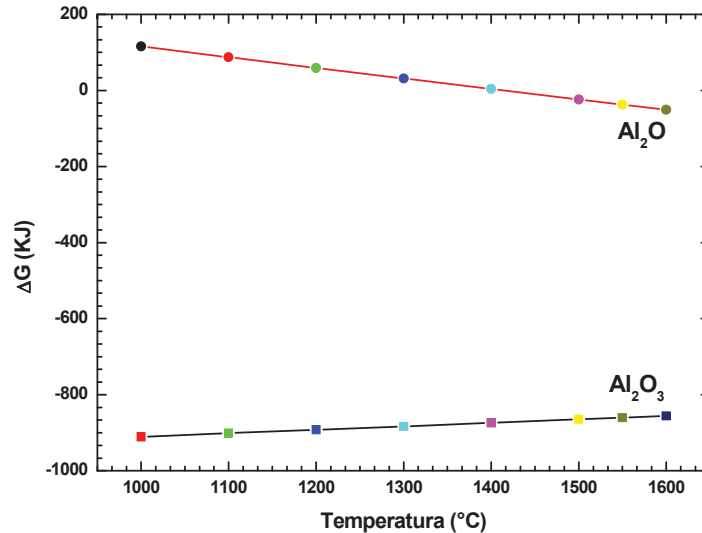
$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (4.1)$$

donde  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son el cambio en entalpía estándar y el cambio en entropía estándar en el sistema, respectivamente, y  $T$  es la temperatura. Las posibles reacciones que pueden ocurrir en presencia de oxígeno implican la disociación del nitruro de aluminio; el aluminio liberado por el cerámico reacciona con el oxígeno para formar como productos los óxidos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O, como se indica en las siguientes reacciones:



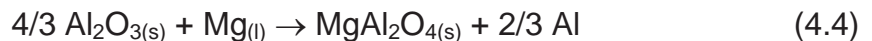
De la Fig. 4.13 se aprecia que en el rango de temperatura de 1000 a 1600 °C, la energía libre para la primera reacción propuesta (4.2) permanece negativa y su valor absoluto es mayor con respecto a la segunda reacción (4.3). Se observa que hasta una temperatura de 1385 °C el valor de la energía libre de formación del Al<sub>2</sub>O es mayor que cero; considerando que la temperatura de sinterización fue 1550 °C no es

factible que esta reacción se lleve a cabo como se propone (de izquierda a derecha). Los cálculos de energía libre indican que es más factible que la reacción (4.2) proceda para formar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durante la etapa de sinterización.

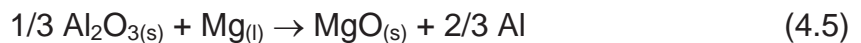


**Figura 4.13** Gráfico de energía libre vs. temperatura de los posibles productos de reacción durante el proceso de sinterización.

De existir óxidos en la superficie del cerámico, durante el proceso de infiltración es posible la formación de productos de reacción en la interfase. De acuerdo a la literatura la fase espinela  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  puede formarse mediante el mecanismo de reacción:

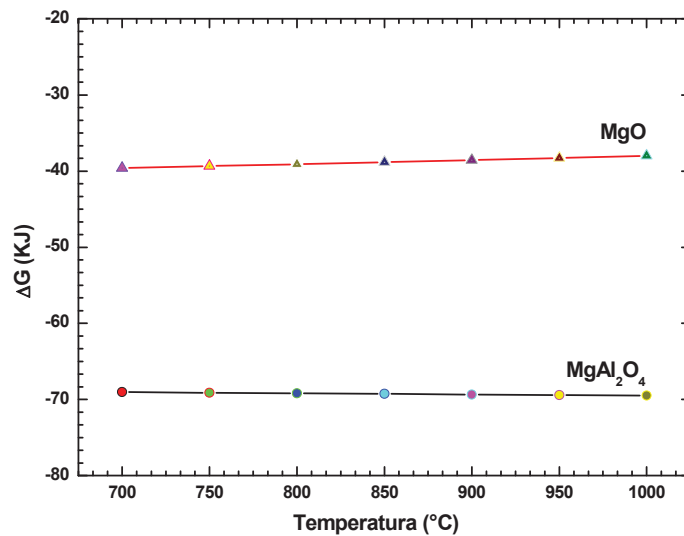


Además, también se puede dar la descomposición de la alúmina por reducción directa con el magnesio líquido y así formar óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ):



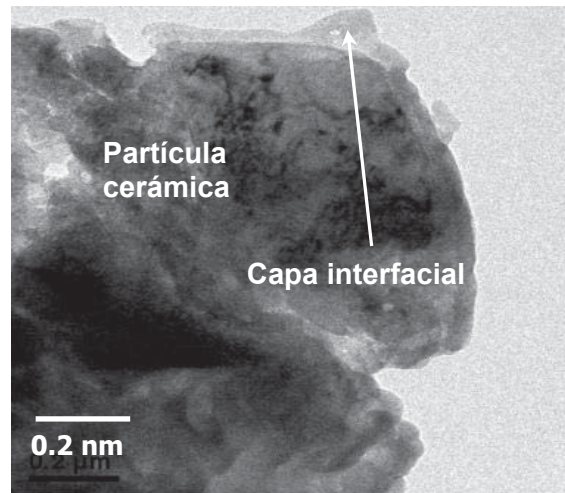
De la grafica de la Fig. 4.14 se observa que a pesar de que los valores de la energía libre de Gibbs para ambas reacciones son negativos, es más factible que se lleve a cabo la reacción 4.4 debido a que su valor absoluto es mayor en el rango de

temperatura estudiado, por lo que es más viable la formación de la espinela  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  que el  $\text{MgO}$  en la interfase.

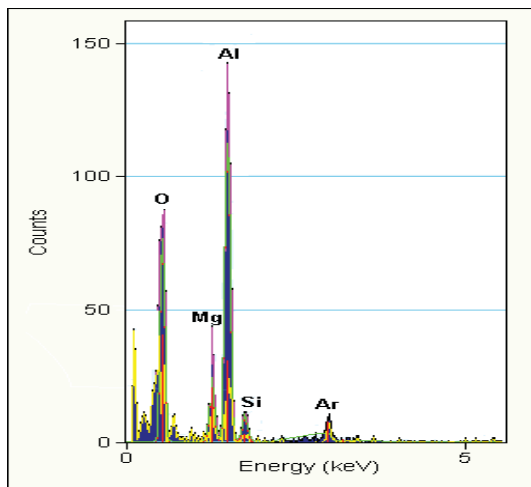


**Figura 4.14** Energía libre vs. temperatura de los posibles productos de reacción durante el proceso de infiltración.

Aun cuando en el presente trabajo no se realizó una caracterización interfacial por técnicas de microscopía electrónica de transmisión, una investigación previa del mismo grupo de trabajo efectuada por J. B. González<sup>[8]</sup> logró identificar la formación de una espinela de aluminio y magnesio en compósitos de magnesio AM60B/AlN con contenido cerámico de 48% en volumen. La Fig. 4.15 muestra una imagen de campo claro tomada de dicha fuente en la cual se observa una capa superficial de una segunda fase sobre la partícula de AlN. Microanálisis EDX practicados en esta zona (Fig. 4.16) revelaron la presencia de los elementos aluminio, magnesio y oxígeno; del análisis cuantitativo se desprende una buena aproximación con la composición teórica de la espinela  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , lo cual confirma la existencia de una reacción interfacial durante la infiltración. Dicho producto de reacción fue confirmado por estudios complementarios de microscopía electrónica de alta resolución (HREM).<sup>[8]</sup>



**Figura 4.15** Partícula de AlN en un material compuesto AM60B/AlN.<sup>[8]</sup>



ELEMENTO	% PESO TEORICO DE LA ESPINELA	% PESO ANALISIS EDX
Aluminio	37.93	33.3
Magnesio	17.08	26.7
Oxígeno	44.98	40

**Figura 4.16** Espectro y composición correspondiente a la zona interfacial indicada en la Fig. 4.15.<sup>[8]</sup>

## 4.2 PROPIEDADES FISICAS Y MECANICAS

El objetivo de la fabricación de un material compuesto es cumplir con propiedades mejoradas con respecto a las propiedades de las aleaciones en su estado monolítico, o en su caso igualar o superar las obtenidas por otros materiales. En las siguientes secciones se comparan las propiedades mecánicas de los compósitos obtenidos respecto de materiales similares, particularmente compósitos Mg/AlN y AE42/AlN con menor contenido de refuerzo. Una propiedad física importante de los materiales



compósitos base magnesio es su baja densidad les que confiere propiedades específicas elevadas, lo cual representa una ventaja contra los materiales de empaquetamiento tradicionales.

#### 4.2.1 Densidad

Los materiales compósitos Mg/AlN y AE42/AlN son ligeros debido a las bajas densidades de sus constituyentes por separado. En la industria del empaquetamiento electrónico un factor importante a controlar es el peso de los dispositivos electrónicos puesto que es necesario un ahorro en peso en equipos portátiles tales como computadoras portátiles o teléfonos celulares.

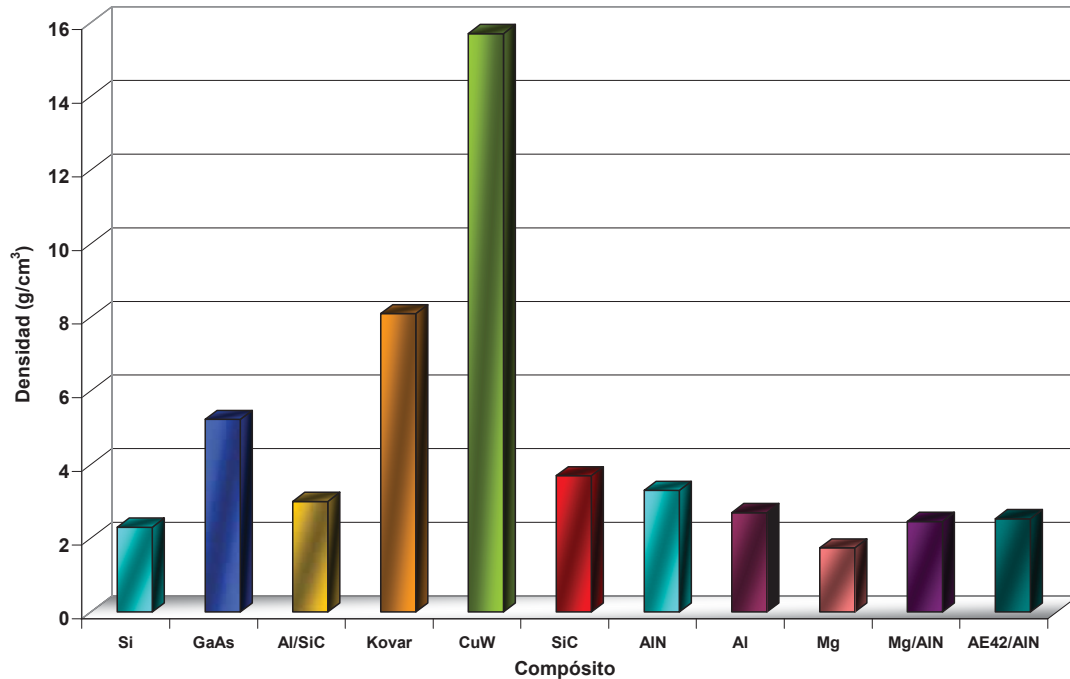
La densidad del magnesio y la aleación AE42 se ve incrementada con la incorporación de una fase como el AlN que posee una densidad de  $3.26 \text{ g/cm}^3$ . La Tabla 4.2 presenta una comparación de la densidad de los compósitos fabricados con la de compósitos similares pero con contenido de refuerzo de 48% en volumen propuestos para aplicaciones estructurales;<sup>[8,36]</sup> estos últimos presentan una menor densidad debido a la menor cantidad de AlN.

**Tabla 4.2** Densidad de los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN.

Compósito	Mg/AlN <sup>[36]</sup>	AE42/AlN <sup>[8]</sup>	Mg/AlN	AE42/AlN
%Vol. de AlN	48	48	60	60
Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )	2.30	2.43	2.59	2.64
Densidad regla de las mezclas ( $\text{g/cm}^3$ )	2.46	2.49	2.65	2.67
Porosidad (%)	2	1	2	1

Dentro de los materiales empleados tradicionalmente en el empaquetamiento electrónico, como la aleación Ni-Fe (Kovar) o la Cu-W, a pesar de tener propiedades térmicas compatibles con los substratos cerámicos su principal desventaja es la elevada densidad que poseen. En la Fig. 4.17 se muestran las densidades de varios materiales empleados en el empaquetamiento electrónico donde se incluyen también

los presentes compósitos para propósitos de comparación; así por ejemplo la densidad de la aleación Kovar es tres veces mayor que la de los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN, y la de la aleación Cu-W es hasta seis veces más grande que los mismos.

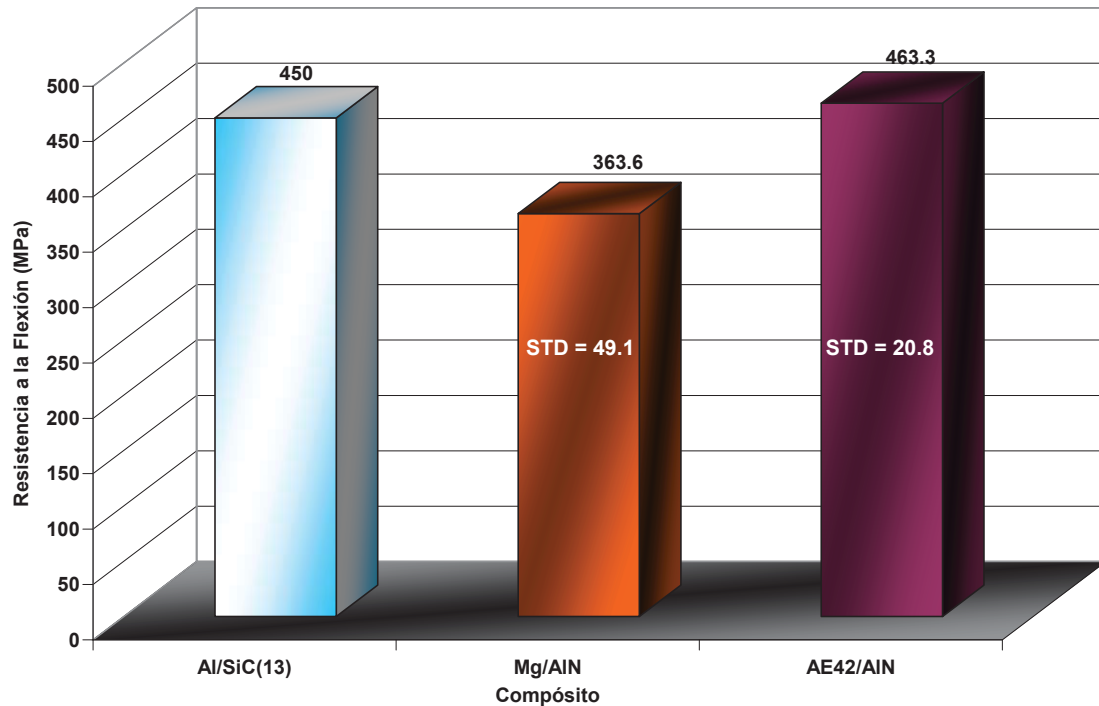


**Figura 4.17** Densidad de varios materiales empleados en empaquetamiento electrónico.

#### 4.2.2 Resistencia a la flexión

El hecho de aumentar el contenido cerámico en los compósitos de matriz metálica provoca una reducción en la ductilidad de las matrices respecto a su estado monolítico, por lo que el alto contenido de AlN (~60% vol.) inmerso en la matriz de magnesio tiende a fragilizar a los compósitos. Debido a ello no es recomendable ensayar los compósitos a la tensión, pues en materiales con elevado contenido de refuerzo el esfuerzo de cedencia, el esfuerzo máximo y el esfuerzo de ruptura, generalmente ocurren en un mismo punto. Se recomienda entonces llevar a cabo un ensayo de flexión (módulo de ruptura) en el cual el espécimen está sometido a cargas laterales que provocan esfuerzos de tensión y compresión en el material. La

resistencia a la flexión está restringida por defectos superficiales del material tales como límites de grano y porosidad; además en el caso de los compósitos depende también de la resistencia de la interfase entre el magnesio y el nitruro de aluminio, la cual se ve afectada por la naturaleza del producto de reacción que se produce entre ellos. El análisis termodinámico de la sección 4.15 y trabajos previos<sup>[8,36]</sup> indican la existencia de  $MgAl_2O_4$ , fase a la cual se puede atribuir un deterioro en propiedades.



**Figura 4.18** Resistencia a la flexión para los compósitos de AlN con matrices de magnesio.

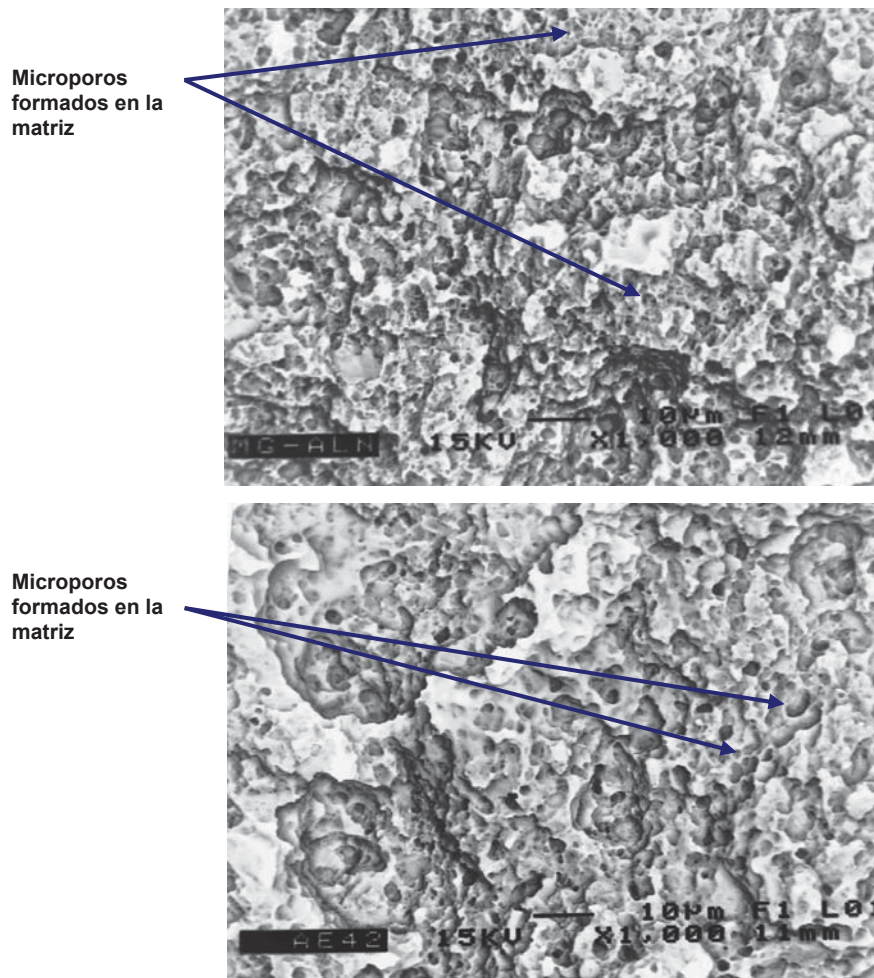
La grafica de la Fig. 4.18 muestra la resistencia a la flexión para los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN, donde se aprecia una mayor resistencia del compósito AE42/AlN. Este resultado se atribuye a las propiedades superiores de la aleación AE42 en su estado monolítico, puesto que la cantidad de refuerzo en ambos casos es la misma. Es de considerar el hecho de que la adición de aluminio y tierras raras reduce la actividad química del magnesio en la formación de productos de reacción. Aun cuando la fase  $MgAl_2O_4$  presente en la interfase puede promover la unión al formar fuertes enlaces tanto con cerámicos como con metales, su resistencia es pobre lo que actúa en detrimento de las propiedades.

Adicionalmente, la mayor cantidad de poros en el compuesto Mg/AlN puede contribuir a disminuir su resistencia.

Los resultados de flexión fueron comparados con la resistencia para un compuesto comercial Al/SiC con un contenido similar de relleno (55% vol.),<sup>[13]</sup> compuesto extensamente empleado en el área de empaquetamiento electrónico. De la Fig. 4.18 se observa que el compuesto AE42/AlN presenta una resistencia a la flexión ligeramente mayor que el Al/SiC no obstante que la matriz de aluminio utilizada posee mayor resistencia que las de magnesio. Tal mejoría se atribuye a una distribución más homogénea del relleno AlN en la matriz, además que los polvos de AlN son más pequeños comparados con las partículas de SiC con tamaño promedio de 15  $\mu\text{m}$  que presentan morfología irregular y mayor probabilidad de sitios que concentren la propagación de la fractura. A este respecto J. B. Fogagnolo y col.<sup>[40]</sup> reportan que entre más irregular es la morfología del refuerzo, mayor es el deterioro en propiedades como resistencia a la tensión y dureza, resultados que derivan de investigaciones realizadas con compósitos de aluminio reforzado con diferentes morfologías de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y AlN.

### 4.2.3 Fractografía

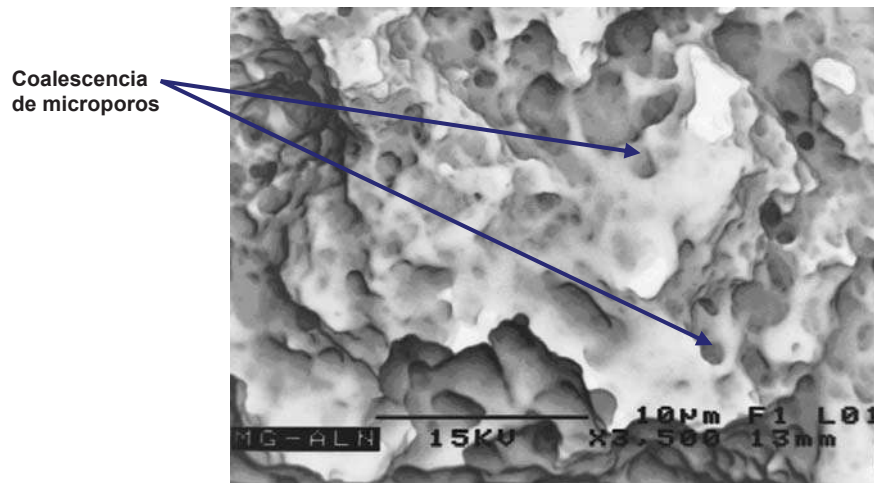
Los compósitos Mg/AlN exhiben superficies de fractura similares, como se aprecia en la Fig. 4.19. Se observa que en ambos compósitos ocurre una fractura parcialmente dúctil caracterizada por la coalescencia de microporos en la matriz, combinada con regiones de fractura frágil del cerámico caracterizada por una superficie plana (Fig. 4.20).



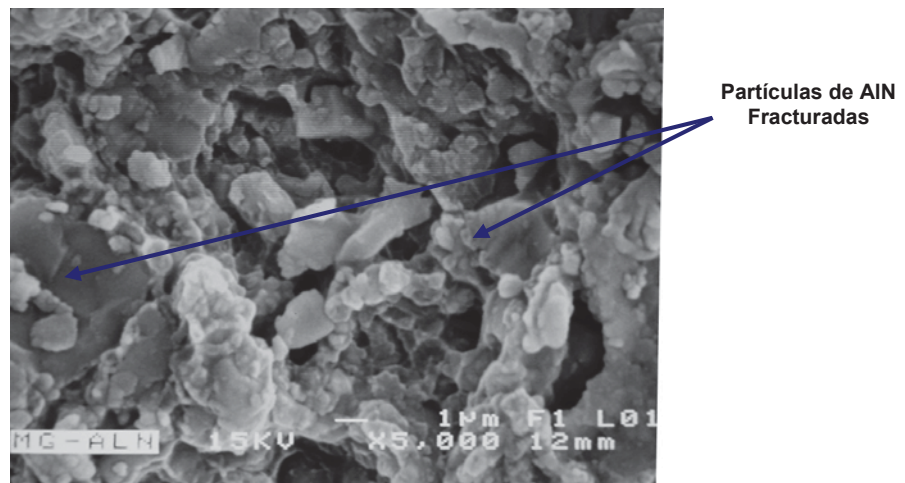
**Figura 4.19** Superficies de fractura observadas por MEB de los compósitos a) Mg/AlN y b) AE42/AlN

La Fig. 4.20 muestra la superficie de fractura de los compósitos Mg/AlN a mayor magnificación en una zona del compósito que fue sometida a tensión durante la flexión (por debajo del eje neutro); se aprecia cierta deformación plástica de la matriz de magnesio. Sin embargo, la Fig. 4.21 muestra una gran cantidad de caras de cerámico expuestas en una zona del compósito sometida a esfuerzos de compresión; éstas pueden ser producto de fractura en la interfase metal-cerámico. La posibilidad de que la fase espinela esté presente e induzca la desunión de la matriz y el relleno durante la prueba de flexión es latente. McLeod y col.<sup>[41]</sup> reportan el efecto físico-mecánico de la fase espinela en el detrimento de las propiedades mecánicas de compósitos Al-Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fase a la que atribuyen desprendimiento de partículas que originan huecos bajo esfuerzos térmicos y mecánicos que conducen a la falla global de los compósitos. En las muestras también se observan partículas

fracturadas, especialmente aquellas de mayor tamaño. Este tipo de fractura es muy común en compósitos a medida que se incrementa el tamaño de las partículas cerámicas<sup>[52]</sup> debido a que concentran un mayor número de defectos iniciadores de falla; por tanto son más propensas a sufrir fractura. En conclusión, el modo de fractura de los compósitos es parcialmente dúctil y parcialmente frágil.



**Figura. 4.20** Superficie de fractura observada por MEB del compuesto Mg/AlN.

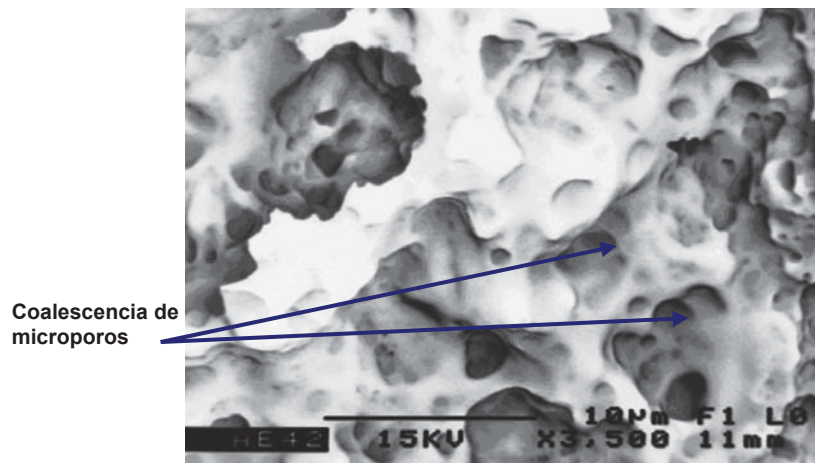


**Figura 4.21** Superficie fracturada observada por MEB del compuesto Mg/AlN.

La morfología de la fractura del compuesto AE42/AlN resultó similar a la del compuesto Mg/AlN; es decir presentó localmente cierta ductilidad caracterizada por la



deformación plástica de la matriz y presencia de microporos, pero también desprendimiento interfacial de las partículas de nitruro de aluminio (Fig. 4.22). Se puede afirmar que ocurre un mecanismo de falla similar al del compuesto Mg/AlN, solo diferenciado por la naturaleza de la matriz que al contener los elementos de aleación, aluminio y tierras raras (RE), permiten la formación de precipitados que obstruyen en cierto grado el deslizamiento de los planos principales.



**Figura 4.22** Superficie de fractura observada por MEB del compuesto AE42/AlN.

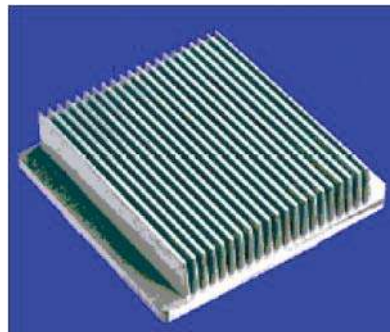
#### 4.2.4 Módulo elástico

El módulo elástico de los compósitos fue medido a través de una prueba no destructiva que se basa en la generación de impulsos transversales y longitudinales en la muestra. Los resultados se resumen en la Tabla 4.3, donde se observa que para ambos compósitos el módulo elástico incrementó cerca de 200% con respecto a sus matrices metálicas. En general, la adición de cerámicos en metales incrementa el módulo elástico de los compósitos resultantes, propiedad que se ve favorecida con el contenido volumétrico de refuerzo. El origen de tal beneficio se debe a la fuerza del enlace atómico en materiales cerámicos que puede ser del tipo iónico o covalente (covalente para el AlN), enlace que proporciona mayor rigidez a la estructura en comparación con el enlace metálico.

**Tabla 4.3** Módulo elástico de las matrices empleadas y de los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN determinados experimentalmente.

Componente	Módulo Elástico (GPa)
Mg	42
AE42	46
AlN	345
<b>Mg/AlN</b>	<b>120 (STD = 2.5)</b>
<b>AE42/AlN</b>	<b>126.2 (STD = 2.2)</b>

La relación rigidez/densidad en los presentes compósitos resulta ser cinco veces mayor que la del cobre y tres veces mayor a la aleación Cu-W<sup>[13]</sup>; esta característica es estructuralmente deseable para partes grandes con secciones transversales delgadas. Lo anterior permite desarrollar diseños en disipadores térmicos que incorporan mayor cantidad de aletas para maximizar el área superficial de enfriamiento. La Fig. 4.3 muestra una tapa comercial de Al/SiC con aletas de enfriamiento integradas.

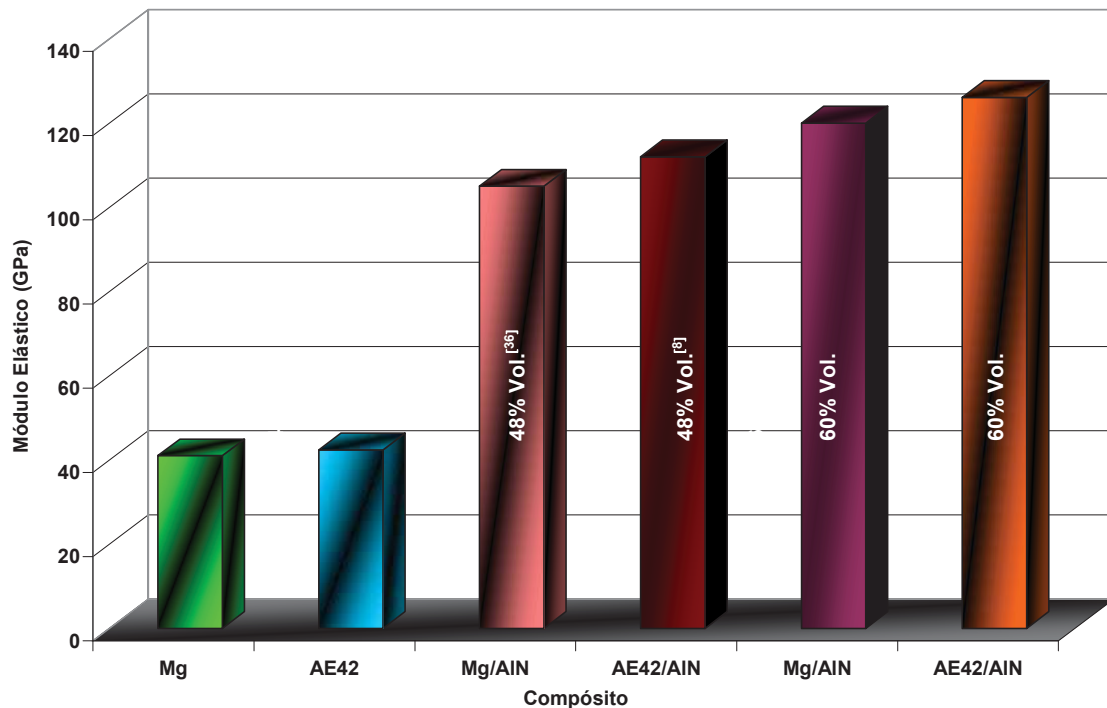


**Figura 4.23** Tapa de Al/SiC con aletas disipadoras de calor integradas.<sup>[13]</sup>

La variación del módulo elástico de los compósitos en función del contenido de AlN se puede correlacionar con los resultados obtenidos por J. B. González y Y. Arroyo<sup>[8,36]</sup> en los sistemas Mg/AlN y AE42/AlN con un porcentaje de 48% en volumen de refuerzo, quienes reportan un valor de módulo elástico menor al de los presentes compósitos. Tal diferencia se puede observar en los histogramas de la Fig. 4.24. De manera general, el módulo elástico incrementó aproximadamente en un 15% por la mayor adición de partículas cerámicas en ambos compósitos. El módulo



elástico también es función de la matriz empleada, así materiales compósitos del tipo Al/AlN fabricados por infiltración a presión<sup>[10,11]</sup> con un contenido en cerámico de ~57% en volumen presentan un módulo elástico ligeramente superior a los compósitos aquí fabricados (150 GPa), ésto debido a que las matrices de aluminio empleadas en su estado monolítico poseen un módulo elástico superior al magnesio.



**Figura 4.24** Módulo elástico para las matrices monolíticas y para los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN reportados en la literatura<sup>[8,36]</sup> y los fabricados en este trabajo.

Varios son los modelos matemáticos reportados en la literatura para predecir propiedades mecánicas. Para el caso de los materiales compósitos de matriz metálica reforzados discontinuamente con partículas, el modelo de Halpin-Tsai<sup>[31]</sup> reproduce con buen acierto los resultados obtenidos experimentalmente en la medición del módulo elástico, ésto debido a que el modelo considera un factor geométrico de las partículas sobre esta propiedad. La Tabla 4.4 muestra valores del módulo elástico calculados por la regla de las mezclas y por el modelo de Halpin-Tsai, así como los valores obtenidos experimentalmente en los presentes compósitos. Se observa que la diferencia entre el valor predicho por el modelo de Halpin-Tsai y el valor experimental es de aproximadamente 9.3%, la cual es muy

pequeña comparada con el 83% que se obtuvo respecto al modelo de la regla de las mezclas. La discrepancia con el valor calculado por el modelo de Halpin-Tsai se debe a factores microestructurales tales como el efecto de la zona interfacial que modifica la forma en que la carga mecánica se transfiere eficientemente a la matriz. Es posible que intervengan también esfuerzos residuales del material causados por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica del AlN y el magnesio. H. Hu<sup>[42]</sup> en su investigación sobre compósitos con matrices base magnesio reporta que la diferencia que existe entre los valores teóricos y los experimentales se debe principalmente a la gran reactividad del magnesio con la mayoría de los materiales utilizados como relleno que degrada las propiedades físicas y mecánicas de la matriz.

**Tabla 4.4** Módulo elástico de los compósitos calculado por medio de modelos teóricos.

Compósito	Regla de las Mezclas (GPa)	Halpin-Tsai (GPa)	Experimental (GPa)
Mg/AlN	220.0	137.5	120.0
AE42/AlN	222.3	139.2	126.2

#### 4.2.5 Dureza

La dureza de los compósitos se midió mediante un ensayo de dureza Rockwell C. La Tabla 4.5 muestra los valores promedio de dureza de los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN. Se probaron cuatro muestras de cada compósito a los que se les hicieron seis mediciones; no se observó una diferencia significativa en la desviación estándar, lo cual comprueba la distribución homogénea de la fase de relleno y la reproducibilidad en la fabricación de los compósitos.

**Tabla 4.5** Dureza Rockwell C de los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN.

Compósito	Dureza Rockwell B	Dureza Rockwell C
Mg/AlN, 48% AlN <sup>[36]</sup>	78.7	
AE42/AlN, 48% AlN <sup>[8]</sup>	93.6	
<b>Mg/AlN, 60% AlN</b>	<b>96</b>	<b>38 (STD = 1)</b>
<b>AE42/AlN, 60% AlN</b>	<b>[104]</b>	<b>44 (STD = 2)</b>

\* El valor entre [] es mayor que el rango normal y está solo para información.

El introducir una fase dura como el AlN incrementa la resistencia a la penetración de la superficie metálica. Este efecto se corrobora al comparar los valores de dureza de compósitos con diferente contenido de refuerzo (Tabla 4.5). El compósito AE42/AlN con 60% de refuerzo presentó una dureza superior a 100 HRB, por lo que quedó fuera del rango de dureza para esta escala. Por tal motivo fue necesario utilizar la escala Rockwell C para materiales de mayor dureza. Para ambos contenidos de refuerzo, la dureza en el sistema AE42/AlN es superior a la dureza obtenida para los compósitos Mg/AlN; esto se debe a la contribución que tiene sobre la dureza el 4% de aluminio presente como elemento aleante en la aleación AE42, el cual al entrar en solución sólida con el magnesio induce cierto grado de endurecimiento.

Ciertas aplicaciones requieren materiales expuestos a esfuerzos abrasivos, por tanto para lograr incrementar la dureza en materiales compósitos se recomienda utilizar matrices a las cuales se pueda aplicar un tratamiento de solubilización envejecido para precipitar segundas fases homogéneamente dispersas que interactúen con el movimiento de las dislocaciones, incrementando así la dureza de la matriz y por consiguiente del compósito. En el caso del compósito Mg/AlN no es posible llevar a cabo un tratamiento térmico por precipitación; sin embargo en el compósito AE42/AlN sería factible precipitar una fase termodinámicamente estable con alto contenido de aluminio como la  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, pero la formación de las fases intermetálicas Al<sub>11</sub>RE<sub>3</sub> reducen la precipitación efectiva de la misma. Con el único objetivo de incrementar dureza sería conveniente la aplicación de otra matriz base magnesio como la AZ91 en donde el silicio entra en solución sólida con el magnesio y no interfiere en el tratamiento de solubilización y envejecimiento artificial.<sup>[43]</sup>

### 4.3 PROPIEDADES TÉRMICAS Y ELÉCTRICAS DE LOS COMPÓSITOS

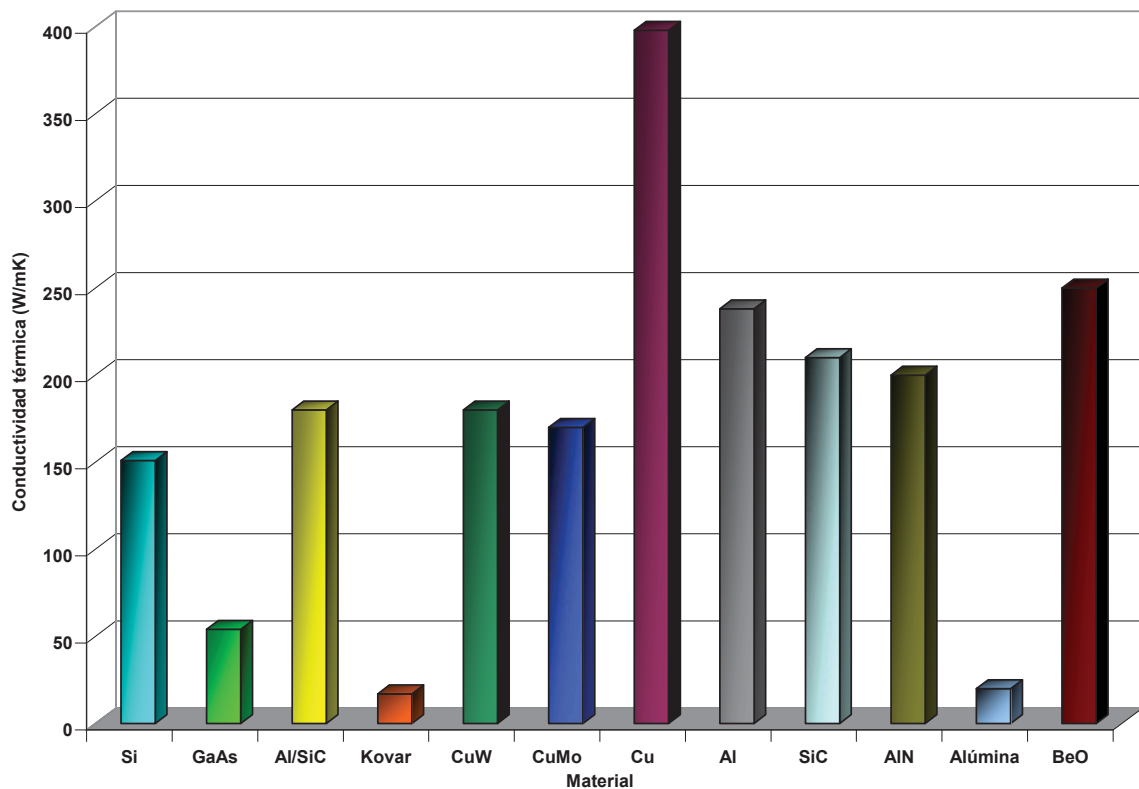
Las propiedades térmicas de los compósitos, tales como conductividad térmica y coeficiente de expansión térmica, son factores principales en la selección de un material para aplicaciones en el empaquetamiento electrónico o como disipadores de calor. En la presente sección se reportan los resultados de capacidad calorífica y expansión térmica y se comparan con materiales aplicados en el campo del empaquetamiento electrónico. Además, se determinó la resistividad eléctrica de los compósitos, la cual es una propiedad importante para brindar protección electromagnética en dispositivos electrónicos.

#### 4.3.1 Calor específico

La conductividad térmica y calor específico de los compósitos dependen de la morfología y tipo de refuerzo, la naturaleza de la matriz y el grado de homogeneidad en la distribución del refuerzo. Si bien todas las propiedades térmicas son interdependientes, la conductividad térmica y el calor específico de los compósitos presentan una interdependencia mayor y son influenciadas por su estructura como lo reporta L. M. Manocha y col.<sup>[50]</sup> para compósitos carbón/carbón. En dichos compósitos el comportamiento entre la conductividad térmica ( $k$ ) y el calor específico ( $C_p$ ) es directamente proporcional, lo que quiere decir que a medida que incrementa el calor específico, la conductividad térmica también aumenta. Sin embargo la bibliografía marca que para el compósito comercial Al/SiC con diferentes contenidos de fase cerámica, el calor específico disminuye con el contenido de SiC, mientras que la conductividad térmica presenta un ligero incremento;<sup>[15]</sup> es decir la conducta es opuesta al compósito C/C señalado.

A causa de limitaciones técnicas, en el presente trabajo no fue posible determinar la conductividad térmica de los compósitos producidos, pero si se obtuvo el  $C_p$  de los mismos. Sin embargo se aplicó el modelo de Rayleigh<sup>[33]</sup> para predecir la

conductividad térmica de los compósitos, modelo propuesto para compósitos con partículas distribuidas homogéneamente en su matriz y con las restricciones que se describen en la sección 2.7.4. Se obtuvieron valores de 158.7 W/mK y 132 W/mK para los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN, respectivamente. Considerando las limitaciones del modelo señalado, la conductividad sería ligeramente menor que los compósitos comerciales Al/SiC. Sin embargo, los valores de conductividad calculados se encuentran en el rango de los materiales empleados en el área de empaquetamiento electrónico mostrados en la Fig. 4.25.



**Figura 4.25** Conductividad térmica de materiales de empaquetamiento electrónico.<sup>[13]</sup>

Es de esperarse que en los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN la relación entre conductividad térmica y calor específico se comporte como una combinación de la contribución de la matriz metálica mediante un fenómeno de migración electrónica (Ec. 4.6) y la contribución del movimiento vibracional generado en la red de las partículas cerámicas por efecto térmico (Ec. 4.7).<sup>[44]</sup>

$$k = \frac{1}{3} C_p v l \quad (4.6)$$

$$k = \frac{1}{3} C_p^l v l \quad (4.7)$$

Donde:

$C_p, C_p^l$ : es el calor específico de los electrones y fonones de la red

$v$ : es la velocidad de fonones o electrones

$l$ : es la trayectoria libre media de fonones o electrones

Como se presenta en las ecuaciones anteriores existe una relación directa entre ambos términos, es decir a medida que aumenta el calor específico de los compósitos, mayor será la conductividad térmica. La Tabla 4.6 muestra el calor específico para los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN además de otros materiales, entre los que destacan los compósitos comerciales Al/SiC<sup>[15]</sup> con un contenido cerámico similar al aquí reportado. El compósito Mg/AlN presenta un calor específico mayor respecto al compósito AE42/AlN como resultado del efecto que tienen los elementos de aleación al disminuir la trayectoria libre de los electrones, provocando una mayor dispersión debido al incremento de las colisiones entre ellos. El bajo valor en desviación estándar indica buena reproducibilidad en propiedades, lo que representa homogeneidad estructural de los compósitos. Los compósitos fabricados presentan un calor específico ligeramente menor respecto de los compósitos Al/SiC, lo que indicaría que estos últimos tienen una mayor conductividad térmica, conclusión que concuerda con los valores predichos para los compósitos de magnesio y el valor experimental del compósito Al/SiC. Una ventaja de los presentes compósitos es la poca cantidad de reacción interfacial que se presenta entre la matriz y el cerámico. En contraparte, es bien conocida la alta reactividad que existe entre el aluminio y el SiC para formar gran cantidad de producto interfacial a

expensas del consumo de las partículas, lo cual actúa en detrimento de las propiedades térmicas.<sup>[45-48]</sup>

**Tabla 4.6** Calor específico de los compósitos y de varios materiales metálicos.

Material	Calor específico (J/Kg°C)
Magnesio	1020
Aluminio	900
Al/SiC	780
<b>Mg/AlN</b>	<b>558.8 (STD = 28.5)</b>
<b>AE42/AlN</b>	<b>480.3(STD = 44)</b>
Latón	390
Cobre	390
Plata	230

El calor específico es un indicativo de la cantidad de calor que absorben los materiales para incrementar su temperatura, lo que quiere decir que aun cuando los materiales con bajo  $C_p$  absorben menor cantidad de calor para aumentar su temperatura en un grado, estos lo hacen en tiempos más cortos y de igual manera lo disipan. Como se observa, el valor del  $C_p$  para los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN (Tabla 4.6) está por encima de materiales altamente conductores como el cobre y la plata, sin embargo, es menor al de materiales como el aluminio y magnesio empleados comercialmente en disipación térmica y menor también que el compósito Al/SiC utilizado en empaquetamiento electrónico, por lo que debido a sus propiedades en conjunto pueden ser considerados como candidatos a ser empleados como disipadores térmicos.

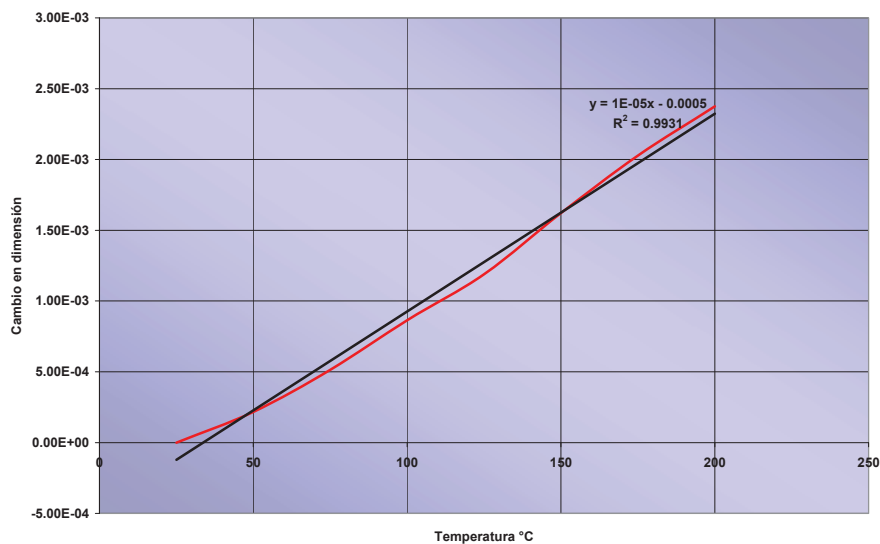
### 4.3.2 Coeficiente de expansión térmica

Los datos obtenidos del dilatómetro en porcentaje en cambio dimensional contra el incremento en temperatura fueron transformados a longitud de expansión, para a través de un ajuste lineal, obtener el valor de la pendiente  $dl/dT$  (Fig. 4.26).

Aplicando la ecuación 4.8 se obtiene directamente el coeficiente de expansión térmica.

$$\frac{dl}{dT} = \alpha l \quad (4.8)$$

Un aspecto importante a considerar en el diseño térmico de empaquetamiento electrónico es la disparidad en coeficientes de expansión térmica que existe entre el material de empaquetamiento empleado en la fabricación de las tapas o cubiertas, y el material empleado como substrato en el tablero del circuito. Tal diferencia en coeficientes de expansión térmica afecta el cambio dimensional libre de los componentes del circuito, provocando cambios disímiles en el arreglo que se reflejan en la aparición de esfuerzos térmicos.



**Figura 4.26** Gráfica temperatura vs. cambio en dimensión durante la medición del CTE para el compuesto Mg/AlN.

En la Tabla 4.7 se muestran los coeficientes de expansión térmica de los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN para un rango de temperatura de 30-150 °C, temperatura que se ajusta a las condiciones a que son sometidos estos materiales. Se puede observar que el CTE se redujo aproximadamente en 130% con respecto a las aleaciones utilizadas como material de la matriz. Esto hace de los presentes



compuestos un tipo de material sumamente atractivo para aplicaciones dentro del empaquetamiento electrónico, ya que muestra buena estabilidad a temperaturas altas reduciendo así los esfuerzos provocados por la diferencia de temperaturas. La reducción en el CTE es de esperarse debido a la combinación de propiedades de los materiales precursores; el AlN que es un material refractario presenta un CTE 5 veces menor que el de las aleaciones de magnesio.

La Tabla 4.7 muestra también los valores para los compósitos Al/SiC fabricados por la empresa AISiC<sup>[15]</sup>, cuyo campo de aplicación principal es el control térmico en la industria del empaquetamiento electrónico. Estos materiales son fabricados por una técnica de infiltración asistida por presión con el objetivo de obtener piezas semiterminadas, además de introducir diferentes contenidos de SiC para tener varias opciones de diseño, es decir, tener una combinación apropiada con los coeficientes de expansión térmica de los substratos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN) y así disminuir la generación de esfuerzos térmicos antes citados. Como se puede observar en la Tabla 4.7, los materiales AISiC-10 y AISiC-9 poseen CTEs menores a los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN. Sin embargo, el compósito AE42/AlN tiene un CTE similar al compósito AISiC-12, que es un material empleado en el empaquetamiento electrónico de substratos con CTE de 11-15  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  como el FR4,<sup>[15]</sup> el cual consiste de una base de fibras de vidrio impregnada con una resina epóxica resistente al fuego, lo cual quiere decir que los materiales aquí reportados pueden ser materiales que ensamblen con este tipo de substratos.

**Tabla 4.7** Coeficiente de expansión térmica de los compósitos fabricados y de algunos compósitos comerciales utilizados en empaquetamiento electrónico.

Material	% Vol. de relleno	Coeficiente de dilatación ( $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ) (30-150°C)	Modelo de Turner ( $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ )
Magnesio(20°C)		24.80	
AE42(20°C)		23.9	
AlN		4.4	
<b>Mg/AlN</b>	60	15.53	13.1
<b>AE42/AlN</b>	60	12.20	12.27
AISiC- 12	37	11.20	
AISiC- 10	55	10.16	
AISiC- 9	63	8.37	

Además del sistema Al/SiC empleado comercialmente, en la literatura se han reportado otros compósitos en desarrollo como el Al/AlN<sup>[10,11]</sup> con un contenido de refuerzo aproximado de 55% en volumen. Para dicho sistema, el coeficiente de expansión térmica reportado es 11.75  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ , valor similar al que presenta el compósito AE42/AlN. Así un gran número de investigaciones se están realizando para combinar matrices con una alta conductividad térmica como la plata, el cobre y el aluminio, con rellenos como SiC, AlN y grafito con la finalidad de variar o ajustar el CTE en el compósito final.<sup>[1, 34, 45-48]</sup>

Se observa de la Tabla 4.7 que el valor experimental del CTE para el compósito AE42/AlN concuerda en gran medida con el valor predicho por el modelo de Turner,<sup>[32]</sup> presentando una diferencia entre ambos valores de apenas el 1%; para el compósito Mg/AlN la diferencia del coeficiente de expansión térmica experimental con el predicho fue de 8%. Empleando el mismo modelo, R. Couterier y col.<sup>[10]</sup> encontraron una diferencia de 10% respecto al valor experimental del CTE de compósitos Al/AlN. Esto comprueba la importancia de la aplicación de modelos para el diseño de un material compósito.

### 4.3.3 Resistividad Eléctrica

La resistividad eléctrica fue determinada por una técnica denominada de cuatro puntos; se probaron cuatro especímenes con la finalidad de determinar la reproducibilidad de los experimentos, obteniendo valores muy bajos de desviación estándar como observa en la Tabla 4.8. Los compósitos empleados en el campo de empaquetamiento electrónico deben mantener una resistividad pequeña con el objeto de brindar protección electromagnética a los dispositivos de radio frecuencia y microondas, por ejemplo teléfonos celulares, microondas, y equipos de imágenes a base de resonancia magnética, los cuales entran en interferencia con computadoras, transformadores, cables y equipo electrónico. Existen dos formas de efectuar esta protección electromagnética. La primera es empleando materiales conductores como

los metales en donde el principal mecanismo de protección es la *reflexión* debido a los electrones libres; ésta es la función que cumple el magnesio dentro del material compuesto. El segundo mecanismo es la *absorción* de la radiación, para lo que el material de escudo debe mostrar dipolos eléctricos o magnéticos que interactúen con los campos electromagnéticos de la radiación.<sup>[1]</sup>

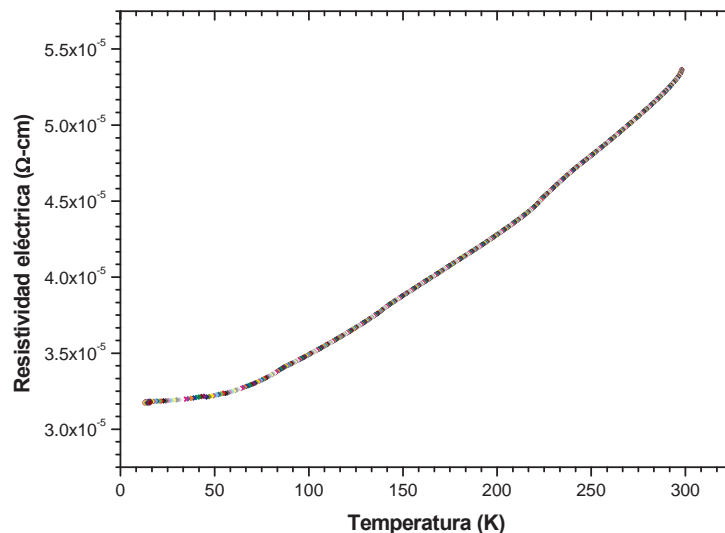
La Tabla 4.8 compara la resistividad eléctrica de los compósitos fabricados con los valores para la aleación AE42 y el compuesto AE42/AlN con 48% de refuerzo reportados anteriormente. Como se puede observar, el compuesto con 48% volumen de AlN<sup>[8]</sup> presenta una resistividad menor al compuesto AE42/AlN con ~60% de AlN, y a su vez ambos son mayores que la aleación AE42 en su estado monolítico. Esto significa que al introducir mayor cantidad de cerámico, y por tanto disminuir el componente magnesio que posee los portadores de carga (electrones), la resistividad del compuesto aumenta. La naturaleza iónico-covalente del AlN lo hace un material poco conductor a pesar de poseer cierta cantidad de iones pero de menor movilidad que los electrones en los metales. Sin embargo, la cantidad de cerámico no es el único factor que afecta la resistividad eléctrica; está reportado que formas irregulares de partícula con bajo coeficiente de esfericidad incrementan la resistividad de los compósitos.<sup>[34]</sup> De igual forma a menor tamaño de partícula, mayor es la resistividad eléctrica de los compósitos.<sup>[34]</sup>

De la tabla también se observa que el compuesto Mg/AlN tiene menor resistividad; esto se debe al efecto que tienen los elementos de aleación en la resistividad eléctrica de la matriz metálica AE42, puesto que su introducción crea imperfecciones en la red de magnesio y tales defectos reticulares dispersan los electrones portadores de carga reduciendo su movilidad y por tanto su conductividad eléctrica, dicho de otra manera, incrementa la resistividad eléctrica.

**Tabla 4.8** Resistividad eléctrica de los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN.

Componente	Resistividad eléctrica ( $\Omega\text{-cm}$ )
AE42 <sup>[8]</sup>	$1.64 \times 10^{-5}$
AE42/AlN <sup>[8]</sup>	$4.86 \times 10^{-5}$
<b>Mg/AlN</b>	<b><math>2.17 \times 10^{-5}</math> (STD= 0.18)</b>
<b>AE42/AlN</b>	<b><math>5.22 \times 10^{-5}</math> (STD= 0.36)</b>

La resistividad eléctrica del compósito AE42/AlN se midió en función de la temperatura (Fig. 4.27). Como se observa, a menor temperatura disminuye la resistividad, lo cual se debe a que la red cristalina del material se encuentra en un estado de vibración menor que permite una mayor trayectoria libre y movilidad de los electrones induciendo bajos valores de resistividad.

**Figura 4.27** Comportamiento de la resistividad del compósito AE42/AlN en función de la temperatura.

Se han desarrollado modelos para predecir la resistividad eléctrica en materiales compósitos. La Tabla 4.9 compara los valores para la resistividad eléctrica de los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN calculados por el modelo de Shou-Yi Chang<sup>[34]</sup> -el cual considera ausencia de defectos en los compósitos (reacción interfacial, densidad de dislocaciones, etc.)- y los valores experimentalmente obtenidos. Se

puede observar que existe una ligera diferencia entre ambos valores, lo cual se atribuye a que existe una deformación alrededor de las partículas de refuerzo debido a la densidad de dislocaciones creadas durante el enfriamiento del compuesto como consecuencia de la diferencia en el coeficiente de expansión térmico entre el relleno y la matriz.

**Tabla 4.9** Resistividad de los compósitos obtenidos mediante el modelo propuesto por Shou Yi Chang.

Compósito	Shou-Yi ( $\Omega$ -cm)	Experimental ( $\Omega$ -cm)
Mg/AlN	$5.3 \times 10^{-5}$	$2.17 \times 10^{-5}$
AE42/AlN	$5.8 \times 10^{-5}$	$5.216 \times 10^{-5}$

## CAPITULO V

### CONCLUSIONES

- ✓ Se logró la fabricación de compósitos funcionales base magnesio con un alto contenido de AlN (~60% vol.) y baja densidad, mediante una técnica de infiltración capilar de la matriz líquida en preformados porosos de AlN.
- ✓ Los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN mostraron una distribución homogénea del AlN en las matrices de magnesio, lo que generalmente brinda propiedades isotrópicas a los materiales. La técnica de difracción de rayos-X no detectó posibles productos de reacción interfacial lo que se atribuye a la poca cantidad de los mismos. No obstante el análisis termodinámico y los antecedentes bibliográficos presentan la posibilidad de la formación de la fase espinela  $MgAl_2O_4$ .
- ✓ Las propiedades mecánicas como la resistencia a la flexión y el módulo elástico del compósito AE42/AlN (MOR=463 MPa, E=126 GPa) fueron superiores al compósito Mg/AlN (MOR=363 MPa, E=120 GPa). Esto se atribuye principalmente a las propiedades de las aleaciones en su estado monolítico, además de que los elementos de aleación en el compósito AE42/AlN reducen la actividad interfacial permitiendo una interfase más fuerte.
- ✓ No fue posible determinar la conductividad térmica de los compósitos; sin embargo estos presentaron un calor específico experimental ligeramente menor al de los compósitos comerciales Al/SiC. Debido a la relación entre la conductividad térmica y el calor específico, se espera una conductividad ligeramente menor a dichos materiales. El coeficiente de expansión térmico exhibido por los materiales se ajusta al de los sustratos usados en el

empaquetamiento como el FR4 (resina epóxica y fibras de vidrio). Por lo anterior se propone a estos compósitos como candidatos en aplicaciones de control térmico en el empaquetamiento electrónico.

- ☞ La baja resistividad de los compósitos fabricados ( $2.17 \times 10^{-5}$ - $5.22 \times 10^{-5} \Omega\text{-cm}$ ) pudiese brindar protección de las radiaciones electromagnéticas mediante la reflexión de las mismas por los portadores de carga en el material, lo cual es ideal para dispositivos de radio frecuencia como teléfonos celulares y microondas. Su densidad es seis veces menor que la de los materiales CuMo y CuW empleados en el empaquetamiento electrónico, y aparentemente mejores conductores que la aleación Kovar (Ni-Fe). Su combinación de baja densidad y medio a bajo coeficiente de expansión térmico los hace potencialmente aplicables para uso en empaquetamiento electrónico.

## RECOMENDACIONES

- ✓ Medir la conductividad térmica de los compósitos Mg/AlN y AE42/AlN, puesto que se trata de una propiedad fundamental para los materiales empleados en el empaquetamiento electrónico y control térmico.
- ✓ Incrementar aproximadamente en 10% el volumen de contenido de AlN que por cuestiones técnicas no fue posible realizar en el presente trabajo. Esto con la finalidad de disminuir el CTE de los compósitos, lo que aumentaría aun más su potencial como material de empaquetamiento.
- ✓ Estudiar el efecto de la interfase sobre las propiedades térmicas y mecánicas de los compósitos mediante microscopía electrónica de transmisión.
- ✓ Llevar a cabo la fabricación de materiales particulados Cu/SiC o Cu/AlN ya sea mediante una técnica en estado líquido o mediante metalurgia de polvos, con la finalidad de continuar una línea de investigación en la síntesis de materiales funcionales atractivos para aplicaciones de disipación térmica y empaquetamiento electrónico.



## BIBLIOGRAFIA

- [1] D. D. L. Chung. Applied Materials Science Applications of Engineering Materials in Structural, Electronics, Thermal, and Other Industries. CRC. 2001.
- [2] A. Albiter, C.A. León, R. A. L. Drew, E. Bedolla. "Microstructure and Heat-Treatment response of Al-2024/TiC composites". *Materials Science and Engineering A289* (2000) p.p.109-115.
- [3] A. Luo, "Processing, Microstructure, and Mechanical Behavior of Cast Magnesium Metal Matrix Composites". *Metallurgical and Materials Transactions A*. Vol. 26A (1995), p.p. 2445-2455.
- [4] B. W. Chua, L. Lu, M. O. Lai. "Influence of SiC particles on properties of Mg based composite". *Composite Structures* Vol. 47(1999), p.p. 595-601.
- [5] Jer-Horng Hsieh, Chuen-Guang Chao. "Effect of magnesium on mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Al-Zn-Mg-Cu metal matrix composites formed by squeeze casting. *Materials Science and Engineering* Vol. A214 (1996), p.p. 133-138.
- [6] Xin Zhang, R. A. L. Drew, "Processing and Microstructural Development of Squeeze Cast Magnesium Alloy AJ52/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>f Composites", McGill University.
- [7] Ed. Blackwell, G.R. The Electronic Packaging Handbook. CRC Press LLC. 2000
- [8] J. B. González C. "Compósitos Mg/AlN<sub>p</sub> por Infiltración de Aleaciones AE42, AM60B y AJ52" Tesis de Maestría. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH. 2004.
- [9] Alexander Evans, Andreas Mortensen. Metal Matrix Composites in Industry an Introduction and a Survey. Assess Publications. 2003
- [10] R. Couturier, D. Ducret, P. Merle, J. P. Disson and P. Jourbert. "Elaboration and Characterization of a Metal Matrix Composite: Al/AlN". *Journal of the European Ceramic Society*. Vol. 17 (1997), p.p. 1861-1866.
- [11] M. Chedru, J. Vicens, J. L. Chermant. "Aluminum–aluminum nitride composites fabricated by melt infiltration under pressure". *Journal of Microscopy*. Vol. 196 (1999), p.p. 103-112.

- [12] M. Chedru, J. Vicens, J. L. Chermant, B. L. Mordike. "Transmission electron microscopy studies of squeeze cast Al-AlN composites". Journal of Microscopy. Vol. 201 (201), p.p. 103-112.
- [13] M. Ochionero, R. W. Adams, K. Fenecci. Forth Annual Portable by Design Conference, Chartley, 1997, pp 398-403.
- [14] Y. Cui. "High Volume Fraction SiC/Al Prepared by Pressureless Melt Infiltration". Key Engineering Materials. Vol. 249 (2003), p.p. 45-48.
- [15] <http://www.alsic.com/page3.html>
- [16] T. W. Clyne. "Thermal and Electrical Conduction in MMCs". University of Cambridge, UK. 2001. p.p. 10-21.
- [17] T. W. Clyne and F.R.Jones. "Composites: Interfaces". University of Cambridge, UK. 2001. p.p. 1-13.
- [18] Rehman F. U, Fox S, Flower H. M. "Mechanical Behavior of Composites based Magnesium" Journal Material Science, Vol. 29(1994), p.p. 1636.
- [19] Hack J. E., Page R.A., Leverant G. R., Metallurgical Transactions, Vol. 15A(1984), p.p. 1389.
- [20] Feng Wu, Jing Zhu, K. Ibe, T. Oikawa. "Analysis of the Interface in Graphite/Magnesium Composites at the Nanometer Scale". Composites Science and Technology. Vol. 58 (1998), p.p. 77-82.
- [21] Hiromitsu Kaneda, Takao Choh. "Fabrication of particulate reinforced magnesium composites by applying a spontaneous infiltration phenomenon". Journal of Materials Science Vol. 32(1997), p.p. 47-56.
- [22] Lee D. M., Suh B. K., Kim B. G., Lee J. S., Lee C. H., Materials Science Technology, Vol. 13(1997), p.p. 590.
- [23] K. K. Chawla. Ceramic Matrix Composites. Chapman & Hall. 1993.
- [24] Rayleigh. Lord. "On the arranged of obstacles in rectangular order upon the properties of a medium". Phil. Mug. Vol. 34(1892), p.p. 481-507.
- [25] F. L. Matthews and R. D. Rawlings. Composite Materials: Engineering and Science. CRC. 2000.
- [26] Metals Handbook Vol 1, Properties and Selection of Materials, 9th Edition, 1984.

- [27] Ketil Pettersen, Per Bakke, Darryl Albright. "Magnesium Die Casting Alloy Design". JOM. Vol. 55 (2003), p.p. 46-51.
- [28] [http://www.Hydro - Corvette Z06 features new magnesium alloy.htm](http://www.Hydro-Corvette.com)
- [29] Y. Baik and R. A. L. Drew. Aluminum Nitride: Processing and Applications. Key Engineering and Materials Vols. 122-124 (1996), p.p. 553-570.
- [30] Anthony Kelly. Concise Encyclopedia of Composite Materials. Pergamon. 1994.
- [31] J. C. Halpin-Tsai, "Primer on Composite Materials Analysis". Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster Pennsylvania, USA. 1992, p.p.161-171.
- [32] Turner, P. S., "Thermal expansion stresses in reinforced plastics". J. Res. NBS, 1946, p.p. 37, 239.
- [33] Rayleigh. Lord. "On the arranged obstacles in rectangular order upon the properties of a medium". Phil. Mug. Vol. 34 (1892), p.p. 481-507.
- [34] Shou-Yi Chang, Chi-Fang Chen, Su-Jien Lin, Theo Z. Kattamis, "Electrical resistivity of metal matrix composites", Acta Materialia Vol. 51 (2003), p.p. 6191-6302.
- [35] M. Ö. Pekgüleyüz, "High Temperature Magnesium Alloy Development", Noranda Inc. Technology Centre, Pointe-Claire, Quebec, Canada H9R 1G5. 2000.
- [36] Y. Arroyo R. "Fabricación y Cinética de infiltración de Materiales Compuestos Mg/AlN" Tesis de Maestría. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH, 2003.
- [37] A. Banerji. "Role of Wettability in the Preparation of Metal-Matrix Composites". Metallwissenschatl-Tchnik, Vol. 38 (1984), p.p. 656-661.
- [38] R. Asthana and S. N. Tewari. "Interfacial and capillary phenomena in solidification processing of metal-matrix composites". Composites Manufacturing. Vol. 4 (1993) p.p. 3-25.
- [39] C. W. Bale, P. Chartrand and S. A. Degterov. "FactSage Thermochemical Software and Databases", École Polytechnique (Université de Montréal), CANADA. <http://www.crct.polymtl.ca>.

- [40] J.B. Fogagnolo, M.H. Robert, F.Velasco, J.M. Torralba. "Aluminium Matrix Composites Reinforced with Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN and ZrB<sub>2</sub>, Produced by Conventional Powder Metallurgy and Mechanical Alloying". KONA Vol. 22 (2004), p.p. 143-150.
- [41] McLeod, A. D. and Gabryel C. M. "Kinetics of the Growth of Spinel, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, on Alumina Particulate in Aluminum Alloys Containing Magnesium", Metall. Trans. Vol. 23A (1992), p.p. 1983-1990.
- [42] H. Hu. "Squeeze casting of magnesium alloys and their composites". Journal of Materials Science Vol. 33(1998), p.p. 1579-1589.
- [43] P.Merle, P.Prader. Thermal treatments of age-hardenable metal matrix composites. MMC-Assess Consortium. 2000
- [44] David Jiles. Introduction to the electronic properties of materials. Chapman & Hall. 1998.
- [45] Shy- Wen Lai, D. D. L. Chung. "Fabrication of Particulate Aluminum- Matrix Composites by Liquid Metal Infiltration". Journal of Materials Science. Vol. 29(1994) p.p. 3128-3150.
- [46] Yuyong Chen, D. D. L. Chung. "Silicon- Aluminum network composite fabricated by liquid metal infiltration". Journal of Materials science, Vol. 29 (1994), p.p. 6069-6075.
- [47] D. D. L. Chung. "Materials for Biological Safety through Electromagnetic Shielding", University at Buffalo, The State University of New York Buffalo, NY 14260-4400, USA.
- [48] D. D. L. Chung. "Materials for thermal conduction". Applied Thermal Engineering Vol.21 (2001), p.p. 1593-1605.
- [49] Roig FS, Schoutens JE."Theory of electrical resistivity of metal-matrix composites at cryogenic and higher temperatures". Journal of Material Science Vol. 21 (1986), p.p. 2409-2417.
- [50] L.M. Manocha, A. Warriar, S. Manocha and D. Sathiyamoorthy. "Development of High Conductivity Carbon-carbon Composite Materials for Advanced Nuclear reactors". Sardar Patel University. 2000.

- [51] Michael S. Shur. Material growth, characterization and device performance. Ink. Book series. 2000
- [52] S. Suresh, A. Mortensen, A. Needleman. Fundamentals of Metal Matrix Composites. Butterworth-Heinemann. 1993.
- [53] Kon Bae Lee, Uoun Su Kim and Hoon Kwon. "Fabrication of Al-3 Wt Pct Mg Matrix Composites Reinforced with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiC Particulates by the Pressureless Infiltration Technique". Metallurgical and Materials Transactions A Vol. 29A (1998), p.p. 3087-3095.