



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE
HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALURGICAS**



**ESTUDIO DEL EFECTO DEL ALEADO MECÁNICO SOBRE UN
COMPÓSITO Cu-Ag/AIN PARA APLICACIONES TÉRMICAS**

Tesis para optar al grado de:

Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

PRESENTA:

ING. MELISSA LIZBETH JIMENEZ GONZALEZ

ASESOR:

PhD. ENA ATENEA AGUILAR REYES

COASESOR:

PhD. CARLOS ALBERTO LEÓN PATIÑO

Morelia, Michoacán, México; Agosto, 2013.

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco eternamente a Dios nuestro señor por haberme acompañado y guiado durante mi maestría, por cuidar de mí y mi familia al estar lejos de casa, por cuidarnos siempre en nuestro camino de ida y regreso a nuestro lugar de origen y por cuidar que no nos faltara el pan de cada día a mí y a mis compañeros y amigos de Monclova que llegamos a Morelia con la finalidad de superarnos y de conseguir un sueño (Fatima y Omar) y por mostrarnos la luz cuando caíamos en la desesperación. También agradezco a Dios por mi familia y amigos.

Agradezco infinitamente a mis padres Luis Antonio Jiménez Navarro y Guadalupe González Gómez por su apoyo incondicional y por sus palabras de aliento cuando me encontraba desesperada. Por sacrificar 2 años de su vida viviendo lejos de mí. De igual forma agradezco a mis hermanos Irving y Ana Luisa por ser una gran motivación y apoyo siempre para seguir adelante.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo económico para llevar a cabo este proyecto.

Agradezco a mi asesora Dra. Ena Athenea Aguilar Reyes y a mi coasesor Dr. Carlos Alberto León Patiño por su apoyo para sacar adelante este proyecto.

Agradezco el apoyo de mis compañeros del IIM por su ayuda cuando la necesité, muy en especial para M.C. Mariano Braulio Sánchez y Dr. Gabriel Rodríguez Ortiz.

Agradezco a mi amiga Fatima Pamela Lara Castillo por todo su apoyo y comprensión y por estar siempre a mi lado cuando te necesito, porque no solo eres mi amiga sino como una hermana, te quiero.

Agradezco a mi amiga Marcela Vázquez Becerra por su amistad y por su apoyo en todo momento.

Agradezco a la Sra. Yolanda López Farfán, a su hija Lorena y a su yerno Don Pedro por su apoyo, sobretodo en la etapa final de la maestría cuando pasamos por difíciles momentos económicos, Dios se los tomará en cuenta.

Y finalmente un agradecimiento muy especial, bien merecido, para mi esposo Omar Adan Guerrero Avila por todo su apoyo, comprensión, paciencia y amor en todo momento, por creer en mí. Siempre estaré agradecida contigo y con Dios por ponerte en mi camino, te amo.

DEDICATORIAS

Dedico esta tesis con todo cariño y amor:

A Dios por darme la vida y permitirme ser quien soy y por darme una hermosa familia y gozar de salud.

Con mucho amor para mis padres por creer en mí, por enseñarme a salir adelante en la vida y valerme de mi misma y por todo el apoyo incondicional y palabras de aliento que recibí de su parte.

A mis hermanos que aunque son menores que yo, me enseñan día a día y son motor importante para salir adelante bajo cualquier circunstancia y por todo su apoyo incondicional.

A ti mi amor, Omar Adan por ser gran parte de mi vida, por apoyarme en todo momento, por creer en mí, por enseñarme a no darme por vencida nunca a pesar de las circunstancias, por cuidar siempre de mí, por ayudarme a salir adelante cuando yo veía todo perdido, porque siempre estás ahí para darme una mano, para levantarme, para secar mis lágrimas, para aconsejarme...

Porque contigo soy mejor ser humano, te amo, gracias amor.

INDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	ii
DEDICATORIAS.....	iv
INDICE DE FIGURAS	viii
INDICE DE TABLAS	x
RESUMEN	11
Capítulo I.....	13
1.0 INTRODUCCIÓN.....	13
1.1 OBJETIVOS.....	14
1.1.1 Objetivo General	14
1.1.2 Objetivos particulares.....	15
1.2 Justificación	15
1.3 Hipótesis	16
Capítulo II.....	17
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 MATERIALES COMPUESTOS DE MATIZ METÁLICA (MMC's).....	17
2.1.1 Aplicaciones funcionales.....	18
2.2 METALURGIA DE POLVOS	20
2.3 MOLIENDA MECÁNICA.....	22
2.3.1 Componentes dúctil-frágil.....	24
2.3.2 Variables del proceso de molienda mecánica	25
2.4 EL COBRE	29
2.4.1 Propiedades físicas del cobre	30
2.4.2 Propiedades mecánicas del cobre.....	30
2.4.3 Propiedades térmicas del cobre	31
2.4.4 Aleaciones cobre-plata	31
2.4.5 Compósitos de matriz de cobre con refuerzo cerámico	32
2.5 NITRURO DE ALUMINIO	33
2.5.1 Propiedades físicas y mecánicas	34
2.5.2 Propiedades térmicas y eléctricas.....	35

2.5.3 Aplicaciones del nitruro de aluminio	36
2.6 ESTADO DEL ARTE DE MATERIALES COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA PARA APLICACIONES EN EL SECTOR ELÉCTRICO Y ELECTRÓNICO.....	38
2.6.1 Sistemas base cobre.....	38
2.6.2 Sistemas base aluminio	48
Capítulo III	56
DESARROLLO EXPERIMENTAL	56
3.1 CARACTERÍSTICAS DE POLVOS PRECURSORES	56
3.1.1 Mezclado en seco	56
3.1.2 Molienda mecánica	57
3.2 CARACTERIZACIÓN DE POLVOS PRECURSORES Y POLVOS DE MOLIENDA MECÁNICA	58
3.2.1 Difracción de rayos X	58
3.2.2 Determinación de tamaño de partícula.....	58
3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido.....	59
3.2.4 Área superficial específica	59
3.2.5 Densidad aparente	59
3.3 COMPACTACIÓN UNIAXIAL.....	59
3.4 CARACTERIZACIÓN DE COMPACTOS EN VERDE	61
3.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido.....	61
3.4.2 Dureza	62
3.5 FABRICACIÓN DE COMPÓSITOS Cu-Ag/AlN.....	62
3.6 CARACTERIZACIÓN DE COMPÓSITOS SINTERIZADOS Cu-Ag/AlN	63
3.6.1 Caracterización microestructural.....	64
3.6.2 Caracterización física	64
3.6.3 Caracterización mecánica.....	65
Capítulo IV	67
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	67
4.1 CARACTERIZACIÓN DE POLVOS PRECURSORES.....	67
4.1.1 Difracción de rayos X	67
4.1.2 Distribución y tamaño de partícula	68

4.1.3 Morfología de polvos precursores.....	71
4.2 CARACTERIZACIÓN DE POLVOS COMPÓSITOS Cu-Ag-AIN	71
4.2.1 Difracción de rayos X	71
4.2.2 Tamaño y distribución de partícula.....	72
4.2.3 Morfología.....	75
4.2.4 Efecto del refuerzo en la molienda mecánica.....	78
4.2.5 Área superficial específica	79
4.2.6 Densidad aparente	79
4.3 ESTUDIO DE COMPRESIBILIDAD	82
4.3.1 Comportamiento a la compactación de los materiales precursores.....	83
4.3.2 Morfología de particulados compactados en verde.....	86
4.3.3 Microestructura de los compactados en verde	88
4.3.4 Dureza de compactos en verde.....	92
4.4 CARACTERIZACIÓN DE COMPÓSITOS SINTERIZADOS Cu-Ag/AIN	93
4.4.1 Caracterización microestructural.....	93
4.4.2 Caracterización física	97
4.4.3 Caracterización Mecánica	100
CONCLUSIONES.....	105
RECOMENDACIONES	107
APÉNDICE I.....	108
APÉNDICE II.....	109
REFERENCIAS	111

INDICE DE FIGURAS

CAPITULO II

Figura 2.1 Etapas del proceso de metalurgia de polvos [29].....	21
Figura 2.2 Esquema de la colisión de bolas-polvo-bolas durante la molienda mecánica [35].....	23
Figura 2.3 Diferentes etapas de un sistema dúctil/frágil durante aleación mecánica [36].....	25
Figura 2.4 Esquema que representa el movimiento de las bolas en el interior del molino de bolas planetario [35].....	27
Figura 2.5 Molino de bolas planetario RESTCH PM400 y medios de molienda [39].	28
Figura 2.6 Aplicaciones del cobre: a) industria electrónica, b) y c) industria eléctrica.	31
Figura 2.7 Substratos electrónicos de AlN [54].....	37
Figura 2.8 Aplicaciones estructurales del AlN [54].....	38
Figura 2.9 Comparación de las conductividades térmicas de diferentes compósitos Cu (X), X = B, Cr, Al, Ti, Zr-diamante, los valores son en % en peso [7].....	40
Figura 2.10 Cambios de densidad relativa de materiales compósitos W-Cu vs. presión de compactación [58].....	42
Figura 2.11 CET vs. temperatura para materiales compactados a 600 MPa y sinterizados a 1400°C [58].....	43
Figura 2.12 Curvas de compresibilidad de Cu-Al ₂ O ₃ preparados por la ruta de mezcla convencional (a) y (c) y Cu-Al ₂ O ₃ preparado por la ruta modificada (b) y (d) en función del tamaño de partícula del Cu y el contenido cerámico [10].....	45
Figura 2.13 Resistividad en función de la temperatura para la aleación de Cu ₉₀ Co ₅ Ni ₅ y diferentes tiempos de molienda [65].....	47

CAPITULO III

Figura 3.1 a) Molino planetario de alta energía RESTCH PM 400 MA y b) contenedores de acero inoxidable.....	57
Figura 3.2 a) Prensa hidráulica manual CARVER 3853-0, b) Dado de compactación de acero grado herramienta utilizado para la compactación uniaxial de los polvos compósitos Cu-Ag-AlN y dimensiones del compacto en verde de los polvos.....	61

Figura 3.3 Ciclo térmico empleado para sinterización de compósitos Cu-Ag/AlN; tiempo vs. temperatura de trabajo.....63

CAPITULO IV

Figura 4.1 Patrones de difracción de rayos-X para a) cobre puro, plata pura y c) nitruro de aluminio puro.....68

Figura 4.2 Campanas de frecuencia de distribución de tamaño de partícula de cobre y nitruro de aluminio.....69

Figura 4.3 Histograma de tamaño acumulativo de partícula para los polvos precursores cobre y nitruro de aluminio.....70

Figura 4.4 Imagen MEB de polvos precursores. a) Cobre; b) Plata y c) Nitruro de aluminio, 500X.....71

Figura 4.5 Difractograma de polvos Cu-Ag-AlN obtenido por mezcla convencional indicado como 0 h, y polvos Cu-Ag-AlN obtenidos mediante molienda mecánica a 1, 2, 4, 8, 16 y 24 h de molienda.....72

Figura 4.6 Campanas de frecuencia de distribución de tamaño polvos Cu-Ag-AlN mezclados de forma convencional (0 h) y polvos obtenidos mediante molienda mecánica.....72

Figura 4.7 Morfología de los polvos compósitos Cu-Ag-AlN obtenidos por molienda mecánica a a) 0h, b) 1 h, c) 2 h, d) 4 h, e) 8 h, f) 16 h y g) 24 h, 200 rpm.....76

Figura 4.8 Imagen de MEB modo SE de 24 h de molienda, 2500X.....77

Figura 4.9 Mapeos donde se muestra la distribución de la fase refuerzo AlN sobre la matriz Cu-Ag obtenidos a 8 h de molienda de alta energía, 1800X.....78

Figura 4.10 Área superficial específica de polvos compósitos Cu-Ag-AlN a diferentes tiempos de molienda mecánica (0,1, 2, 4, 8, 16 y 24 h.).....79

Figura 4.11 Densidad aparente de polvos compósitos de molienda de alta energía (0, 1, 2, 4, 8, 16 y 24 h) vs. tiempo de molienda.....80

Figura 4.12 Relación entre la presión aplicada y el grado de densificación de los compactos particulados Cu, Cu-Ag y AlN.....83

Figura 4.13 Curvas de compresibilidad de polvos de Cu, Cu-Ag y polvos compósitos Cu-Ag-AlN obtenidos a 0, 1, 2, 4, 8, 16, 24 h. de molienda mecánica.....86

Figura 4.14 Morfología de los particulados vistos desde la superficie perpendicular a la aplicación de carga uniaxial. a tiempos de molienda a) 2 h, b) 8 h y c) 24 h a 1500X respectivamente.....88

Figura 4.15 BEI de compactos en verde Cu-Ag-AlN obtenidos a 8 h, de molienda mecánica, parte superior, 2500X.....89

Figura 4.16 Distribución de los polvos metal-cerámico ante la carga aplicada, se muestran la a) zona superior, b) centro e c) inferior del corte transversal del compacto en verde de polvos Cu-Ag-AlN a 8 h de molienda.....91

Figura 4.17 Microestructura de matriz Cu-Ag consolidada por sinterización sin presión externa.....93

Figura 4.18 Microestructura de los compósitos Cu-Ag/AlN obtenidos a diferentes tiempos de molienda (0, 1, 2, 4, 8, 16 y 24 h), 500X.....95

Figura 4.19 Micrografías de compósitos Cu-Ag/AlN obtenidos a diferentes tiempos de molienda (0, 1, 2, 4, 8, 16 y 24 h), 2500X.....96

Figura 4.20 Difractograma del compósito Cu-Ag/AlN.....97

Figura 4.21 Valores de densidad de algunos materiales empleados en el sector electrónico [13].....100

Figura 4.22 Microdureza de compósitos Cu-Ag/AlN.....101

Figura 4.23 Imagen de una huella de indentación de una carga de 500 g en compósitos Cu-Ag/AlN.....103

APÉNDICE II

Figura AII.1 Algunas aplicaciones del cobre y sus aleaciones.....110

INDICE DE TABLAS

Tabla II-1 Aplicaciones de los MMC's con refuerzo discontinuo en el sector eléctrico [18].....19

Tabla II-2 Propiedades básicas del cobre [30].....29

Tabla II-3 Algunas propiedades del nitruro de aluminio [53].....34

Tabla II-4 Algunas propiedades físicas del AlN, BeO y Al ₂ O ₃ policristalinos [54].....	34
Tabla II-5 Propiedades térmicas y eléctricas del AlN y para otros materiales de substratos de Si [54].....	35
Tabla II-6 Valores de Coeficiente de expansión térmica (CET) y conductividad térmica (CT) para diferentes compósitos base Cu [7,56-57].....	41
Tabla II-7 Valores de dureza para diferentes compósitos base aluminio obtenidos mediante diferentes rutas [67-70].....	49
Tabla II-8 Valores de microdureza para compósitos base aluminio obtenidos por distintas rutas de procesamiento [70,-72].....	50
Tabla II-9 Valores de densidad relativa de algunos compósitos base Al obtenidos por diferentes rutas de procesamiento [7,78-79].....	53
Tabla III-1 Polvos precursores en la preparación de compactados Cu-Ag-AlN.....	56
Tabla III-2 Composición de mezcla para preparación de mezcla convencional.....	57
Tabla III-3 Variables empleadas para el proceso de molienda mecánica.....	58
Tabla IV-1 Valores D ₉₀ , D ₅₀ y D ₁₀ relacionados con las distribuciones de tamaño de partículas de polvos compósitos Cu-Ag-AlN obtenidas por molienda de alta energía a diferentes tiempos seleccionados.	73
Tabla IV-2 Densidad aparente de polvos Cu, Ag y AlN, así como polvo convencional Cu-Ag-AlN (0 h.) y polvos compósitos Cu-Ag-AlN obtenidos por molienda de alta energía.....	80
Tabla IV-3 Dureza de compactos en verde: Cu puro, AlN (valor teórico), Cu-Ag, mezcla convencional (0 h) de Cu-Ag-AlN y Cu-Ag-AlN obtenidos a 1, 2, 4, 8, 16 y 24 h de molienda mecánica.....	92
Tabla IV-4 Valores de densidad, densificación y porosidad de compósitos Cu-Ag/AlN obtenidos a diferentes tiempos de molienda.....	98
Tabla IV-5 Valores de microdureza obtenidos tanto para los materiales precursores y de los compósitos a diferentes tiempos de molienda.....	102
Tabla IV-6 Valores de módulo elástico del cobre monolítico, matriz Cu-Ag y compósitos Cu-Ag/AlN obtenidos a diferentes tiempos de molienda mecánica.....	104

RESUMEN

El presente trabajo se centra en el procesamiento de compósitos base plata-cobre reforzados con 5% de nitruro de aluminio mediante molienda mecánica empleando un molino de bolas planetario de alta energía, además de seguir una ruta de procesamiento por tecnología de polvos. Los polvos se molieron a varios tiempos (1, 2, 4, 8, 16 y 24 h) a 200 rpm. Las preformas en verde se compactaron en dados cilíndricos con polvos compósitos aleados mecánicamente usando una prensa uniaxial en el intervalo de 34 a 760 MPa y finalmente fueron consolidados por sinterización sin presión externa a 950°C durante 4 horas. Estudios por MEB muestran que al incrementar el tiempo de molienda, se reduce el tamaño de partícula de los aglomerados Cu-Ag-AlN formados; el AlN es parcialmente reducido en tamaño por la acción mecánica de molienda pero finalmente embebido en la matriz Cu-Ag. La morfología de la fase cobre-plata va de partículas irregulares a hojuelas alargadas, hojuelas con doblez lamelar, y finalmente disminución excesiva de tamaño, correspondiendo así a las etapas del proceso de molienda mecánica descritos en la literatura. El análisis mediante DRX no revela la existencia de alguna fase ajena a los constituyentes iniciales; sin embargo, se observa que al incrementar el tiempo de molienda los picos de difracción se tornan anchos y disminuyen su intensidad, lo que indica la reducción del tamaño del cristal.

El análisis de la distribución y tamaño de partícula y el análisis de área superficial indican una disminución de tamaño de partícula debido al efecto de molienda explicándose mediante el análisis morfológico realizado por MEB. Por otra parte, la correlación observada entre las densidades aparentes y el tiempo de molienda de los polvos compósitos, se explica por la evolución morfológica y microestructural de las partículas de polvo durante el proceso de molienda de alta energía; al incrementar el tiempo de molienda se observa una disminución en la densidad aparente de los polvos compósitos debido a la deformación dominante en esta etapa, alcanzando un valor mínimo de 6.94 g/cm³ a 16 h de molienda, pero, al incrementar el tiempo de molienda a 24 h se observa un ligero incremento en la densidad aparente (7.18 g/cm³) debido a un ligero crecimiento de las partículas.

Mediante las curvas de compresibilidad el Cu puro muestra un máximo de densificación al ser compactado en frío de 90.3% a 760 MPa. En el caso de los polvos compósitos Cu-Ag-AlN, el

incremento del tiempo de molienda disminuye el grado de densificación hasta 73.4% a 24h. Este efecto se debe al endurecido en frío que sufre la matriz metálica por efecto de la molienda. La dureza Vickers de los compactos en verde se midió, dando como resultado un aumento en la dureza que va de 91 HV a 1 h hasta 97 HV a 24 h de molienda mecánica debido al endurecimiento de la matriz Cu-Ag impuesto por la molienda mecánica y la presencia de las partículas cerámicas de AlN. Como se mencionó, los compósitos fueron sinterizados a 950°C durante 4 horas en una atmósfera de argón. Luego de ser consolidados los compósitos fueron caracterizados de manera microestructural por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X donde se puede observar una distribución homogénea de la fase refuerzo sobre la fase matriz, también se pueden identificar fácilmente las fases matriz y refuerzo. Cabe mencionar que a 8, 16 y 24 horas de molienda existe una pequeña fase de hierro distribuida por toda la matriz formando parte de ella, esto se le atribuye a una contaminación de los medios de molienda hacia los polvos compósitos debido al mayor tiempo de exposición a molienda de alta energía, la cual no es identificada mediante DRX debido a que se presenta en un bajo porcentaje (0.50% atómico) lo cual es difícil de identificar mediante dicha técnica.

También se muestran los resultados de densidad obtenidos mediante el método de Arquímedes, los cuales revelan que los materiales compósitos del presente proyecto se acercan tan sólo entre un 82% y un 92% a su valor obtenido mediante la regla de las mezclas. En relación al porcentaje de densificación comparado con el obtenido en el estudio de compresibilidad, los compósitos consolidados por sinterización sin presión externa densifican en promedio un 9% adicional al obtenido en verde. Finalmente la caracterización mecánica se realizó mediante microdureza y módulo de elasticidad. Se encontró que la microdureza incrementa de forma lineal para éstos compósitos Cu-Ag/AlN atribuyéndose al endurecido de la matriz por efecto de la molienda mecánica y la presencia de las partículas de AlN; mientras que los datos obtenidos por el ensayo de módulo de Young se puede observar que el valor obtenido para el cobre puro que solamente es aproximadamente un 82% del valor teórico reportado por la literatura, mientras que para la aleación cobre-plata correspondiente a la matriz tan solo corresponde a un 55.5% del valor teórico obtenido por medio de la regla de las mezclas.

1.0 INTRODUCCIÓN

Los materiales compósitos de matriz metálica (MMC's) continúan siendo tema de estudio por su gran interés científico y tecnológico debido a que pueden ser diseñados con mejores características físicas y mecánicas respecto de los materiales metálicos y cerámicos en estado monolítico [1-4]. Los materiales compósitos son capaces de proveer estabilidad térmica y máxima transferencia de calor, lo que combinado con una mínima distorsión térmica, resulta clave en aplicaciones funcionales en el sector eléctrico y electrónico. De manera particular, los materiales para empaquetamiento electrónico deben soportar estructuralmente los componentes electrónicos, proveer protección de los ambientes hostiles y disipar el exceso de calor generado por dichos componentes, características reunidas por compósitos con propiedades termomecánicas y termofísicas mejoradas. Las propiedades mecánicas, físicas y térmicas de mayor importancia para este tipo de aplicaciones incluyen alta rigidez, alta conductividad térmica (CT) y bajo coeficiente de expansión térmica (CET), además de baja densidad [5-7].

Uno de los retos en el desarrollo de MMC's es el proceso de fabricación. La ruta de metalurgia de polvos presenta la limitante de que los MMC's no pueden ser consolidados a un alto grado de densificación cuando contienen altos volúmenes de refuerzo. Esto se debe a factores tales como: distribución no homogénea de fases, una pobre unión interfacial metal-cerámico, la refractariedad del cerámico a la temperatura de sinterización del metal, y la multiplicación de los contactos cerámico-cerámico que forman porosidades entre las partículas [8]. Sin embargo, el interés en la fabricación de compósitos reforzados con partículas cerámicas ha generado que la técnica convencional de metalurgia de polvos sea modificada; una modificación consiste en implementar recubrimientos metálicos en la superficie de las partículas cerámicas mediante un proceso de molienda. El recubrimiento permite obtener un mayor grado de densificación en los compósitos, así como interfases más limpias y fuertes debido a la unión mecánica mejorada entre las partículas cerámicas metalizadas y las partículas metálicas de la matriz. Bajo esta ruta modificada es posible obtener materiales con propiedades termofísicas y

mecánicas mejoradas respecto a aquellas de compósitos fabricados por la técnica convencional de mezclado y sinterizado. En los últimos años, el proceso de molienda mecánica ha sido el método más utilizado para producir compuestos de polvos metálicos con una microestructura fina. El proceso ha sido empleado para obtener aleaciones con solubilidades extendidas, materiales amorfos, estructuras nanocristalinas y compuestos inorgánicos [9-11].

En el grupo de trabajo del Laboratorio de Materiales Compuestos del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH se han desarrollado investigaciones en la síntesis de materiales compósitos de matriz metálica para aplicaciones termofísicas del tipo Mg/AlN, Mg AE42/AlN, Cu/AlN, Cu/Al₂O₃, Cu/TiC, Ni/TiC, así como Cu-5% vol. AlN [9,12-17].

En el presente trabajo se estudia la obtención de polvos compósitos Cu-Ag-AlN mediante un proceso de molienda mecánica como un proceso intermedio en la obtención de compósitos de matriz metálica. Los polvos por molienda mecánica son comparados con aquellos obtenidas mediante una ruta convencional de mezclado en sus características morfológicas y respuesta a la compactación en frío, así como su relación con algunas propiedades físicas y mecánicas de los sinterizados resultantes. De este modo, el capítulo 2 del trabajo presenta conceptos de la molienda mecánica en sistemas dúctil-frágil, así como revisión del estado del arte de los materiales compósitos para aplicaciones en el sector eléctrico y electrónico. El Capítulo 3 detalla la metodología experimental empelada en la síntesis y caracterización de compósitos Cu-Ag/AlN. Finalmente, el capítulo 4 describe los resultados obtenidos de la caracterización de polvos compósitos Cu-Ag-AlN a diferentes tiempos de molienda, su conducta a la compresibilidad, y estudios de la caracterización microestructural, física y mecánica de compósitos sinterizados sin presión. El estudio representa un esfuerzo en la obtención compósitos Cu-Ag/AlN para posibles aplicaciones en el sector eléctrico y electrónico.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo General

Preparar polvos compósitos de nitruro de aluminio inmerso en una matriz metálica de cobre-plata por molienda mecánica de alta energía y estudiar su capacidad de compactación en frío

respecto de mezclas preparadas por una ruta convencional de tecnología de polvos en la preparación y caracterización de compósitos Cu-Ag/AlN para aplicaciones térmicas.

1.1.2 Objetivos particulares

- Estudiar el efecto del tiempo de molienda en la evolución morfológica de polvos compósitos Cu-Ag-AlN mediante una ruta de molienda mecánica de alta energía.
- Estudiar la conducta a la compresibilidad en frío de la matriz Cu-Ag y de las diferentes muestras de polvos compósitos Cu-Ag-AlN preparadas por molienda mecánica de alta energía y aquella preparada por mezclado convencional.
- Estudiar el efecto de la molienda mecánica en la microestructura de compósitos Cu-Ag/AlN consolidados por sinterización sin presión, y su relación con sus propiedades físicas y mecánicas.

1.2 Justificación

La obtención de materiales compósitos de matriz metálica por metalurgia de polvos es una ruta reproducible a bajos contenidos de refuerzo. Sin embargo, al conformar una pieza mediante compactación en frío, el grado de densificación disminuye al incrementar el volumen de partículas cerámicas debido al contacto que existe entre partículas duras que no deforman plásticamente. Este hecho se contrapone con la necesidad de adicionar altos volúmenes de cerámico para controlar la densidad y dilatación térmica de las matrices de cobre en aplicaciones de disipación electrónica y empaquetamiento electrónico.

Una alternativa para disminuir los contactos entre partículas de refuerzo es recubrir las partículas cerámicas en una fase metálica, de esta manera se asegura siempre una interfaz metálica entre cerámicos y se supone mayor densificación bajo carga de la masa de polvos. La originalidad del trabajo consiste en efectuar el metalizado de partículas de nitruro de aluminio mediante la técnica de molienda mecánica de alta energía a diferentes tiempos de molienda. La técnica garantiza que las partículas de nitruro de aluminio existan embebidas en una matriz de cobre-plata, disminuyendo así los contactos entre partículas duras de nitruro de aluminio, lo que pretende mejorar la distribución homogénea de la fase cerámica en la matriz del compósito formado, en beneficio de un material con propiedades termofísicas para aplicaciones térmicas.

1.3 Hipótesis

La adición de partículas de AlN en matrices Cu-Ag mediante un proceso de molienda mecánica de alta energía, permitirá que las partículas cerámicas queden embebidas en la matriz metálica por un mecanismo de deformación dúctil-frágil, conduciendo a la formación de agregados metálicos que contengan cerámicos homogéneamente dispersos.

Estas estructuras tipo compósito mejorarán la distribución y retención del relleno de AlN en el compósito final preparado por sinterización, respecto a sinterizados de mezclas convencionales metal-cerámico, lo que reducirá la porosidad y los contactos cerámico-cerámico en el material, disminuyendo así las barreras térmicas, y por tanto, incrementará las propiedades de conductividad térmica y eléctrica del compósito Cu-Ag/AlN con respecto a uno obtenido por la ruta convencional de tecnología de polvos.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIALES COMPUESTOS DE MATIZ METÁLICA (MMC's)

Los materiales compósitos de matriz metálica (MMC's) están constituidos por dos materiales disímiles, un metal o matriz y un reforzante que puede estar presente en forma de fibras cortas (whiskers) o partículas cerámicas o metálicas, dando lugar a un material con una gran isotropía. Los componentes de un MMC difieren entre sí en la forma o composición a nivel macroscópico, exhibiendo una interfase en la zona de contacto. Por otra parte, las propiedades termofísicas y termomecánicas que un MMC mostrará durante su desempeño (las cuales pueden ser caracterizadas), están intrínsecamente ligadas a la naturaleza de los microconstituyentes del compuesto y por la cinética de transformaciones de fase de la matriz metálica que tienen lugar durante su solidificación y enfriamiento [18].

Algunas de las ventajas que proporcionan los MMC's sobre los metales monolíticos incluyen una elevada resistencia y un módulo específico; con el uso de ciertos tipos de refuerzos se reduce la densidad de metales como el acero y el titanio [19]. Por otra parte, algunas limitaciones en el uso de los materiales compósitos de matriz metálica son: i) alto costo de fabricación para ciertas aplicaciones, sobre todo donde se requiere un volumen elevado de producción, ii) la tecnología de fabricación, ya que en algunas ocasiones se requiere procesos de producción complejos que necesitan ambientes especiales (vacío, atmósfera inerte, etc.); iii) la porosidad resultante en ocasiones es un problema de acuerdo a la aplicación pretendida, por ejemplo en la producción de dispositivos empleados en la conducción de calor [19, 20].

Bajo condiciones ideales, los compósitos muestran un límite superior de propiedades mecánicas y físicas definido generalmente por la regla de las mezclas. Es posible obtener compósitos con una combinación de propiedades específicas de la aleación (tenacidad, conductividad eléctrica y térmica, resistencia a elevadas temperatura, estabilidad ambiental, procesabilidad) y con las propiedades específicas de los cerámicos reforzantes (dureza, alto módulo de Young, bajo coeficiente de expansión térmica). Por ejemplo, un compósito

AlCuMgAg/SiC/60_p muestra una mejora de cada una de sus propiedades, tanto mecánicas como térmicas al compararlo con la aleación base [20-22].

2.1.1 Aplicaciones funcionales

Las aplicaciones funcionales son aquellas en las que las características mecánicas de los materiales no son el principal factor a considerar. Las aplicaciones funcionales se pueden dividir en aplicaciones eléctricas, electrónicas, térmicas y biomédicas, principalmente [22].

Aplicaciones de los MMC's en el sector eléctrico y electrónico

El control de la conductividad térmica (CT) y del coeficiente de expansión térmico (CET), permiten el uso de los MMC's para la fabricación de contactos eléctricos, substratos, transformadores, soportes de contactos, interruptores, materiales para paquetes electrónicos, placas de batería y alambres superconductores, entre otros. En los últimos años, los esfuerzos se han concentrado en el desarrollo de los MMC's reforzados con partículas, los cuales son más económicos que los reforzados con fibras. Comúnmente se utilizan como refuerzo partículas del SiC y Al₂O₃ [18]. En la tabla II-1, se enlistan algunas aplicaciones de los MMC's con refuerzo discontinuo en el sector eléctrico [18].

La exposición al calor es uno de los principales enemigos de todo equipo electrónico, por lo que se requiere su eliminación o disipación del sistema en la mayor medida posible. Los disipadores de calor son usados extensamente en la electrónica y han llegado a ser casi esenciales en equipos informáticos como en las unidades de procesamiento y en sistemas electrónicos de uso en aeronaves [18, 19].

Muchos de los carburos, nitruros y óxidos de refuerzo que se emplean, tienen un CET extremadamente bajo, que cuando se combinan con el aluminio o magnesio, provee un material con un bajo CET y una alta CT. En la actualidad, dentro de los MMC's para aplicaciones electrónicas, el Al y el Cu reforzados con fibras de carbono de alta CT son usados como disipadores de calor, y el aluminio reforzado con partículas de carburo de silicio, son los compósitos más ampliamente utilizados para substratos electrónicos [18,19].

Tabla II-1 Aplicaciones de los MMC's con refuerzo discontinuo en el sector eléctrico [18].

Aplicaciones en el sector eléctrico	Requerimientos en propiedades	Sistemas con posibilidad de aplicación
Contactos para baja tensión	Conductividad eléctrica, resistencia al desgaste, resistencia a los arcos eléctricos	Cu-Ni/ (Gr*)p**, Cu/(Gr*)p**, Ag/(Gr*)p**, Ag-Cu (Gr*)p**, Cu (mica)p**
Seccionadores de distribución de energía y contactos para media tensión	Conductividad eléctrica, resistencia al desgaste, resistencia a los arcos eléctricos, resistencia en temperatura, longevidad.	Cup**/(SiC+Gr*)p**
Seccionadores y cables eléctricos de distribución de energía de alta tensión	Conductividad eléctrica y térmica, resistencia al desgaste, resistencia a los arcos eléctricos, resistencia en temperatura, longevidad, densidad	Cup**/(SiC+Gr*)p**, Cup**/(Gr*)r
Escobillas para motores	Conductividad eléctrica, resistencia al desgaste	Cu/(Gr*)p**

*Gr**= grafito *p***= partículas

El uso de los MMC's en los paquetes electrónicos ha ido incrementando especialmente en la aviación, donde los altos costos pueden ser justificados por el ahorro de peso. Así, un compuesto Al/SiC/40 producido por técnicas de metalurgia de polvos (PM) es 65% más liviano que la misma pieza fabricada de Kovar (aleación de hierro, cobalto y níquel con un coeficiente de dilatación térmica similar a la del vidrio, $(0.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C})^{-1}$) [18,19].

La industria de los microelectrónicos y de tableros de circuitos impresos cada día es de mayor exigencia por la alta densidad que se desean en paquetes de chips y donde la necesidad está dada por materiales que mejoren el control térmico. Si la disipación del calor y la expansión térmica no son direccionadas apropiadamente, la trayectoria de calor entre los materiales ensamblados en una tarjeta electrónica puede conducir a altos esfuerzos de corte interfaciales y a la falla prematura del componente. Existe una amplia variedad de compósitos con bajo CET y alta CT disponibles, pero muchos de estos tienen altos costos de fabricación y/o propiedades anisotrópicas [18].

Una aplicación específica, es el mástil de la guía de ondas de antena del telescopio espacial Hubble fabricada en MMC 6061/C/40 mediante la técnica de infiltración, no solo constituye el soporte estructural de la antena, sino que además permite guiar las ondas por señal de radio entre la aeronave y la antena. Las aleaciones de Cu se consideran materiales versátiles en aplicaciones donde se requiere alta CT, sin embargo; la disminución de la resistencia mecánica a alta temperatura y su gran expansión térmica son desventaja en estos materiales. Es por esto que el Cu reforzado con fibras de SiC da lugar a una combinación tanto de alta CT, así como resistencias mecánicas superiores a las proporcionadas por los compósitos base aluminio [18].

2.2 METALURGIA DE POLVOS

La metalurgia de polvos (PM) es un proceso de fabricación que emplea como material de partida un metal en forma de polvo, aunque también es utilizada en la consolidación de mezclas metal-cerámico [24,25]. El material en polvo puede ser obtenido por métodos químicos (ya sea por descomposición o por reacción química), métodos físicos (los cuales suponen llevar a cabo la atomización del metal fundido), métodos electrolíticos o métodos mecánicos. La elección de un método u otro depende de la viabilidad económica y de las características deseadas para el MMC en cuanto a su pureza y morfología [21, 26-28]. El proceso de metalurgia de polvos, en general se describe mediante dos etapas, la etapa de compactación donde los polvos se compactan en la forma deseada y posteriormente se consolidan en caliente mediante la etapa de sinterización para causar la unión de las partículas y transformarlas en una masa rígida, controlando el nivel y el tipo de porosidad deseada. La herramienta de compresión consiste típicamente de dados y punzones rígidos para la producción media y alta de piezas en verde. El tratamiento térmico o sinterización de

compósitos metal- cerámico, se realiza a una temperatura debajo del punto de fusión del metal, temperatura a la cual el refuerzo cerámico permanece inerte [24,25]. Las etapas del proceso se ilustran en figura 2.1 [29].

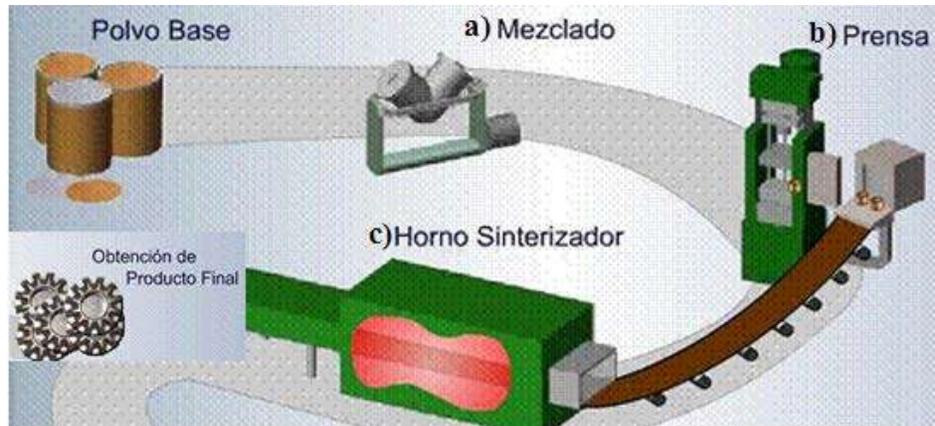


Figura 2.1 Etapas del proceso de metalurgia de polvos [29].

Algunas ventajas de la metalurgia de polvos como una tecnología comercial importante son [30]:

- Las partes fabricadas se producen a una forma con dimensiones finales como se desea o casi como se desea, eliminando o reduciendo la necesidad de un procesamiento secundario. Los procesos son automatizados para hacer de la producción un proceso de bajo costo.
- El proceso involucra muy poco desperdicio de material; aproximadamente el 97% de los polvos iniciales se convierten en producto.
- La forma particulada de los precursores permite hacer partes con un nivel de porosidad especificado.
- Ciertas combinaciones de aleaciones metálicas y cermets son posibles únicamente por rutas pulvimetalúrgicas.
- La metalurgia de polvos se compara de manera favorable a la mayoría de los procesos de colada en términos de control dimensional.

No obstante, en la fabricación de materiales compósitos por tecnología de polvos existen algunos factores que limitan la fracción volumétrica de cerámico que puede introducirse en la matriz metálica, tal como una distribución no homogénea de fases, contactos cerámico-cerámico y porosidad a elevada fracción volumétrica de relleno; por lo que se ha generado que la técnica convencional de metalurgia de polvos sea modificada; una posible modificación consiste en implementar recubrimientos metálicos en la superficie de las partículas cerámicas mediante un proceso de molienda mecánica (MM) [31-34].

Estos recubrimientos permiten obtener un mayor grado de densificación en los compósitos, así como también interfases más limpias y fuertes debido a la unión mecánica mejorada entre las partículas cerámicas metalizadas y las partículas metálicas de la matriz. Esta modificación del proceso convencional de tecnología de polvos da paso a materiales con propiedades físicas y mecánicas mejoradas respecto a aquellas de compósitos obtenidos mediante una técnica convencional de metalurgia de polvos [31-34].

2.3 MOLIENDA MECÁNICA

Benjamin estudió y desarrolló por primera vez el proceso de molienda mecánica a mediados de los años 60's, en un esfuerzo por intentar combinar el endurecimiento por dispersión de óxidos en superaleaciones base níquel [35,36].

El éxito alcanzado con esta técnica ha dado lugar a una amplia gama de investigaciones, que actualmente sigue siendo de gran aceptación y que ha abierto el abanico de sus aplicaciones. De acuerdo a Fogagnolo y col. [21,35] la posibilidad de obtener materiales convencionales con propiedades muy superiores, así como superar las limitaciones presentes en métodos de fabricación perfectamente establecidos, permite prever un futuro prometedor a mediano y largo plazo para esta técnica. La molienda mecánica no sólo se utiliza para la dispersión de una segunda fase sino también para producir extensión de los límites de solubilidad, refinamiento del tamaño de grano cristalino hasta el rango nanométrico, transformaciones de fase, síntesis de nuevas fases cristalinas y cuasicristalinas, desarrollo de fases amorfas, inducción de reacciones químicas a bajas temperaturas, etc.

El procesamiento por medio de esta técnica implica una repetida soldadura en frío, fractura, y nuevamente soldadura de las partículas de polvo en un molino de bolas de alta energía que

conlleva a la formación de fases de aleación. [35]. El fundamento de esta técnica consiste en promover energía cinética y mecánica proveniente de una o varias bolas de molienda, contenidas en un recipiente, cuyo movimiento depende del tipo de molino [35].

Los fenómenos más importantes que tienen lugar durante la molienda son las colisiones bola-polvo-bola y bola-polvo-pared que se esquematizan en la figura 2.2. Durante este proceso las bolas chocan repetidamente y las partículas de polvo quedan atrapadas entre ellas. De esta forma la estructura interna del material se ve condicionada por los procesos sucesivos de deformación y fractura que se producen [35].

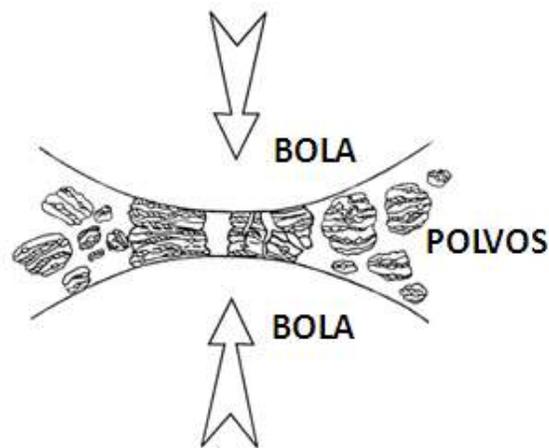


Figura 2.2 Esquema de la colisión de bolas-polvo-bolas durante la molienda mecánica [35].

Dependiendo de los componentes iniciales, ya sean elementos puros o compósitos sintetizados mediante otras técnicas, distinguiremos entre aleado mecánico (MA) o molienda mecánica (MM); el aleado mecánico describe el proceso en el cual las mezclas de polvo (diferentes metales o aleaciones metálicas) son molidas a la vez que se origina la transferencia o difusión del material para obtención de soluciones sólidas o fases metaestables. Por otro lado, el proceso denominado molienda mecánica en el cual se procesa la molienda de una mezcla de polvos tales como metales, cerámicos, compósitos intermetálicos o polvos prealeados no se da la transferencia de átomos en el material para la homogenización. La diferencia entre ambas consiste básicamente en involucrar o no la transferencia o difusión de material durante el proceso. La ventaja de la molienda mecánica sobre la aleación mecánica es el empleo de

tiempos más cortos para disminuir el tamaño de partícula o para llevar a cabo transformaciones inducidas mecánicamente, aunque en mayor medida todo depende de las condiciones de molienda [35].

Durante la molienda mecánica pueden existir tres diferentes combinaciones de metales y aleaciones que son: a) dúctil-dúctil, b) frágil-dúctil y c) frágil-frágil [35]. En la presente investigación tenemos la combinación de componentes dúctil-frágil, por lo cual, es conveniente describir el mecanismo de molienda mecánica para esta categoría.

2.3.1 Componentes dúctil-frágil

Las tradicionales aleaciones ODS caen en esta categoría debido a las partículas de óxido frágiles que están dispersas en una matriz dúctil. La evolución microestructural en este tipo de sistema ha sido descrita por varios investigadores [21,35].

En la primera etapa de molienda, las partículas dúctiles experimentan una deformación mientras que las partículas frágiles son sometidas a fragmentación. Entonces, cuando las partículas dúctiles empiezan a soldarse, las partículas frágiles se interponen entre dos o más partículas dúctiles en el instante de la colisión entre bolas. Como resultado, las partículas fragmentadas de refuerzo se colocan en los límites interfaciales de las partículas metálicas soldadas, y el resultado es la formación de una partícula de un material compuesto real. Como la soldadura es el mecanismo predominante en el proceso, las partículas cambian su morfología apilando las partículas laminares. Estos fenómenos; deformación, soldadura y dispersión sólida, endurecen el material y aumentan el proceso de fractura, lo que también contribuye a la morfología equiaxial [35,36]. Todo este mecanismo que ocurre en el proceso para un sistema dúctil-frágil se ilustra en la figura 2.3 [36].

Después los mecanismos de soldadura y fractura alcanzan el equilibrio y la promoción de la formación de partículas compuestas con límites interfaciales orientadas aleatoriamente. En el estado estacionario, la microestructura se somete a un gran refinamiento, y los límites interfaciales ya no son visibles por microscopía óptica [35,36].



Figura 2.3 Diferentes etapas de un sistema dúctil/frágil durante aleación mecánica ^[36].

2.3.2 Variables del proceso de molienda mecánica

El aleado mecánico o molienda mecánica (MA/MM) es un proceso complejo que implica la optimización de muchas variables de proceso para poder alcanzar la fase del producto deseado, microestructura, y/o propiedades. Sin embargo, no se considera aquí la naturaleza y composición de la mezcla en polvo. De éstas variables dependerá la naturaleza de la fase formada (solución sólida, intermetálica, o fase amorfa, etc.) en el polvo molido. Para una composición dada del polvo, algunas de las variables importantes que tienen gran efecto en la constitución final del polvo molido son las siguientes:

- Tipo de molino
- Medios de molienda
- Velocidad de molienda
- Tiempo de molienda
- Tipo, tamaño y distribución de los medios de molienda
- Relación en peso de bolas-polvo
- Grado del llenado del contenedor

- Atmósfera de molienda
- Agente controlador del proceso
- Temperatura de molienda

Estas variables del proceso no son completamente independientes. Por ejemplo, el tiempo de molienda óptima depende del tipo de molino, el tamaño del medio de molienda, la temperatura de molienda, la relación bolas a polvo (BPR), etc. [35].

Tipo de molino

- ***Molino planetario de alta energía.***- Un molino popular para realizar experimentos de MA es el molino de bolas planetario, en la que unos pocos cientos de gramos del polvo se pueden moler al mismo tiempo. El molino de bolas planetario debe su nombre al movimiento planetario de sus recipientes de molienda. Éstos están dispuestos en un disco de soporte giratorio, y un mecanismo de accionamiento especial hace que giren alrededor de sus propios ejes. La fuerza centrífuga producida por los recipientes de molienda alrededor de sus propios ejes y la producida por el disco de soporte giratorio actúan sobre el contenido del recipiente de molienda, que consiste del material a moler y las bolas de molienda. Dado que los recipientes de molienda y el disco de apoyo giran en direcciones opuestas, las fuerzas centrífugas actúan en direcciones alternativamente opuestas, esto hace que las bolas de molienda rueden por la pared interior del recipiente (efecto de fricción), seguido por el material que se muele, las bolas de molienda se despegan y viajan libremente a través de la cámara interior del recipiente y chocan con la pared interior opuesta (efecto de impacto) y así sucesivamente, figura 2.4. Las bolas de molienda que se impactan entre sí, intensificando el efecto de impacto considerablemente [35,39].

Las bolas de molienda en los molinos planetarios adquieren mucha mayor energía de impacto que la lograda con la simple gravedad o por los molinos centrífugos. La energía de impacto adquirida depende de la velocidad del molino y puede alcanzar aproximadamente 20 veces la aceleración de la tierra [35].

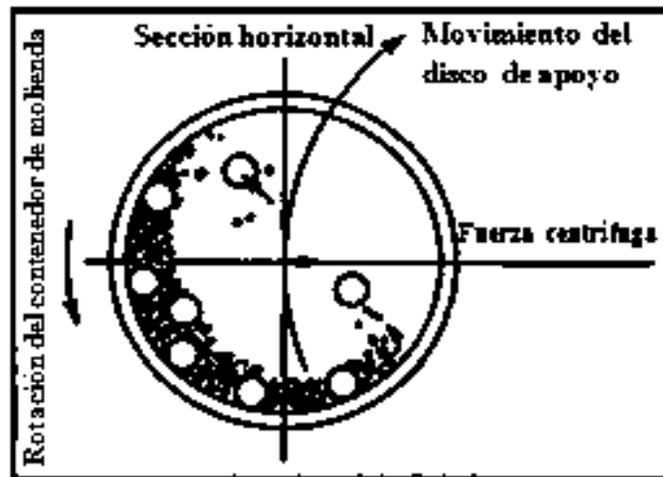


Figura 2.4 Esquema que representa el movimiento de las bolas en el interior del molino de bolas planetario. (Cortesía de la Compañía Gilson, Worthington, OH.)
[35]

A medida que la velocidad se reduce, las bolas de molienda pierden energía de impacto, y cuando la energía es lo suficientemente baja no se puede hablar de molienda; sólo se produce la mezcla de los polvos. Los recipientes de molienda se encuentran colocados de forma excéntrica sobre la rueda principal. La rueda principal gira en sentido contrario que los recipientes de molienda con una relación de velocidad de 1:-2 (1:-2,5 ó 1:-3). El movimiento de las bolas dentro de los recipientes es afectado por un efecto Coriolis (el efecto que se observa en un sistema de referencia en rotación cuando un cuerpo se encuentra en movimiento respecto de dicho sistema de referencia) [38], debido al movimiento giratorio diferente de éstos con respecto a la rueda principal. La diferencia de velocidad entre las bolas y los recipientes se traduce en una acción combinada de fuerzas de choque y fricción que libera gran cantidad de energía dinámica. La gran interacción entre dichas fuerzas es responsable del alto grado de trituración de los molinos de bolas planetarios [39]. El molino planetario así como su contenedor y medios de molienda se muestran en la figura 2.5.

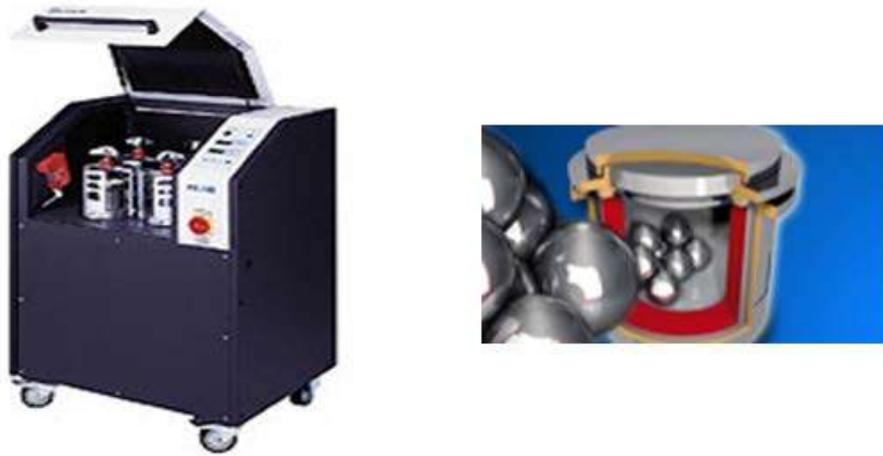


Figura 2.5 Molino de bolas planetario RESTCH PM400 de cuatro estaciones y medios de molienda. (Cortesía de la Compañía RESTCH Solution in Milling & Sieving, Alemania) ^[39].

Tiempo de molienda

El tiempo de molienda es uno de los parámetros más importantes en la molienda de polvos. Normalmente, el tiempo se elige para lograr un estado de equilibrio entre la fractura y la soldadura en frío de partículas de polvo para facilitar la aleación. Los tiempos requeridos varían en función del tipo de molino empleado, los ajustes de fábrica, la intensidad de la molienda, la relación de polvo-bolas (BPR), y la temperatura de molienda [35].

Los tiempos necesarios tienen que ser elegidos según la combinación de los parámetros anteriores y para el sistema de polvo particular en consideración. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el nivel de contaminación aumenta y algunas fases indeseables pueden formarse si el polvo se muele durante mucho más tiempo del necesario, especialmente en los metales reactivos como el titanio y el circonio. Por lo tanto, es deseable que el polvo se someta a molienda sólo el tiempo requerido y no más. Como regla general, se puede apreciar que los tiempos tomados para lograr las condiciones de estado estacionario son cortos para molinos de alta energía y más largo para molinos de baja energía. Una vez más, los tiempos son más cortos para los valores de BPR altos y más largos para valores de BPR bajos [35].

Diversos trabajos variando el tiempo de molienda han sido reportados en la literatura. Criado y col. [9] utilizando un molino planetario de alta energía observaron que a medida que aumenta el tiempo de molienda crece el tamaño de la partícula y cambia su forma de discos a esferas en una aleación Cu-Cr, esto lo logran a menores tiempos (2 y 3 horas) de molienda en comparación a otros trabajos donde se requieren hasta 50 horas de molienda para lograr la misma morfología y aleación.

2.4 EL COBRE

El cobre presenta una estructura cúbica centrada en las caras. Debido a su elevada conductividad eléctrica (únicamente por debajo del oro y la plata), se usa extensamente como conductor eléctrico. También posee excelente conductividad térmica ($\approx 400 \text{ W/m}\cdot\text{K}$), lo que lo hace apropiado para aplicaciones de disipación de calor. Puede ser fundido o trabajado fácilmente debido a su buena ductilidad. Una de las mayores aplicaciones del cobre en materiales compósitos es como material de matriz en superconductores base niobio [30]. Las propiedades más importantes del cobre se enlistan en la tabla II-2.

Las principales cualidades del cobre para su utilización son las siguientes: conductividad eléctrica 60%, resistencia a la corrosión 21%, transmisión de calor 11%, propiedades mecánicas (dúctil, maleable, elástico, no magnético, no produce chispas, etc.) 7% y estética 1% [41-44].

Tabla II-2 Propiedades básicas del cobre [30].

Propiedad	Valor
Densidad (gr/cm^3)	8.9
Dureza (HV)	Blando 49 - Duro 87
Módulo elástico (GPa)	110
Conductividad térmica (W/mK)	400
Coefficiente de expansión térmica (K^{-1})	17
Resistividad eléctrica (de $20\text{ }^\circ\text{C}$ - $25\text{ }^\circ\text{C}$) ($\Omega\cdot\text{m}$)	1.17×10^{-8}

El cobre se utiliza en cables eléctricos, telecomunicaciones y electrónica; fontanería, calefacción, aire acondicionado y refrigeración; producción y transmisión de energía eléctrica e iluminación; transportes (industria automotriz, ferrocarril, barcos y aviones); monedas, vainas y cartuchos de cerraduras, y en sectores punta tales como autos eléctricos, celdas solares y chips para microinformática [40]. Sin embargo, el cobre puro no puede servir para todos los usos, sobre todo para los que requieren gran resistencia mecánica, buena maquinabilidad, gran resistencia a elevadas temperaturas, resistencia al desgaste, etc. En estos casos se debe recurrir a aleaciones, es decir, a combinaciones del cobre con otros metales como zinc, aluminio, estaño, níquel, hierro, etc. [41-44].

2.4.1 Propiedades físicas del cobre

El cobre posee varias propiedades físicas que propician su uso industrial en múltiples aplicaciones, siendo el tercer metal, después del hierro y del aluminio más consumido en el mundo. Es de color rojizo y de brillo metálico y, después de la plata, es el elemento con mayor conductividad eléctrica y térmica. Es un material abundante en la naturaleza; tiene un costo accesible y se recicla de forma indefinida; forma aleaciones para mejorar las propiedades mecánicas y es resistente a la corrosión y la oxidación [45].

La conductividad eléctrica del cobre puro fue adoptada por la Comisión Electrotécnica Internacional en 1913 como la referencia estándar para esta magnitud, estableciendo el *International Annealed Copper Standard* (Estándar Internacional del Cobre Recocido) o IACS. Según esta definición, la conductividad del cobre recocido medida a 20°C es igual a 58.1086 S/m. A este valor de conductividad se le asigna un índice 100% IACS y la conductividad del resto de los materiales se expresa en porcentaje de IACS. La mayoría de los metales tienen valores de conductividad inferiores a 100% IACS pero existen excepciones como la plata o los cobres especiales de muy alta conductividad designados C-103 y C-110 [45,46].

2.4.2 Propiedades mecánicas del cobre

Tanto el cobre como sus aleaciones tienen una buena maquinabilidad, es decir, son fáciles de mecanizar. El cobre posee muy buena ductilidad y maleabilidad lo que permite producir láminas e hilos muy delgados y finos. Es un metal blando, con un índice de dureza 3 en la

escala de Mohs (50 en la escala de Vickers) y su resistencia a la tracción es de 210 MPa, con un límite elástico de 33.3 MPa. Admite procesos de fabricación de deformación como laminación o forja, procesos de soldadura y sus aleaciones adquieren propiedades diferentes con tratamientos térmicos como temple y recocido. En general, sus propiedades mejoran con bajas temperaturas lo que permite ser utilizado en aplicaciones criogénicas [45].

2.4.3 Propiedades térmicas del cobre

El cobre y sus aleaciones son relativamente buenos conductores del calor y la electricidad. De hecho, el cobre se utiliza para estos fines más a menudo que cualquier otro metal. La aleación disminuye invariablemente la conductividad eléctrica y, en menor medida, la conductividad térmica. Por esta razón, el cobre y aleaciones con alto contenido de cobre se prefieren cuando se requiere una alta conductividad eléctrica o térmica para una determinada aplicación. La disminución de la conductividad o de cualquier otra propiedad en el cobre depende particularmente de los átomos de los elementos aleantes [43-46]. La figura 2.6 ilustra ejemplos de algunas aplicaciones del cobre y sus aleaciones en diversas aplicaciones en el sector eléctrico y electrónico.

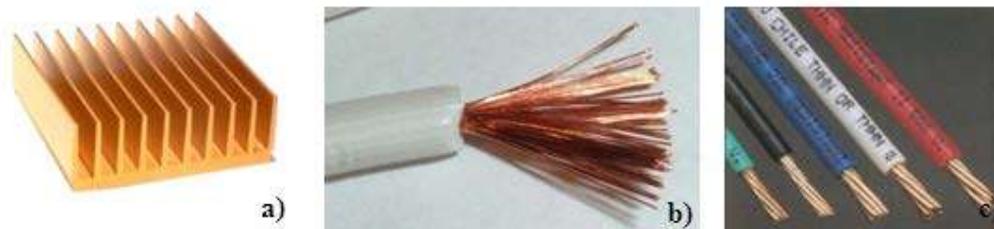


Figura 2.6 Aplicaciones del cobre: a) industria electrónica, b) y c) industria eléctrica.

2.4.4 Aleaciones cobre-plata

La aleación cobre-plata o cobre a la plata es una aleación débil por su alto contenido de cobre, que se caracteriza por una alta dureza que le permite soportar temperaturas de hasta 226°C, manteniendo la conductividad eléctrica del cobre [47]. Las aleaciones de cobre-plata pueden ir en diferentes proporciones, la plata posee la mejor conductividad térmica y eléctrica de todos los metales, sin embargo resulta costosa para su aplicación, por otro lado el cobre es un

material abundante en la naturaleza de un costo mucho más bajo además de ser el segundo mejor conductor eléctrico y térmico. La aleación de estos dos metales conserva las propiedades eléctricas y térmicas de ambos materiales, siendo mejoradas por la plata. El cobre le da mayor dureza a la aleación y también la hace menos susceptible a la corrosión y oxidación [47].

Aplicaciones

Las aplicaciones de las aleaciones cobre-plata se consideran que son principalmente en componentes electrónicos, por ejemplo conectores o terminales de circuitos integrados, transistores, resistencias de diodos, entre otros; ya que es posible realizar láminas muy delgadas así como hilos o alambres con propiedades mecánicas y eléctricas muy buenas utilizando muy poco material. De igual manera también pueden fabricarse disipadores de calor para computadoras y otros dispositivos electrónicos, dado que sus propiedades térmicas son muy buenas, permite disipar el calor de una manera más eficiente, con lo que sería posible reducir el tamaño de este componente para un mejor aprovechamiento de espacio [47].

2.4.5 Compósitos de matriz de cobre con refuerzo cerámico

Motivados por la reducción de peso y aumento de la seguridad del sector aeroespacial, durante los últimos años se han detectado las ventajas de los compósitos de matriz de cobre que pueden ofrecerse en numerosas aplicaciones, especialmente en las relacionadas con la disipación de calor en el equipo electrónico a bordo [48]. En este caso, es posible el uso de un MMC de cobre con excelente CT reforzado con fibras de SiC, mejorando de esta manera la resistencia mecánica a alta temperatura [49]. Las estructuras especialmente críticas, donde lo normal es que los materiales fallen por fatiga térmica debido a la diferencia de CET, son: estructuras ópticas, antenas, radiadores e intercambiadores de calor, soportes de circuitos con exposición térmica controlada y disipadores de calor colocados en satélites y telescopios que por costo e inaccesibilidad exigen compuestos fiables y duraderos. Esto llevó al desarrollo de un MMC de matriz de cobre con refuerzo continuo de fibras de C, Nb, SiC y monofilamentos de W. El proceso de fabricación común ha sido la unión por difusión dando como resultado un material de buenas propiedades, pero de un alto costo [50]. Particularmente, en la ex Unión Soviética han sido patentados procesos por metalurgia de polvos para productos de Cu/grafito_p

para aplicación en contactos eléctricos [18]. En los Estados Unidos de América (Metcer Technology) se han desarrollado compuestos de Cu/W_p por metalurgia de polvos para obtener alta resistencia mecánica sin ceder en CT para ser utilizados en soportes de circuitos electrónicos [18]. Actualmente, en algunas universidades de EEUU, Corea, España y Francia, se encuentran en estudio compósitos obtenidos por fundición de matriz de cobre con refuerzos discontinuos (Al_2O_3 , SiC y grafito) debido al atractivo económico que estos materiales presentan [40].

2.5 NITRURO DE ALUMINIO

En los últimos 10 años, los nitruros han pasado de ser unos materiales sobre los que apenas existían publicaciones en las revistas científicas internacionales, a uno de los temas más estudiados [51].

El uso de nitruros metálicos se ha extendido en diferentes áreas científicas y tecnológicas, debido a la gran variedad de aplicaciones que ofrecen como recubrimientos protectores, decorativos, barreras de difusión en circuitos integrados, etc. También son muy utilizados, en aplicaciones ópticas y electrónicas. Pero además de sus buenas propiedades eléctricas, el nitruro de aluminio posee una gran estabilidad química y elevada dureza, lo cual permite su uso como recubrimiento protector [51, 52].

El nitruro de aluminio presenta enlace covalente y cristaliza en el sistema hexagonal, con una estructura de tipo wurtzita (caracterizada por sus constantes de red a y c). El nitruro de aluminio es el material semiconductor con brecha de energía más ancha ($E_g = 6.2$ eV a temperatura ambiente) que es considerado un semiconductor del grupo III-V, lo que le confiere propiedades luminiscentes, una alta dureza (2×10^3 kgf mm^{-2}), una temperatura de fusión alta (2400°C), así como una velocidad acústica alta (5760 m/s). Como película policristalina, el AlN se puede implementar como componente en sensores ópticos en el rango ultravioleta (UV), así como en dispositivos óptico-acústicos [53]. La tabla II-3 muestra algunas propiedades importantes del nitruro de aluminio.

Tabla II-3 Algunas propiedades del nitruro de aluminio ^[53].

Propiedad	Valor
Densidad (gr/cm ³)	3.26
Dureza (HV)	560
Módulo elástico (GPa)	300
Constante dieléctrica	8.0-9.2
Conductividad térmica	110-260
Punto de fusión (°C)	2400
Coefficiente de expansión térmica (K ⁻¹)	4.2-5.3X10 ⁻⁶
Resistividad en volumen (Ω-cm)	1.8X10 ¹³

2.5.1 Propiedades físicas y mecánicas

El nitruro de aluminio (AlN) no existe en forma natural. La producción de AlN a nivel laboratorio ha sido posible utilizando procesos como deposición química de vapor, pirólisis de polímero y métodos de plasma de arco. La producción comercial de polvos de AlN incluye procesos como son: reducción carbotérmica de Al₂O₃ y la nitruración directa de polvo de aluminio. La densidad teórica del AlN es de 3.26 g/cm³ [42]. La tabla II-4 compara algunas propiedades físicas y mecánicas de AlN policristalino con los cerámicos como el BeO, y Al₂O₃, usados en aplicaciones electrónicas [54].

Tabla II-4 Algunas propiedades físicas de AlN, BeO y Al₂O₃ policristalinos ^[54].

Propiedad	AlN	BeO	Al₂O₃
Pureza (%)	>99.5	99.5	>99
Densidad (gr/cm ³)	3.26	2.9	3.89
Resistencia a la flexión (MPa)	340-490	245	304-314

Puesto que el AlN es un material con enlace tipo covalente, que presenta una baja difusividad por lo que requiere una muy alta temperatura de sinterizado (> 1600°C). 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 (Al₂O₃) 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 entre 1450°C-2000°C por 1-6 horas en una atmósfera de N₂. Entre los óxidos empleados están Y₂O₃, CaO, SiO₂ y una combinación de Y₂O₃ y CaO o SiO₂ [54].

Algunos autores indican que aunque las propiedades mecánicas de la Al₂O₃ y el AlN son bastante similares, el AlN tiene una mayor conductividad térmica (diez veces mayor) y menor coeficiente de expansión térmica que la Al₂O₃. Adicionalmente, el AlN tiene excelente resistencia a la corrosión y buena mojabilidad con el aluminio [55].

2.5.2 Propiedades térmicas y eléctricas

La tabla II-5 compara las propiedades térmicas y eléctricas del AlN con otros materiales cerámicos empleados como substratos electrónicos. También están incluidas las propiedades eléctricas y térmicas del Si. La conductividad térmica teórica de un monocristal de AlN se estima que es de 320 W/mK, aunque el valor encontrado experimentalmente del AlN policristalino sinterizado está en el rango de los 270 W/mK. Su coeficiente de expansión térmica es de 4.4x10⁻⁶/°C y está muy cercano al del silicio (3.2x10⁻⁶/°C). Estas dos propiedades hacen del AlN un excelente material para circuitos de alta potencia comparado con otros materiales para substratos, que generalmente exhiben conductividades térmicas más bajas y/o CET's mayores [54].

Tabla II-5 Propiedades térmicas y eléctricas del AlN y para otros materiales de substratos de Si [54].

Propiedad	AlN	BeO	Al ₂ O ₃	Si
Conductividad térmica (W/mK)	80-320	370	20	120
CET (x 10 ⁻⁶ /°C)	4.4	8.0	7.2	3.2
Resistividad (Ω.m)	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ⁻³ -10 ³
Constante dieléctrica, 1MHz.	8.9	7.0	9.4	12.0
Pérdida dieléctrica (x10 ⁻⁴), 1 MHz.	15	10	15	10

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 del AlN, la presencia de oxígeno en la red y sobre la superficie del polvo resulta en una reducción sustancial en conductividad térmica [54,55].

Los fonones juegan un papel crítico en la conducción térmica de cerámicos eléctricamente aislantes 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 controlada 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 [54,55].

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 disuelto en la red [54,55].

2.5.3 Aplicaciones del nitruro de aluminio

El nitruro de aluminio es un cerámico avanzado importante que ha incrementado su importancia como material de sustrato para el control térmico de dispositivos electrónicos. Para mejorar las 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.

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 permite llegar a ser ópticamente transparente. Esta propiedad combinada con su resistencia mecánica y resistencia al desgaste ha llevado su



Figura 2.8 Aplicaciones estructurales del AlN ^[54].

2.6 ESTADO DEL ARTE DE MATERIALES COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA PARA APLICACIONES EN EL SECTOR ELÉCTRICO Y ELECTRÓNICO

Además del cobre, otros metales como el aluminio y el hierro muestran características óptimas para ser utilizados en el sector del empaquetamiento eléctrico y electrónico. A continuación se mencionan los aspectos más importantes de algunos trabajos reportados al respecto donde se hace mención de algunas de sus propiedades físicas, térmicas y mecánicas así como algunos estudios por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos-X. Esta parte tiene la finalidad de informar en qué se está trabajando al respecto, qué métodos se están utilizando para procesar estos materiales y cuáles han sido los resultados en relación a las propiedades estructurales y funcionales de estos materiales.

2.6.1 Sistemas base cobre

Existen diversos sistemas base cobre para ser destinados como microcomponentes electrónicos y eléctricos.

Zhang y col. [56] estudiaron compósitos Cu/SiC_p con alto contenido de refuerzo cerámico fabricados por infiltración sin presión, la cual se llevó a cabo en vacío (1×10^{-3} Pa), utilizando dos tipos de aleaciones de cobre preparadas por fusión por inducción en atmósfera de

nitrógeno. A los compósitos resultantes se les estudiaron las propiedades termofísicas y mecánicas. La densidad relativa del compósito Cu-SiC_p con 57-68% en volumen alcanzó un 98.1%. Los coeficientes de expansión térmica en el intervalo de 20-500°C se encontró que fueron entre 7.9 y $10.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Los materiales compósitos exhiben bucle de histéresis insignificante y pequeña deformación plástica residual, lo que implica que tiene una alta estabilidad térmica. La conductividad térmica se encontró en el rango de $125\text{-}153 \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Schubert y col. [7] han investigado diversos materiales compósitos de matriz metálica con la finalidad de fabricar compósitos que ofrezcan la posibilidad de adaptar las propiedades mediante la adición de una fase de refuerzo apropiada y así satisfacer las demandas de gestión térmica. Compósitos Cu-SiC y Cu-diamante fueron producidos por metalurgia de polvos, donde se observó que el principal reto en el desarrollo de Cu-SiC es el control de las interacciones interfaciales. El carburo de silicio no es estable en el cobre a la temperatura necesaria para la fabricación de Cu-SiC y también se sabe que la unión entre el diamante y el cobre es muy débil en los compósitos Cu-diamante. Por lo anterior, los autores decidieron mejorar la resistencia de la unión y las propiedades termo-físicas de los materiales compuestos lográndose por dos rutas: un recubrimiento depositado por vapor de molibdeno en polvos de SiC para controlar reacciones de interfaz y el otro utilizando Cu (X) donde X=B, Cr, Al, Ti, Zr, para mejorar la unión interfacial en materiales compósitos de Cu-diamante. Entonces, compósitos de cobre que contenían alrededor de 40% en volumen de refuerzo (SiC o diamante) fueron fabricados por prensado en caliente. Se obtuvieron exitosamente los compósitos Cu-SiC donde el SiC fue recubierto por Mo dando como resultado un efectivo control de la reacción entre el Cu y el SiC. El control de esta reacción interfacial es crucial para permitir la fabricación de disipadores de calor Cu-SiC con alta conductividad térmica. La más alta conductividad térmica fue posible con los compósitos CuB_{0.3}-diamante y CuCr_{0.8}-diamante como se observa en la figura 2.9, los cuales obtuvieron una conductividad térmica de aproximadamente 640W/mk combinado con un coeficiente de expansión térmica de $11 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (RT-200°C).

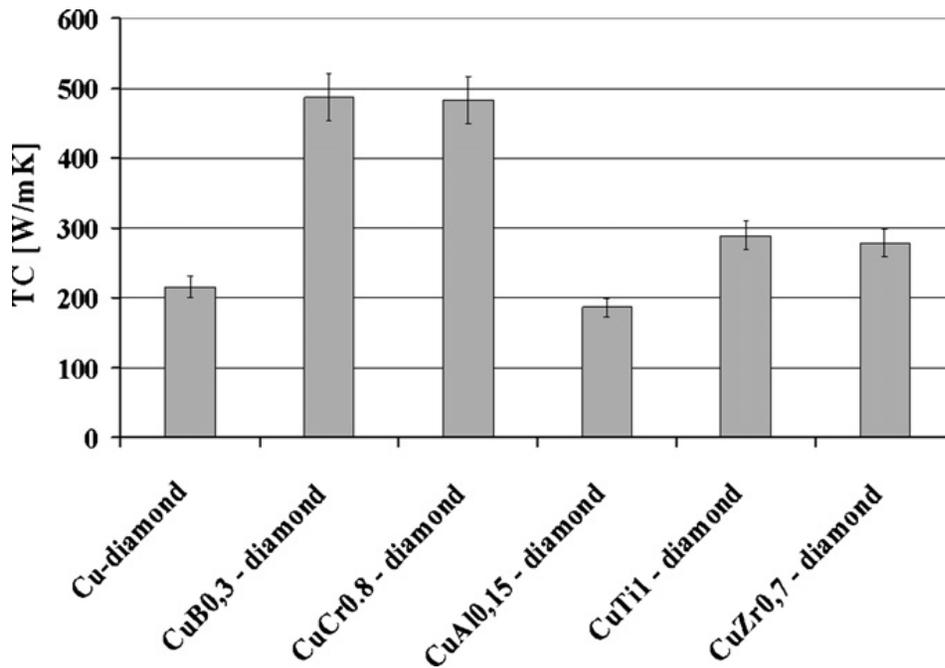


Figura 2.9 Comparación de las conductividades térmicas de diferentes compósitos Cu (X), X = B, Cr, Al, Ti, Zr-diamante, los valores son en % en peso ^[7].

Vetterli y col. [57] estudiaron compósitos de matriz metálica de cobre reforzados con partículas de SiO₂, AlN y diamante, utilizando una fracción de cerámico entre 0.55 y 0.85 preparados por infiltración bajo presión de gas y caracterizados por coeficiente de expansión térmica (CET).

Los resultados mostraron que el CET de los compósitos se ven fuertemente afectados por la relación entre la rigidez de la matriz y el de las partículas. A continuación la tabla II-6 reporta el coeficiente de expansión térmica (CET) y la conductividad térmica (CT) resultado de los trabajos arriba descritos.

Tabla II-6 Valores de Coeficiente de expansión térmica (CET) y conductividad térmica (CT) para diferentes compósitos base Cu ^[7,56-57].

Sistema	Método de fabricación	CET (X 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	CT (W/mK)
Cu/SiC _p ^[56]	Infiltración sin presión	7.9 -10.5	125-153
Cu- diamante ^[7]	Metalurgia de Polvos	11	640
Cu-SiO ₂ , AlN y diamante ^[57]	Infiltración con presión	17.02/13.95/14.34	N/A

Como es evidente, los mejores resultados en cuanto a conductividad térmica los presentó el sistema Cu-diamante [7], sin embargo se sabe que sería muy costoso debido al alto precio del diamante, mientras que el mejor valor del coeficiente de expansión térmica lo presenta el sistema Cu/SiC_p [56] debido al alto contenido de partículas cerámicas (68% en peso).

Ibrahim y col. [58] estudiaron un compósito W-Cu donde se utilizó 20% y 30% en peso de cobre los cuales fueron procesados por pulvimetalurgia utilizando dos tipos de polvos preparados: W recubierto con Cu mediante la técnica de recubrimiento electrolítico y la técnica convencional de metalurgia de polvos. Posteriormente los polvos fueron compactados en frío y sinterizados a dos temperaturas, 1250°C y 1400°C. Los resultados mostraron que los compactos de Cu-recubiertos tienen densidades en verde relativas mayores que las de los mezclados de forma convencional para cada contenido de cobre y la presión de compactación, lo que significa que los polvos revestidos tienen una mayor compresibilidad que los no revestidos. La densidad en verde relativa aumentó con el aumento de la presión de compactación y el contenido de cobre hasta un 75% con un contenido de 30% en peso de Cu, estos resultados se muestran en la figura 2.10.

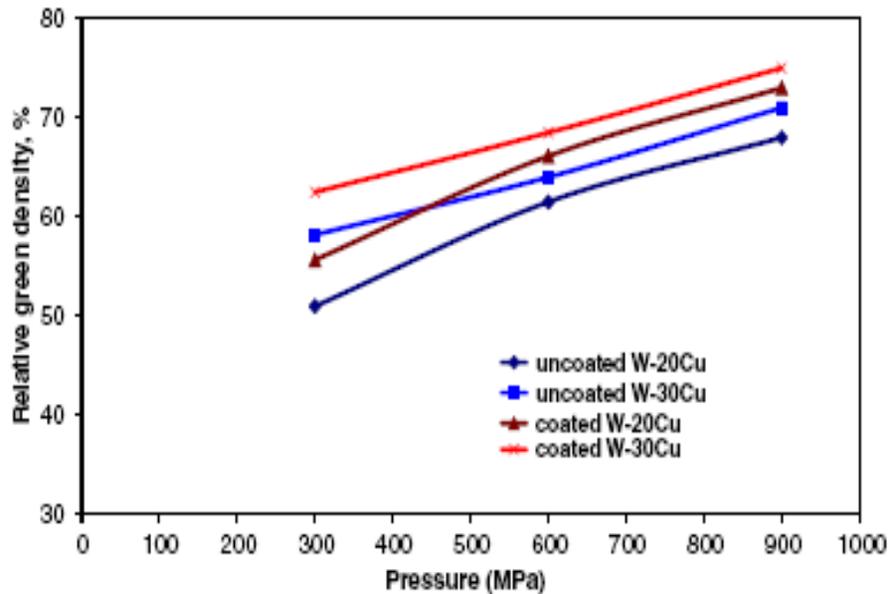


Figura 2.10 Cambios de densidad relativa de materiales compósitos W-Cu vs. presión de compactación ^[58].

En general, los compósitos hechos a partir de polvos de tungsteno recubiertos con cobre mostraron una mayor densidad, dureza, resistencia a la compresión, y la conductividad eléctrica que los compósitos hechos a partir de polvos elementales mezclados. Sin embargo, el coeficiente de expansión térmica y la resistividad eléctrica de los materiales compósitos de Cu-recubiertos mostró valores más bajos como se muestra en la figura 2.11. Se puede notar que los compósitos W-Cu recubiertos o mezclados de forma convencional presentan un CET más bajo que el del cobre puro. Además, se observa que CET de los compósitos W-Cu aumenta con el aumento del contenido de cobre.

Por otra parte, los compósitos recubiertos exhibieron los CET más bajos que los compuestos fabricados por el método de mezclado convencional en el mismo rango de temperatura. En materiales compuestos W-Cu, la alta expansión térmica del Cu se ve limitada por el menor CET de partículas de W. Por lo tanto, el CET del compósito se ve afectada por la distribución de Cu, así como la matriz de W. Como resultado, los compósitos W-Cu hechos a partir de polvos recubiertos presentan menor CET. Puesto que el cobre electrolítico consiste en la deposición de átomos de cobre en la superficie de las partículas de W, existe una distribución de cobre más homogénea dentro de la matriz de W después de la sinterización. Obviamente,

las estructuras de W-Cu hechas de partículas recubiertas son más homogéneas que los obtenidos mediante el uso de una mezcla de W y Cu en polvo.

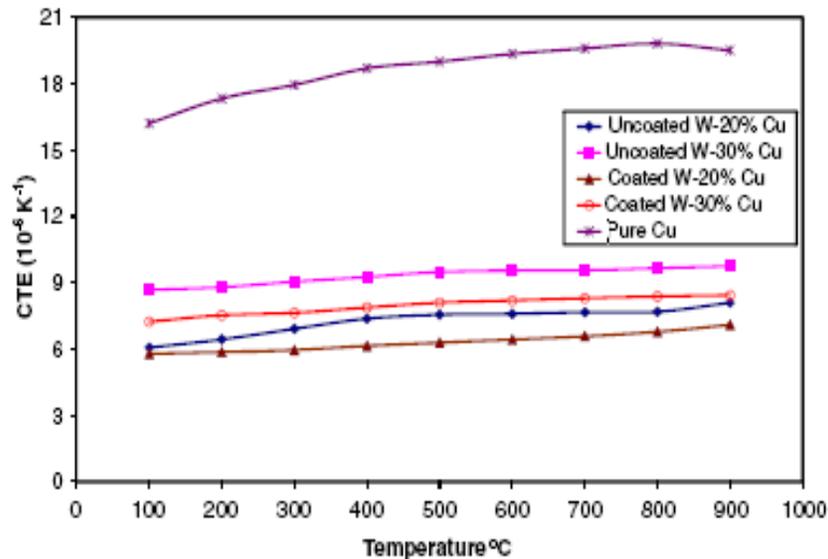


Figura 2.11 CET vs. temperatura para materiales compactados a 600 MPa y sinterizados a 1400°C [58].

Otro sistema muy estudiado ha sido el sistema Cu-Al₂O₃. Mukhtar y col. [59] sintetizaron polvos nanocompuestos por medio de dos rutas; molienda de alta energía y tratamiento térmico a 150, 300, 400 y 500°C durante 1 hora, respectivamente. Posteriormente se determinó la estabilidad térmica de la microestructura y los cambios en la microdureza en función de las temperaturas de recocido. Los resultados arrojaron que los polvos molidos y recocidos a 150°C recrystalizaron lo que conduce a la disminución significativa en la densidad de dislocaciones y una ligera disminución de la microdureza aunque no reportan resultados. El aumento de la temperatura de recocido a 400°C causó un ligero engrosamiento de los granos de Cu y una correspondiente ligera disminución en la microdureza. Además el aumento de la temperatura de recocido a 500°C provoca engrosamiento significativo de los granos de Cu y causa una disminución significativa de la microdureza confirmando que el Cu-10% vol. de Al₂O₃ nanocompuesto es térmicamente estable únicamente a temperaturas de hasta 400°C.

Por otro lado León y col. [10] se centraron en el estudio del comportamiento de compresibilidad de los polvos de Cu-Al₂O₃ en la preparación de los compactos de los compósitos a través de dos métodos, una técnica de metalurgia de polvos y mezcla convencional, y un método modificado de deposición química y metalurgia de polvos. Se evaluó el efecto del contenido cerámico sobre la densificación durante la compactación. Los experimentos se realizaron utilizando partículas de alúmina recubiertos de cobre no electrolítico con tamaño de partícula medios de 58.3 μm y dos tamaños de polvos de cobre, 17.6 μm y 60 μm, utilizados para ajustar el contenido de partículas cerámicas de 30, 40, 50 y 60% en volumen. La respuesta de la presión-densidad mostró una disminución de la porosidad con el aumento de contenido de metal, pero ningún efecto con el tamaño de las partículas de cobre. La densificación fue ligeramente superior (76.8%) cuando se utilizó materiales de relleno recubiertos o metalizados; el tratamiento de la superficie también eliminó los contactos entre partículas y redujo la cantidad de huecos que proporcionan interfaces limpias lo cual es beneficioso para las propiedades térmicas de materiales compósitos de Cu/Al₂O₃ para aplicaciones funcionales. Lo anterior se puede observar en la figura 2.12.

Otro trabajo realizado por León y col. [60] estudiaron compósitos fabricados mediante sinterización por impulsos de corriente eléctrica (PECS) con un contenido de 30 a 60% vol. de cerámico. Los materiales compósitos se consolidaron a 900°C y 100 MPa durante 10 minutos al vacío. Una densificación máxima de 96.6% se obtuvo para los compósitos con 30% de AlN; se observó que cuanto mayor sea el contenido de cerámico, menor es la densificación. A comparación del trabajo anterior presentado por los mismos autores [6], el valor obtenido en los ensayos de densificación (aún y cuando el material de refuerzo es distinto) indican que la técnica de procesamiento de compósitos metal-cerámico mediante PECS es mejor que la ruta convencional de metalurgia de polvos y el método modificado de deposición química. Los materiales compósitos presentan propiedades interesantes para aplicaciones de empaquetamiento electrónico. Se observó una clara reducción de la conductividad térmica con el contenido de cerámico; la conductividad disminuyó desde 180 hasta 71 W/mK utilizando 30% y 60% en volumen de AlN, respectivamente. El CET también se redujo desde 13.1 hasta 8.9 μm/m°C para las mismas relaciones de metal-cerámica. La conductividad térmica experimental fue siempre inferior a los valores calculados por los modelos teóricos, lo que se

atribuye principalmente a los efectos de microestructura, tales como la porosidad, la distribución de fases, y la sensibilidad al contenido de oxígeno reticular del refuerzo AlN.

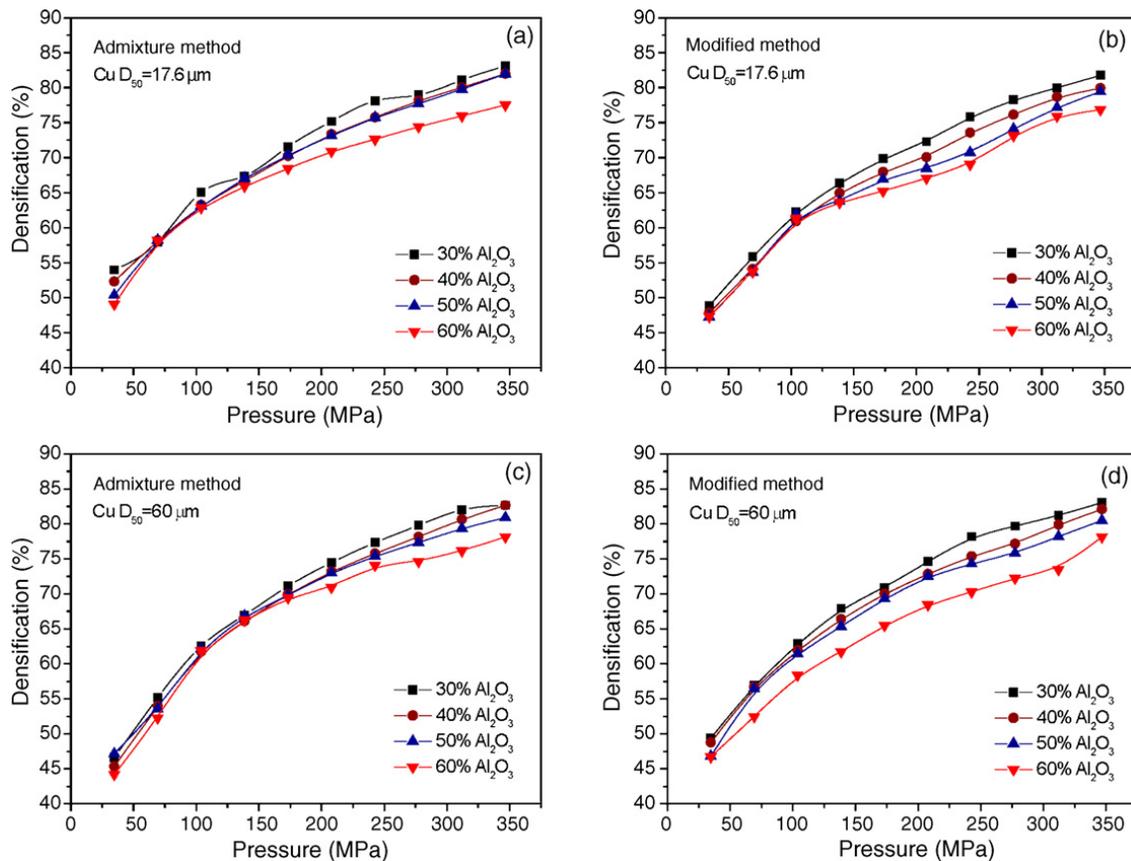


Figura 2.12 Curvas de compresibilidad de Cu-Al₂O₃ preparados por la ruta de mezcla convencional (a) y (c) y Cu-Al₂O₃ preparado por la ruta modificada (b) y (d) en función del tamaño de partícula del Cu y el contenido cerámico [10].

Celebi y col. [61, 62] estudiaron el sistema cobre adicionando 1, 2, 3 y 5% en peso de partículas de SiC en la matriz utilizando tamaños de partículas de refuerzo de 1, 5 y 30 μm. Los compósitos se produjeron por el método de metalurgia de polvos y sinterización la cual se llevó a cabo en un horno de atmósfera abierta a 700°C durante 2 h. Hicieron estudios de microscopía óptica y MEB los cuales mostraron que la distribución de la partícula reforzada era uniforme. El análisis de DRX indicó que los componentes dominantes en los materiales compuestos sinterizados fueron Cu y SiC. La densidad relativa y la conductividad eléctrica de

los materiales compuestos disminuyeron con el aumento de la cantidad de partículas de SiC y aumentaron con el aumento de tamaño de dichas partículas, variando de 96.2% a 90.9% para SiC de 1 μm y 97% a 95% para SiC con tamaño de 30 μm . La dureza de los materiales compuestos aumentó tanto con la cantidad y el tamaño de partícula de las partículas de SiC de 130 HV a 229 HV. Los ensayos de conductividad eléctrica de los materiales fue de 80% IACS (estándar de cobre recocido International) para SiC de 1 μm y de 83% IACS para SiC con 30 μm . Concluyendo que el compuesto de Cu-SiC de 30 μm tiene propiedades superiores a las del compuesto de Cu-SiC de 1 μm .

Yusoff y col. [63] así como Mahamat y col. [64] han estudiado compósitos Cu-WC obtenidos mediante molienda mecánica (MM). Yusoff y col. [63] llevaron a cabo el proceso de molienda mecánica en un molino de bolas planetario a diferentes tiempos de molienda (0 a 60 h), posteriormente fueron compactados y sinterizados con el fin de precipitar partículas de WC en la matriz de cobre. Los compósitos resultantes fueron caracterizados mediante DRX y MEB. Se evaluó la dureza y la conductividad eléctrica con la finalidad de estudiar el efecto del tiempo de molienda sobre la formación de compuestos nanoestructurados de Cu-WC y sus propiedades. Los resultados arrojan que no se detectó el pico de carbono en las mezclas en polvo después de la molienda. El WC y la fase W_2C se precipitaron sólo en el material sinterizado. El tiempo de molienda prolongado disminuyó el tamaño de los cristalitas, así como la tensión interna del Cu. La dureza del compósito fue mejorada de 30 HV a 0 h de molienda hasta 140 HV a 40 h, esto es debido a que después de 40 h de molienda se forma la fase WC acompañada de un incremento de la densidad de dislocaciones y el cobre reduce el tamaño de cristalitas donde el WC tiene una alta resistencia a la deformación.

Por otra parte, la dureza se ve incrementada posiblemente por la presencia de contaminación de hierro por los contenedores y bolas de molienda. Sin embargo la conductividad eléctrica se vio reducida con el aumento del tiempo de molienda de 75% IACS a 0 h hasta 55% IACS a 60 h. Una disminución significativa en la conductividad eléctrica después de 20 h de molienda es atribuida a la dispersión de los electrones de conducción como resultado de un gran número de dislocaciones generados por la molienda mecánica. Además, el volumen del límite de grano aumentó, generando así más barreras contra la trayectoria conductora.

Por su parte Mahamat y col. [64] fabricaron el mismo compuesto pero añadiendo 20% y 40% en peso de WC así como 5 y 10 % en peso de partículas de Ti, el resto fue Cu; los tiempos de molienda fueron 5 h y 10 h. La finalidad fue estudiar el compuesto mediante MEB, DRX y TEM donde obtuvieron los siguientes resultados: mediante el análisis de MEB concluyen que el tamaño de partícula final alcanzado para 5 y 10 h de molienda es el mismo y que al incrementar el contenido de Cu incrementa el tamaño de partícula debido a la soldadura en frío de un número mayor de partículas metálicas. Los estudios por DRX muestran que después de la molienda, la mayoría de los picos de Cu bajan su intensidad, los picos de WC y Ti desaparecen debido a que se encuentran en poca proporción y finalmente los estudios por TEM revelan que la estructura final es amorfa y no cristalina como lo era antes de ser sometidos a molienda mecánica, esto puede ser debido al efecto de la energía almacenada y también a la presencia de la fase metaestable.

Reyes y col. [65] reportaron el estudio de las propiedades eléctricas de la aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ producida por aleado mecánico. Las aleaciones fueron preparadas usando un molino planetario de bolas, con tiempos de 30 h, 45 h y 60 h de molienda. Posteriormente, los polvos aleados fueron compactados y sinterizados. La caracterización eléctrica fue llevada a cabo mediante curvas de resistividad en función de la temperatura, por el método de las cuatro puntas en un PPMS, en el rango de 5-300K como se muestra en la figura 2.13.

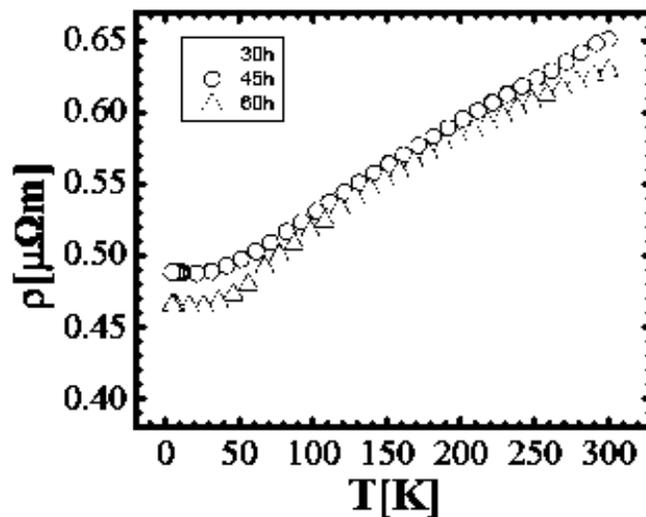


Figura 2.13 Resistividad en función de la temperatura para la aleación de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ y diferentes tiempos de molienda [65].

Las curvas de resistividad en función de la temperatura se ajustaron mediante el modelo de Bloch-Grüneisen obteniendo la temperatura de Debye para cada una de las aleaciones que resultó mínima para la muestra de 60 h de molienda en la aleación de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ es menor que la de la aleación de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ con el mismo tiempo de molienda esto es atribuido a la inclusión del Ni en la red cristalina, el cual permite crear una solución sólida en la red cristalina del Cu. La temperatura de Debye de las aleaciones $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ disminuye para la muestra de 60 h de molienda, se intuye que esto es debido al aumento en las tensiones residuales en la red. La temperatura de Debye de las aleaciones $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ y $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ es mucho menor que la del Cu puro, mostrando así que a medida que se incorpora un nuevo elemento a la red del cobre, se produce una disminución significativa de la temperatura de Debye.

Rodríguez y col. [66] presentan un método de obtención y caracterización de muestras masivas de cobre con tamaño de grano ultrafino (inferior a $1\ \mu\text{m}$) y nanocristalino (inferior a $100\ \text{nm}$). La fabricación del cobre se realizó inicialmente por el método de molienda/aleado mecánico, obteniendo un polvo de estructura nanocristalina que posteriormente fue consolidado por medio de un proceso de compactación en caliente a alta presión. Las muestras de Cu fueron caracterizadas mediante MEB analizando la evolución del tamaño de grano durante todas las etapas del proceso de fabricación, determinando las condiciones necesarias para desarrollar muestras en una amplia gama de tamaños de grano. La caracterización mecánica indicó un incremento en la microdureza hasta valores de $3.40\ \text{GPa}$ para el polvo sin consolidar. La resistencia a compresión aumentó al reducir el tamaño de grano, obteniendo un límite elástico de $650\ \text{MPa}$ para compactos sinterizados con tamaños de grano de $\sim 62\ \text{nm}$.

2.6.2 Sistemas base aluminio

La tabla II-7 muestra los valores comparativos de dureza obtenidos por diferentes autores en distintos sistemas base aluminio obtenidos por diferentes rutas de procesamiento.

Tabla II-7 Valores de dureza para diferentes compósitos base aluminio obtenidos mediante diferentes rutas ^[67-70].

Sistema	Ruta de procesamiento	Dureza (HV)
Al- α -Al ₂ O ₃ ^[67]	Molienda Mecánica (MM)	180
Al-Cu/Al ₂ O ₃ ^[68]	Prensado en caliente (HP)	174
Al-Cu/TiC ^[69]	Metalurgia de polvos y Molienda Mecánica (PM y MM)	174
Al-SiC ^[70]	Prensado en caliente (HP)	220

Razavi y col. [67] estudiaron un compósito nanoestructurado de Al reforzado con 20% en peso de partículas submicrónicas de α -Al₂O₃ los cuales fueron obtenidos mediante molienda de alta energía en un molino de bolas planetario. Los resultados muestran que la adición de partículas de alúmina tiene un efecto drástico en el tamaño, morfología y grado de compactación del polvo. Mediante microscopía electrónica de barrido se demostró una distribución homogénea del refuerzo sobre la matriz de aluminio al alcanzar el estado estacionario en el proceso de molienda, lo cual incrementó la dureza del polvo debido a una matriz nanoestructurada y el fortalecimiento de ésta por la dispersión de óxidos. El efecto de la matriz de Al nanoestructurada y la presencia de partículas de alúmina aumentan la dureza del polvo de Al monolítico (90HV) hasta 180 HV cuando se trató del compósito. Burak y Mehmet [68] estudiaron un compósito base Al-Cu reforzado con partículas de Al₂O₃ el cual se obtuvo con éxito utilizando el método de prensado en caliente convencional (HP) donde además añadieron una sinterización del material a 1000°C durante 30 minutos donde los resultados de dureza indican un aumento de 60 a 174 HV añadiendo esta etapa al proceso de fabricación de tal compósito. Por su parte, Nemati y col. [69] investigaron el grado de dureza obtenida en nanocompósitos cuya matriz estaba compuesta de Al y 4.5% en peso de Cu y reforzada con partículas de TiC de 0 a 10% en peso, dicho nanocompósito fue producido mediante la ruta de metalurgia de polvos en un molino de bolas planetario. La consolidación se llevó a cabo por prensado uniaxial a 650 MPa. Posteriormente la sinterización se llevó a cabo a 400°C durante 90 min. Los resultados indicaron que como el tamaño de las partículas de TiC se reduce a escala nanométrica y el contenido de TiC se incrementa hasta niveles óptimos, la dureza del

material compuesto aumenta de forma significativa de 98 a 174 HV al incrementar la fracción volumétrica del TiC. Mientras que Kollo y col. [70] estudiaron un compuesto base aluminio reforzado con nanopulvos de SiC obtenidos por molienda de alta energía. Los compósitos compactados por prensado en caliente mostraron un aumento en la dureza ($HV_{20}=220$) y una disminución en el tamaño de los cristalitas de 220 a 55 nm con el contenido de nano-SiC creciente desde 1 hasta 20% en volumen. Como se puede observar los valores de dureza están entre 170 y 220 HV para cualquier tipo de procesamiento empleado, el mayor valor de dureza se atribuye al mayor porcentaje de partículas presentes en el compuesto y por otro lado también puede observarse que mediante molienda mecánica se obtiene casi el doble del valor de dureza para el compuesto en comparación al valor de dureza de la matriz en estado monolítico.

Por otro lado algunos autores han realizado trabajos en compósitos con matrices base aluminio y han medido los valores de microdureza. La tabla II-8 enlista los valores de microdureza obtenidos para tres compósitos base aluminio obtenidos por diferentes rutas de procesamiento.

Hafeez y Senthilkumar [71] estudiaron diferentes sistemas de polvos, Al6063, Al6063/_{1,5} Al₂O₃, Al6063/_{1,5}Y₂O₃ y Al6063/_{0,75}Al₂O₃/_{0,75}Y₂O₃ utilizando un pre-mezclado convencional y examinaron la microdureza de estos polvos nanocompósitos. Entre los diferentes nanocompósitos investigados, se encontró que Al6063/_{0,75}Al₂O₃/_{0,75}Y₂O₃ combinado es más eficaz ya que incrementa la microdureza del nanocompósito debido a la presencia de partículas duras. Los valores en el orden correspondiente a como se enlistan al inicio de este párrafo son los siguientes: 41, 44, 44 y 46 HV.

Tabla II-8 Valores de microdureza para compósitos base aluminio obtenidos por distintas rutas de procesamiento [70,-72].

Sistema	Ruta de procesamiento	Microdureza (HV)
Al-Y ₂ O ₃ Y Al-Al ₂ O ₃ [71]	Mezcla convencional	41-46
Al-SiC [70]	Prensado en caliente (HP)	205-420
Al/B ₄ C [72]	ARB	362

Por su parte, Alizadeh y col. [72] estudiaron compósitos Al/B₄C nanoestructurados con un tamaño medio de grano de 151 nm los cuales se fabricaron con éxito en forma de hojas, mediante el uso de proceso de unión rollo acumulativo (ARB). Además, el Al monolítica (sin partículas de B₄C) también fue procesada por el mismo método con la finalidad de comparar. La microestructura de los compósitos evaluada por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, reveló que las partículas de B₄C se encuentran adecuadamente distribuidos en la matriz de Al. Los resultados para propiedades mecánicas revelan que la resistencia a la tracción del material compuesto en el ciclo final de ARB alcanza un valor máximo de 362 MPa al final del séptimo ciclo, que es aproximadamente 1.2 veces mayor que la de la Al monolítica producido utilizando el mismo proceso, mientras que la microdureza tanto de los compósitos y el Al monolítico aumentó como resultado del proceso de ARB. En estos resultados se puede ver claramente que la ruta de procesamiento de compósitos metal-cerámico por ARB y prensado en caliente tiene mejores resultados que la ruta de mezclado convencional.

Algunos autores se han enfocado en medir otras propiedades como la resistencia a la compresión en compósitos base aluminio. Farnoush y col. [73] estudiaron mezclas de polvos de Al-AlN con 0.5 y 10% en peso de AlN los cuales eran aleados mecánicamente en un molino de bolas planetario en atmósfera de argón hasta 25 h. El comportamiento de compresibilidad de las muestras obtenidas fue investigado en una amplia gama de presión de compactación de 62.5 hasta 875 MPa. Se demostró que la presencia de 10% en peso de AlN conduce a una reducción en la velocidad de endurecimiento después de 15 h de molienda. Las características morfológicas de las muestras mostraron que después de 15 y 25 h de molienda, un polvo equiaxial en estado estacionario puede ser sintetizado en el caso de Al-10% de AlN y Al-5% de AlN, respectivamente.

Por su parte, Scudino y col. [74] estudiaron compuestos de matriz metálica de Al reforzadas con diferentes cantidades de polvo vítreo (Zr₅₇Ti₈Nb_{2.5}Cu_{13.9}-Ni_{11.1}Al_{7.5}) los cuales fueron aleados mecánicamente y producidos por metalurgia de polvos, y sus propiedades mecánicas se evaluaron mediante ensayos de compresión a temperatura ambiente. Los ensayos de compresión muestran que la adición del refuerzo de vidrio aumenta la resistencia del Al puro

de 155 a 250 MPa del compuesto, al tiempo que conserva la deformación plástica apreciable con una tensión de fractura que oscila entre 70% y 40%.

Otra propiedad que ha sido medida es la resistencia a la tracción, Liu y col. [75] estudiaron un compuesto de matriz de aluminio AA6061 reforzado con partículas de AlN el cual fue producido mediante moldeo por inyección. El material resultante logró obtener una densidad de sinterización de ~97% después de sinterizar a 640°C durante 2 h en atmósfera de nitrógeno. Después de un tratamiento térmico T4, la resistencia a la fluencia, resistencia a la tracción y el alargamiento de la inyección de polvos moldeados eran ~120 MPa, ~260MPa y 8%, respectivamente. Las piezas híbridas mostraron buena adhesión interfacial y estaban libres de distorsión.

Por su parte, otros autores han evaluado la resistencia al desgaste en materiales híbridos base aluminio los cuales se describen. Abdoli y col. [76] estudiaron la resistencia al desgaste de un compuesto nanoestructurado Al-AlN fabricado por metalurgia de polvos mediante molienda mecánica en un molino de bolas planetario con diferentes contenidos de refuerzo (0, 2.5, 5 y 10% en peso), luego de 25 h de molienda los polvos fueron compactados de forma uniaxial en un troquel de acero y posteriormente sinterizados a 650°C durante diferentes tiempos. De acuerdo a los estudios realizados se obtuvo que se produjo la densificación de compactos dentro de 20 min de Al y Al-2.5% en peso, mientras que se prolongó dicha densificación a 30 min para materiales compuestos con 5 y 10% en peso de AlN debido a la presencia de las partículas cerámicas las cuales son más resistentes a la deformación. La sinterización de materiales compuestos se fue degradando con el aumento del % volumen de refuerzo. La resistencia al desgaste se mejoró mediante el aumento de fracción volumétrica de AlN y ésta mejoría fue más pronunciada en mayor fracción de refuerzo.

Ureña y col. [77] estudiaron el desgaste por deslizamiento en seco de una aleación de aluminio AA6061 reforzado con partículas de SiC y fibras cortas de carbono recubiertas de metal; se aplicaron recubrimientos protectores a las partículas de SiC (SiO₂ por vía sol-gel) y en fibras de carbono (Ni o Cu por recubrimientos electrolíticos) que producen efectos sinérgicos para el comportamiento de desgaste de los materiales compósitos fabricados, en comparación con el uso de refuerzos no recubiertos.

Las conclusiones más relevantes fueron los siguientes: en todos los casos, ya sean tasas de desgaste leve o ultra-leve, se observaron en todos los materiales compuestos. En el caso de los materiales compuestos SiC_p, el mecanismo de desgaste fue controlado por la formación de una capa mecánicamente mixta que consiste de una mezcla de SiC_p triturada, óxidos de la matriz y del pin. Los compósitos fabricados de forma dúplex (refuerzos SiC y carbono) no recubiertos presentan mejor comportamiento de desgaste que materiales compuestos reforzados con sólo SiC_p debido al efecto lubricante de las fibras de carbono.

Mizuuchi y col. [78] estudiaron un compósito base Al reforzado con partículas dispersas de AlN (5% en peso); fabricados mediante el proceso de sinterización Spark Plasma (SPS). Los compósitos fabricados de tal manera pueden ser bien consolidados en un rango de temperatura entre 798 K y 876 K para una duración de calentamiento de 1.56 ks. Las microestructuras de los materiales compósitos se examinaron por microscopía electrónica de barrido y no se detectó producto de reacción en la interfase entre la partícula de AlN y la matriz Cu-Al.

La tabla II-9 muestra los valores de densidad relativa obtenida por algunos autores para distintos sistemas con matriz de aluminio.

Tabla II-9 Valores de densidad relativa de algunos compósitos base Al obtenidos por diferentes rutas de procesamiento [7,78-79].

Sistema	Ruta de procesamiento	Densidad relativa (%)
Al-AlN [78]	Sinterización Spark Plasma (SPS)	~100
Al-fibras Saffil [79]	Prensado en caliente (HP)	86
AlN/Cu [7]	Sinterización por pulsos eléctricos (PECS)	96.6

La densidad de empaquetamiento relativa de la relación Al/AlN compuesto era casi el 100% cuando la fracción de volumen de AlN es entre 40% y 60%. Moreno y González [79] estudiaron tres materiales en polvo: Al puro, Alumix 13 (Al-4.5% en peso Cu 0.5 Mg 0.2 Si) así como Alumix 13 reforzado con 15 % en peso de fibras cortas Saffil y todos ellos compactados en caliente a 80°C de forma uniaxial en un rango de 250 a 386 MPa de presión

para estudiar su comportamiento a la compactación. Las densidades relativas finales fueron superiores a 0.95 para todos los polvos no reforzados y 0.86 para el material compuesto reforzado con fibras. Esto es debido a la deformación adicional que se necesita para que las partículas metálicas puedan llenar la porosidad generada por las fibras cerámicas. En el nivel de la máxima presión aplicada (380 MPa), no se detectó la rotura de las fibras. Se puede notar que de los métodos de fabricación de los materiales compósitos mencionados en la tabla II-9, el método de sinterización por pulsos eléctricos (PECS) y el método de sinterización Spark Plasma (SPS) son los mejores por encima del prensado en caliente convencional.

Por otra parte, existen otras investigaciones en otros tipos de sistemas que se describen a continuación:

Guzmán y col. [80] estudiaron la obtención de polvos de una aleación Ag-ZnO para uso en contactos electrónicos, mediante un proceso combinado de aleado mecánico y molienda reactiva. El procedimiento experimental se dividió en dos etapas. En la primera de ellas, polvos de Ag y Zn fueron aleadas mecánicamente bajo atmósfera de Ar, utilizando un molino SPEX 8000D. En la segunda etapa, los polvos obtenidos mediante aleado mecánico fueron sometidos a molienda reactiva, bajo atmósfera de aire y utilizando etanol como agente de control. La caracterización microestructural de los polvos fue realizada mediante difracción de rayos X y microscopía óptica. En base a los resultados obtenidos, se concluye que mediante la combinación de aleado mecánico y molienda reactiva, es posible obtener polvos con una fina y homogénea distribución de precipitados de ZnO en una matriz de Ag.

Dos Santos y Schaeffer [81] fabricaron un compósito WC-20% Ni obtenido mediante una técnica de molienda de alta energía y estudiaron los efectos del tiempo de molienda sobre las propiedades del material. Los tiempos de molienda fueron de 1, 2, 4, 8, 16, 32 y 64 horas. Los polvos de partida se caracterizan por láser, SEM y EDS. El análisis microestructural de las muestras sinterizadas se realizó por microscopía óptica, microdureza y densidad por Arquímedes.

Los mejores resultados para el compósito WC-20% de Ni se lograron para 8 horas de molienda, donde la densidad y la dureza alcanzó 97.09% y 1058 \pm 54 HV, respectivamente, después de la sinterización. A mayores tiempos de molienda, después de 8 horas, tenían un

efecto perjudicial sobre las propiedades del material. Esto es debido a los cambios en las características morfológicas de los polvos y su empaquetamiento durante la compactación, que fueron causados por el aumento de los niveles de deformación de partículas y el endurecimiento. Por su parte Wei y col. [82] presentaron una vía rápida para la preparación de cementado ultrafino de WC, que combina la síntesis in-situ del polvo compuesto WC-Co y la compresión isostático en caliente (HIP) del material compuesto. El material sinterizado (HIP) WC-Co tiene una estructura homogénea y de grano ultrafino, y sobre todo una distribución uniforme de la fase aglutinante en la matriz de WC, que se atribuye a la dispersa distribución de Co en la matriz de WC. El WC ultrafino cementado tienen una excelente combinación de las propiedades mecánicas, con la resistencia a la rotura transversal de 3860 MPa. Los autores describen que el presente método tendría potencial para ser desarrollado a nivel industrial para la producción a gran escala de WC ultrafino para ser comercializado como materia prima para empaquetamientos electrónicos y otros componentes.

Ma y col. [83] reportaron la fabricación de compósitos en el sistema Mg-Fe₃O₄ sinterizados a 630°C. El proceso de sinterización permitió obtener compósitos reforzados in-situ con partículas de Fe y nanoalambres de Mg; esto es posible por la conversión de la fase Fe₃O₄. De acuerdo a los autores el coeficiente de expansión térmica (CET) mostrado por los compósitos obtenidos los hace apropiados para aplicaciones de empaquetamiento electrónico, aunque no reportan los valores de las propiedades termo-físicas.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 CARACTERÍSTICAS DE POLVOS PRECURSORES

En la preparación de compósitos Cu-Ag/AlN se emplearon polvos comerciales de diferentes proveedores. Los polvos de cobre y plata forman la matriz del compósito, mientras que el nitruro de aluminio es empleado como material de refuerzo. La tabla III-1 presenta las características principales y proveedores de los materiales.

Tabla III-1 Polvos precursores en la preparación de compactados Cu-Ag/AlN.

Material	Proveedor
Cobre	Atlantic Equipment Engineers, 99.8% , malla -100
Plata	Aldrich, 99%, malla 5-8 μm
Nitruro de aluminio	Atlantic Equipment Engineers, 99.9%, malla -325

3.1.1 Mezclado en seco

Los polvos precursores fueron mezclados en seco en un molino de bolas convencional empleando bolas cerámicas de alúmina de 3 mm de diámetro como medio de molienda en contenedores plásticos con una capacidad de 1 litro. Aproximadamente 60 gramos de mezcla homogénea fueron preparados en tiempos de mezclado de 60 minutos, empleando una relación peso mezcla/bolas de 1:3. La mezcla de polvos inicial se preparó con las siguientes proporciones: 99% e peso de Cu y 1% en peso como matriz, el cual representa el 95% en volumen del compósito, con 5% en volumen de AlN como refuerzo. Al finalizar este proceso de mezclado en seco los polvos se utilizan como mezcla convencional para los experimentos

de molienda mecánica. La relación en gramos para la molienda convencional se muestra en la tabla III-2.

Tabla III-2 Composición de mezcla para preparación de mezcla convencional.

Material	Peso (g)
Cu	56.43
Ag	0.57
AlN	3

3.1.2 Molienda mecánica

El proceso de molienda mecánica se llevó a cabo en un molino de bolas planetario de alta energía para uso de laboratorio RESTCH PM 400 MA, figura 3.1 a). Se colocaron 5 g de una mezcla convencional de polvos. La molienda se efectuó empleando contenedores y bolas de molienda de acero inoxidable, figura 3.1 b). Se empleó una relación en peso/bolas de 1:8, y tres gotas de ácido acético como agente controlador del proceso. Los experimentos de molienda mecánica se llevaron a cabo a temperatura y atmósfera ambiente a diferentes tiempos: 1, 2, 4, 8, 16 y 24 h.



Figura 3.1 a) Molino planetario de alta energía RESTCH PM 400 MA y b) contenedores de acero inoxidable.

Las variables utilizadas en el proceso de molienda mecánica son importantes, ya que influyen en las propiedades finales del compuesto, para este proyecto, las variables que se utilizaron se resumen en la tabla III-3.

Tabla III-3 Variables empleadas para el proceso de molienda mecánica.

Variables del proceso de MM	
Relación de bolas	1:8
Diámetro de bolas	10 mm.
Capacidad del contenedor	25 ml.
Material del contenedor y medios de molienda	Acero inoxidable
Velocidad	200 rpm
Temperatura	Ambiente
Atmósfera	S/atmósfera controlada
ACP	Ácido acético

3.2 CARACTERIZACIÓN DE POLVOS PRECURSORES Y POLVOS DE MOLIENDA MECÁNICA

3.2.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica para la determinación e identificación de estructuras cristalinas. Se practicaron análisis por rayos X para determinar la posible presencia de impurezas en las materias primas así como en los polvos sometidos a diferentes tiempos de molienda mecánica. El difractor utilizado fue un SIEMENS D-5000 en el rango de detección de 20 a 80 grados a velocidad de muestra de 0.01 pasos/segundo, con radiación de lámpara de cobre ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Se ensayaron muestras de Cu, Ag y AlN así como la mezcla de polvos convencional y los polvos compósitos Cu-Ag-AlN.

3.2.2 Determinación de tamaño de partícula

Para la determinación del tamaño y distribución de partícula se utilizó un analizador centrífugo de partícula HORIBA CAPA 300, cuyo principio de funcionamiento es la

sedimentación de polvos y cuantificación por medio de transmitancia de luz. Para llevar a cabo esta técnica, se pesaron alrededor de 20 g de polvo por muestra.

3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento diseñado para estudiar en alta resolución la superficie de los sólidos. Los polvos de partida así como los polvos compósitos Cu-Ag-AIN, fueron observados en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM6400 en modo de electrones secundarios y retrodispersados. Se estudió la morfología y grado de agregación de los polvos, así como características estructurales de los mismos. Se efectuaron análisis químicos puntuales y mapeos de distribución elemental mediante la herramienta EDS Bruker a polvos precursores y polvos de molienda.

3.2.4 Área superficial específica

El equipo empleado para llevar a cabo la medición del área superficial fue un determinador de área superficial BET Horiba-9600 el cual utiliza el método de flujo de gas para adquirir las curvas de adsorción y desorción del gas sobre la muestra. Para realizar la medición se utilizaron 2 g de muestra en polvo, las muestras ensayadas fueron los polvos precursores y polvos de molienda.

3.2.5 Densidad aparente

Las densidades aparentes de los polvos precursores y los polvos compósitos Cu-Ag-AIN se obtuvieron por medio de un picnómetro de helio marca Micrometrics modelo AccuPyc 1330 el cual mide el volumen y la densidad verdadera utilizando la técnica de desplazamiento de gas. Para llevar a cabo esta técnica, se pesaron 30 g. aproximadamente de cada muestra en polvo. Las muestras ensayadas fueron polvos precursores así como los polvos obtenidos por molienda mecánica.

3.3 COMPACTACIÓN UNIAXIAL

La compactación uniaxial en frío se llevó a cabo en dados cilíndricos de acero grado herramienta en una prensa hidráulica manual CARVER 3853-0, figura 3.2 a). Se prepararon compactos cilíndricos de 19 mm de diámetro; se efectuaron cálculos en base a la geometría de

la muestra y la densidad de la mezcla de polvos para agregar la cantidad precisa que permitiera obtener compactos de aproximadamente 5 mm de espesor como se muestra en la figura 3.2 b). La presión aplicada fue en el rango de 34 a 760 MPa con una permanencia de 5 minutos. Finalmente se optó por ocupar la máxima presión (760 MPa).

Para elaborar las curvas de compresibilidad, durante la compactación se dejó un minuto de permanencia entre carga y carga aplicada para reducir el efecto de delaminación del compacto debido a la presencia de partículas duras de AlN en la matriz suave de Cu-Ag. Como lubricante sobre las paredes internas del dado, así como el émbolo y el punzón se utilizó una solución de estearato de zinc en alcohol etílico. Después del proceso de compactación, las muestras de cobre puro, cobre-plata así como los compactos de los polvos compósitos de Cu-Ag-AlN presentaron una rebaba que es necesario eliminar para dimensionarlas correctamente. Para ello, las muestra compactadas, fueron desbastadas con papel abrasivo de SiC grado 1200, empleando alcohol como agente lubricante. Las impurezas generadas en este paso se eliminan introduciendo la muestra en un baño de acetona con agitación por ultrasonido durante 10 minutos. A continuación, se procede a un secado en una mufla durante 24 horas a 90°C para eliminar completamente la humedad. Una vez realizada la compactación y la limpieza, las muestras fueron dimensionadas y pesadas para determinar su densidad. La densidad en verde del bulto se calculó a partir de las dimensiones geométricas de las probetas utilizando una balanza de precisión marca Ohaus. Una vez obtenidos los datos de cada compacto, el porcentaje de densificación se calculó mediante la ecuación 3.1 considerando los valores de densidad teórica de 8.96 g/cm³, 10.50 g/cm³ y 3.2 g/cm³ para cobre, plata y nitruro de aluminio respectivamente.

$$\% \text{ Densificación} = \left(\frac{\rho_r}{\rho_t} \right) \times 100 \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

Donde: ρ_r y ρ_t son la densidad real y la densidad teórica.

Las curvas de compresibilidad *presión vs. densificación* se elaboraron a partir del promedio de dos ensayos de compactación para cada muestra, observándose una buena reproducibilidad.

Además de las muestras de polvos compósitos Cu-Ag-AlN, también se realizaron ensayos de compresibilidad a los polvos precursores cobre, cobre-plata y nitruro de aluminio así como a la mezcla convencional de estos polvos siguiendo el mismo procedimiento. De manera complementaria, se evaluó la dureza Vickers de los compactos precursores, de la mezcla convencional y de polvos compósitos obtenidos a diferentes tiempos de molienda mecánica. Para determinar la dureza se utilizó una carga de 5 kg-fuerza utilizando un durómetro Nanovea Vickers Hardness Tester y los resultados se relacionaron con la conducta de las curvas de compresibilidad de las muestras.

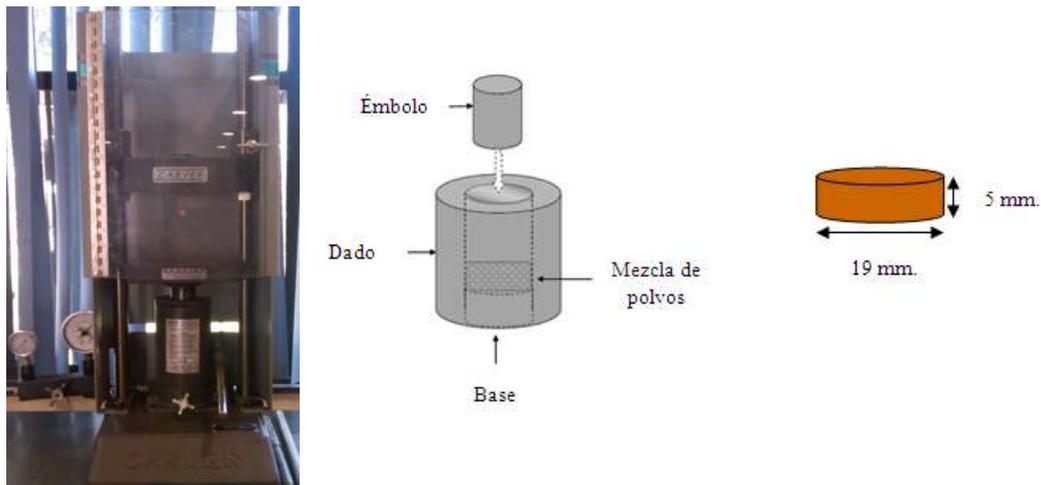


Figura 3.2 a) Prensa hidráulica manual CARVER 3853-0, b) Dado de compactación de acero grado herramienta utilizado para la compactación uniaxial de los polvos compósitos Cu-Ag-AlN y dimensiones del compacto en verde de los polvos.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE COMPACTOS EN VERDE

3.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido

La caracterización microestructural de los compactos en verde se efectuó por microscopía electrónica de barrido utilizando un microscopio JEOL-6400.

Las muestras de los compactos en verde fueron seccionadas en una cortadora de disco de diamante y desbastadas con papel abrasivo de carburo de silicio de granulometría de 600 a

2000, pulidas a espejo en paño utilizando una solución de abrasivo de diamante de 7 μm y 3 μm . Fueron examinados tanto en la superficie longitudinal así como por su sección transversal, con la finalidad de observar el comportamiento de los particulados ante la presión aplicada.

3.4.2 Dureza

Para determinar la dureza de los compactos en verde de Cu-Ag-AlN obtenidos a diferentes tiempos de molienda el equipo utilizado fue un indentador Vickers (Nanovea Vickers Hardness Tester). El principio de ésta técnica consiste en medir la longitud de la huella d registrada por el equipo, determinándose el valor de la dureza mediante la ecuación (3.2).

$$HV = \frac{1.8844F}{d^2} \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

Donde: HV es la dureza Vickers, F es la carga aplicada y d es la longitud de la huella.

Para tal efecto, se prepararon las muestras para obtener una superficie plana mediante un desbastado fino con papel de carburo de silicio de los grados 800 a 1500. El indentador piramidal penetra la muestra con una carga de 5 kg.-fuerza, la cual se mantuvo 15 segundos y finalmente es retirada. Se obtuvieron siete mediciones de cada muestra en diferentes zonas de su superficie, se eliminó el valor más alto y el más bajo para sacar un promedio y obtener el resultado de dureza final para cada compacto.

3.5 FABRICACIÓN DE COMPÓSITOS Cu-Ag/AlN

Como se mencionó anteriormente, la compactación de los compactados Cu-Ag-AlN se llevó a cabo aplicando presiones e el rango de 34 a 760 MPa de forma continua.

Una vez preparadas las mezclas, se efectuó el proceso de sinterización, mismo que se llevó a cabo en un horno horizontal Lindberg. Los compactos fueron colocados en una placa de grafito de 2.5 cm de espesor y 15 cm de longitud recubierta superficialmente con solución de estearato de zinc en alcohol con la finalidad de evitar la adhesión de las muestras con la

superficie de la placa del grafito. La etapa de sinterización se llevó a cabo a 950°C durante 4 horas e atmósfera de argón. La figura 3.3 muestra la curva del ciclo térmico.

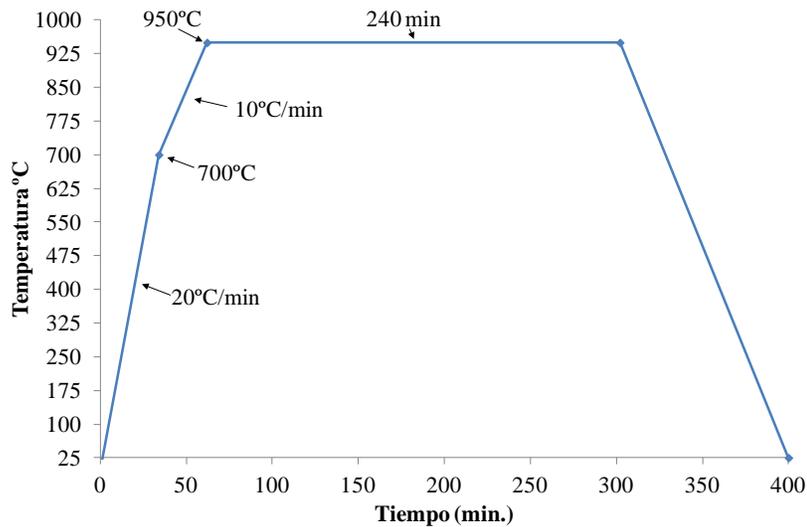


Figura 3.3 Ciclo térmico empleado para sinterización de compósitos Cu-Ag/AlN; tiempo vs. Temperatura de trabajo.

Concluido el ciclo térmico, se dejó enfriar el horno, posteriormente se retiró la muestra en un baño de acetona, con agitación por ultrasonido durante 10 minutos y secado en una mufla a 60°C durante 24 horas. El propósito de esta parte experimental fue evaluar la densidad del material, en función de la carga aplicada, las muestras se midieron y pesaron antes y después de la etapa de sinterización.

3.6 CARACTERIZACIÓN DE COMPÓSITOS SINTERIZADOS Cu-Ag/AlN

Los compósitos Cu-Ag/AlN fueron caracterizados microestructuralmente mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X; así mismo la densidad de los compósitos se determinó mediante el método de Arquímedes. Otra técnica empleada para caracterizar los compósitos de forma mecánica fue mediante medición de microdureza y módulo de Young.

3.6.1 Caracterización microestructural

La caracterización de las muestras se realizó empleando diferentes técnicas de análisis, el estudio de microscopía se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido JEOL-6400; las muestras se analizaron mediante imágenes de electrones secundarios. La identificación de fases presentes se efectuó mediante difracción de rayos X, utilizando una radiación monocromática CuK_α ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) con una aceleración de voltaje de 40 Kv y una intensidad de corriente de 20 mA, el equipo utilizado fue un difractómetro SIEMENS D5000. El rango de barrido fue de 20° a 80° a una velocidad de muestra de 0.01° por segundo. Los compactos sinterizados fueron seccionados utilizando una cortadora de disco de diamante y desbastados con papel abrasivo de carburo de silicio de granulometría de 400 a 2000, los compósitos fueron pulidos a acabado de espejo en paño utilizando una solución de abrasivo de diamante de $3 \mu\text{m}$ y $1 \mu\text{m}$.

3.6.2 Caracterización física

Una propiedad importante en aplicaciones donde se requiere bajo peso es la densidad. También es conveniente determinar el porcentaje de porosidad abierta de los compósitos. La técnica empleada se describe con mayor detalle a continuación.

Densidad y porosidad

Se determinó la densidad de los compactos sinterizados sin presión externa siguiendo el principio de Arquímedes descrito por la norma ASTM C20-97. Éste método implica primeramente el pesado en seco de la muestra (D). Posteriormente, la muestra se mantiene durante 2 horas en agua destilada hirviendo y permanece inmersa por un mínimo de 12 horas. Pasado 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 (ρ_v) y la densidad relativa (ρ_r) se calcula de la siguiente manera como lo indican las ecuaciones 3.3 a la 3.5:

$$P (\%) = \frac{W-D}{V} = \frac{W-D}{W-S} \times 100 \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

$$\rho_v = \frac{D}{V} = \frac{D}{W-S} \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

$$\rho_r = \frac{\rho_v}{\rho_{th}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 3.5})$$

Donde: ρ_{th} es la densidad teórica (en el caso de los compósitos Cu-Ag/AlN es calculado por la regla de las mezclas) y V es el volumen exterior.

3.6.3 Caracterización mecánica

Se utilizaron técnicas no destructivas para la determinación de las propiedades mecánicas, microdureza y módulo de Young, del cobre puro, de la aleación Cu-Ag y de los compósitos Cu-Ag/AlN.

Microdureza

La determinación de microdureza de los compósitos Cu-Ag/AlN obtenidos a diferentes tiempos de molienda se llevó a cabo en un microdurómetro marca Micrometrics. El principio de ésta técnica consiste en medir la longitud de la huella d registrada por el equipo, determinándose el valor de la dureza mediante la ecuación (3.6).

$$HV = \frac{1.8844F}{d^2} \quad (\text{Ecuación 3.6})$$

Donde HV es la dureza Vickers, F es la carga aplicada y d es la longitud de la huella.

Para tal efecto, se prepararon muestras de compósitos superficialmente para obtener una superficie plana mediante un desbastado fino con papel de carburo de silicio de los grados 400 a 2000. El indentador piramidal penetra la muestra con una carga de 500 g. la cual se mantuvo 15 segundos y finalmente fue retirada. Se obtuvieron siete mediciones de cada compacto en

verde en diferentes zonas de su superficie, se eliminó el valor más alto y el más bajo para sacar un promedio y obtener el resultado de dureza final para cada compacto.

Módulo de Young

Se realizaron ensayos en probetas con forma de disco para las probetas sinterizadas utilizando un equipo de ensayos no destructivo GrindoSonic MK5 (J.W. LEMMENS N.V). El principio de esta técnica se fundamenta en la excitación por impulsos. La muestra a examinar se coloca sobre dos apoyos en sus extremos y se realiza la excitación mediante un golpe con un martillo pequeño en diferentes posiciones a lo largo del espécimen. Esta señal es aislada y la lectura es proporcional a la frecuencia, f , de vibración de la muestra. El cálculo del módulo elástico se efectúa por medio de la ecuación 3.7:

$$E = \rho \left(\frac{2 \cdot L \cdot f}{m} \right)^2 \quad (\text{Ecuación 3.7})$$

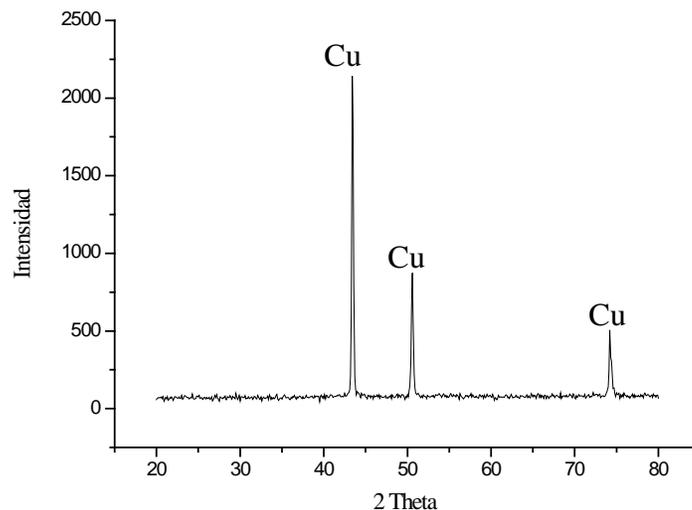
Donde m es el orden de la frecuencia de resonancia en oscilación armónica, ρ es la densidad calculada por las dimensiones y la masa de la muestra, finalmente L es la longitud de la muestra.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DE POLVOS PRECURSORES

4.1.1 Difracción de rayos X

Existe la posibilidad de que las partículas metálicas de Al y Cu presenten una delgada capa de óxido superficial. Si ésta fuera suficientemente gruesa, pueden haber problemas en la densificación en frío del compactado al reducir la deformación plástica del material. Con el fin de investigar si existe oxidación considerable en los polvos, se efectuaron estudios por difracción de rayos-x. Se encontró que los perfiles de difracción muestran únicamente la presencia de Cu y Ag metálicos en las muestras; esto es, de existir oxidación debe ser mínima pues no está en el rango de detección por la técnica de rayos X. Concluyendo entonces que análisis mediante rayos X para polvos de Cu, Ag y AlN confirma la pureza de cada material utilizado para la síntesis de polvos compósitos obtenidos por molienda mecánica, figura 4.1. Las reflexiones e intensidades concuerdan con los planos de difracción para las tarjetas JCPDS #03-065-9743 para el cobre puro, #01-087-0720 para plata pura y #03-065-3409 para el nitruro de aluminio.



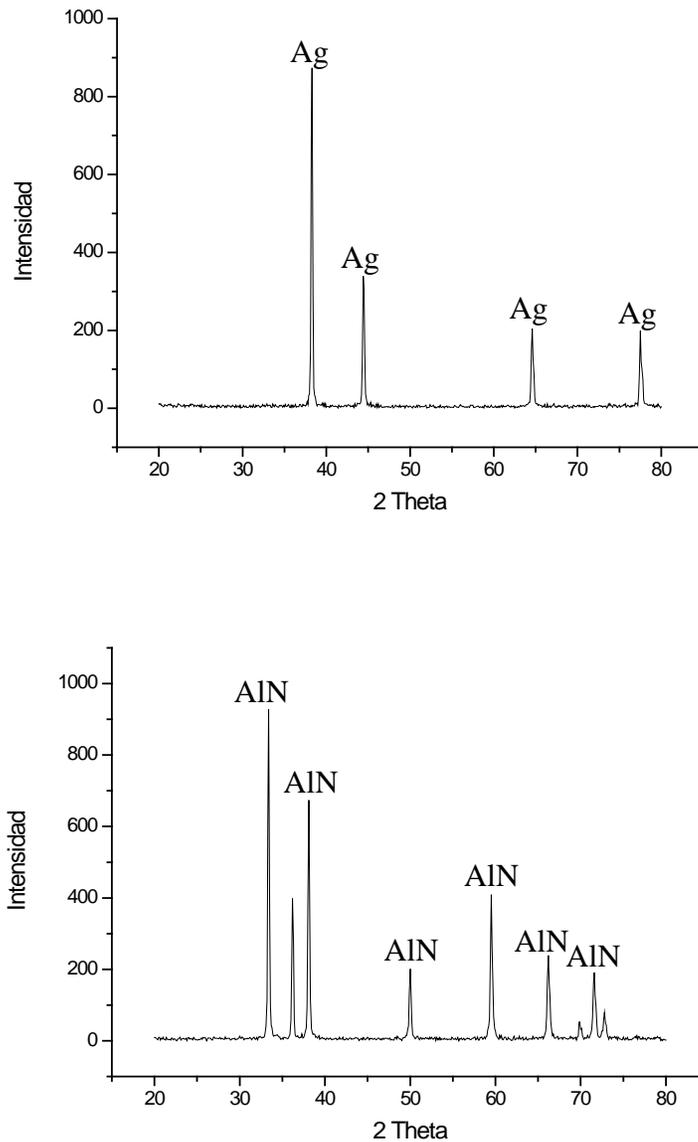


Figura 4.1 Patrones de difracción de rayos-X para a) cobre puro, b) plata pura y c) nitruro de aluminio puro.

4.1.2 Distribución y tamaño de partícula

El tamaño, la forma y la distribución de las partículas del refuerzo juegan un papel muy importante en la fabricación de MMC's. Chua y col. [84], reportaron que el tamaño de partícula de refuerzo es un factor que influye sobre las propiedades mecánicas de los materiales compuestos en base a un trabajo donde emplearon la aleación de magnesio AZ91E

y diferentes tamaños de partícula de SiC; la fabricación se llevó a cabo mediante una ruta de metalurgia de polvos, encontrando que la resistencia a la tensión disminuye con el incremento en el tamaño de partícula del material de refuerzo utilizadas. La resistividad eléctrica también es función del tamaño de partícula del material de refuerzo. Shou Yi Chang y col. [85] realizaron un estudio del comportamiento de la resistividad eléctrica de compósitos en función de las matrices así como de la morfología y tamaño del material de refuerzo. Para llevar a cabo dicho trabajo 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 eléctrica con la disminución del tamaño de partícula.

Tener una buena compactación de los polvos compósitos Cu-Ag-AlN es de suma importancia para la integridad final del compósito fabricado. Esto se vio favorecido por la distribución de tamaños de partícula mostrada, la cual favorece a la compactación por efectos de reacomodo de las partículas cuando los polvos de menor tamaño se introducen en los huecos que existen entre partículas de mayor tamaño.

Las figuras 4.2 y 4.3 muestran histogramas de distribución de tamaño para las partículas de cobre y nitruro de aluminio.

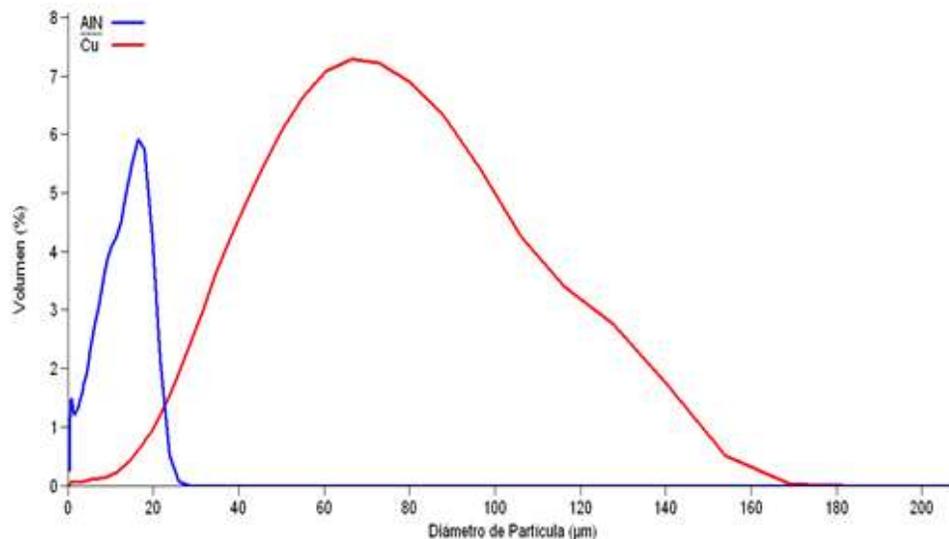


Figura 4.2 Campanas de frecuencia de distribución de tamaño de partícula de cobre y nitruro de aluminio.

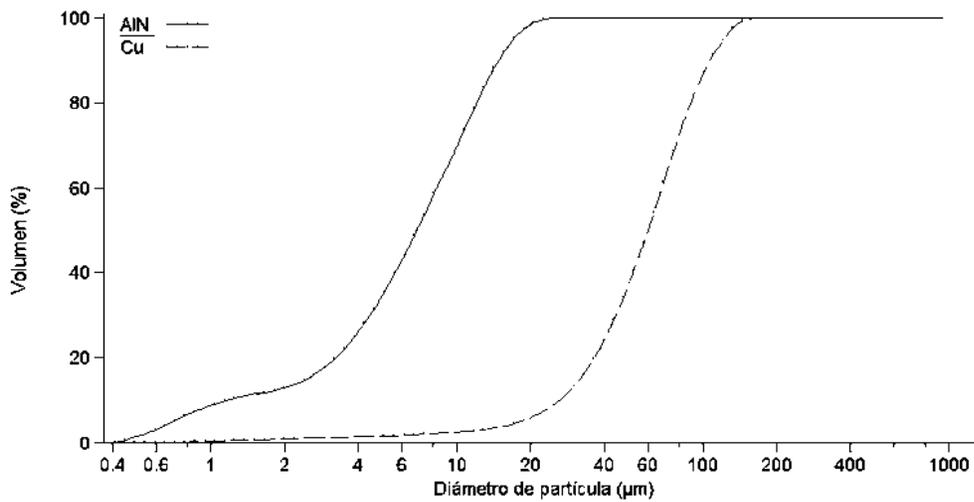
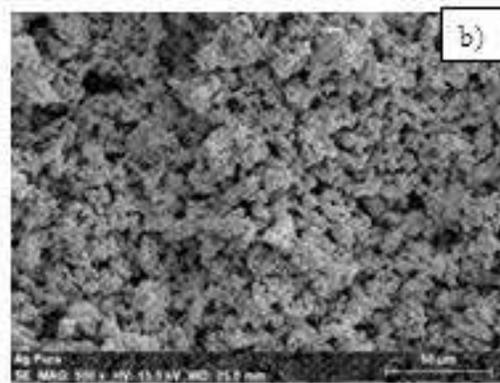
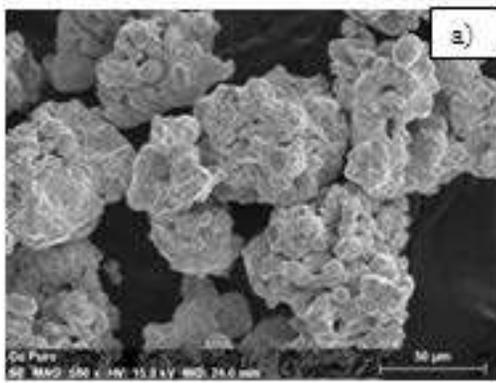


Figura 4.3 Histograma de tamaño acumulado de partícula para los polvos precursores cobre y nitruro de aluminio.

El análisis de tamaño de partícula indica una amplia distribución de tamaño de las partículas de Cu con un tamaño $D_{50}=53.8 \mu\text{m}$. La distribución de tamaños del AlN es comparativamente estrecha con un tamaño $D_{50}=5.7 \mu\text{m}$. El análisis de tamaño de partícula de los polvos de Ag no se realizó pero de acuerdo al proveedor está en el rango de 5-7 μm . La finalidad de utilizar polvos de cobre con mayor tamaño de partícula en comparación a los polvos de nitruro de aluminio es envolver el cerámico dentro de la matriz metálica.



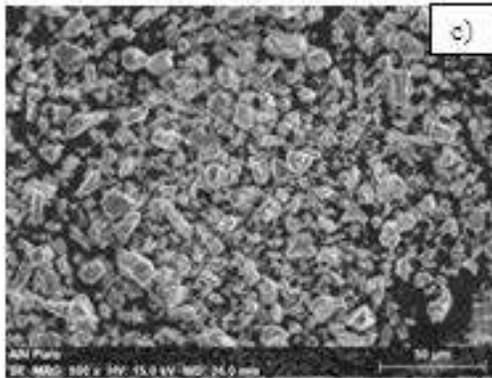


Figura 4.4 Imagen MEB de polvos precursores. a) Cobre; b) Plata y c) Nitruro de aluminio, 500X.

4.1.3 Morfología de polvos precursores

La figura 4.4 muestra la morfología de los polvos precursores de cobre, plata y nitruro de aluminio, respectivamente.

La morfología de los polvos de cobre consiste de grandes agregados de forma globular y rugosa con porosidad interna, típica de polvos obtenidos por procesos químicos. De igual forma se pueden apreciar que los polvos de plata presentaron las mismas características pero con menor tamaño de partícula. Por el contrario, el polvo cerámico de nitruro de aluminio presenta una morfología angular con superficies planas y tersas típicos de un material frágil, los polvos son densos y libres de porosidad.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE POLVOS COMPÓSITOS Cu-Ag-AlN

4.2.1 Difracción de rayos X

En la figura 4.5 se muestra el análisis mediante difracción de rayos X de polvos compósitos Cu-Ag-AlN obtenido por mezcla convencional de polvos (0 h) y Cu-Ag-AlN obtenidos mediante molienda mecánica (0, 1, 2, 4, 8, 16 y 24 h), la cual no revela la existencia de alguna fase ajena a los constituyentes iniciales; sin embargo, se observa que al incrementar el tiempo de molienda los picos de difracción se tornan anchos y disminuyen su intensidad, lo que indica que la reducción del tamaño del cristal y el incremento de esfuerzos internos [63].

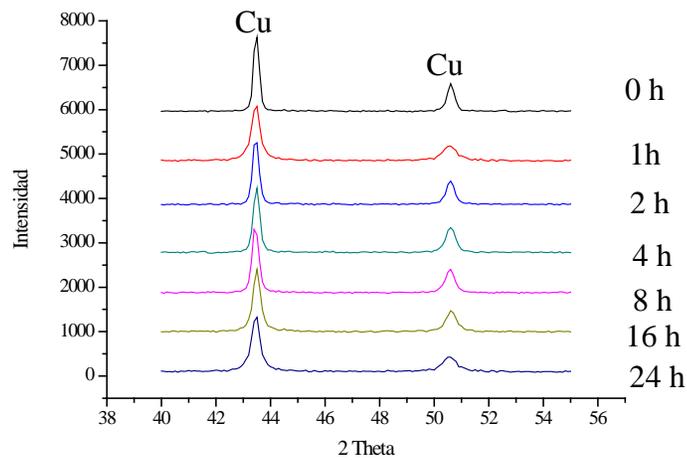


Figura 4.5 Difractograma de polvos Cu-Ag-AlN obtenido por mezcla convencional indicado como 0 h, y polvos Cu-Ag-AlN obtenidos mediante molienda mecánica a 1, 2, 4, 8, 16 y 24 h de molienda.

4.2.2 Tamaño y distribución de partícula

La figura 4.6 muestra las curvas de distribución de tamaño de partículas de los polvos compósitos Cu-Ag-AlN a diferentes tiempos de molienda de (1, 2, 4, 8, 16 y 24 h) así como los polvos mezclados de forma convencional (0 h).

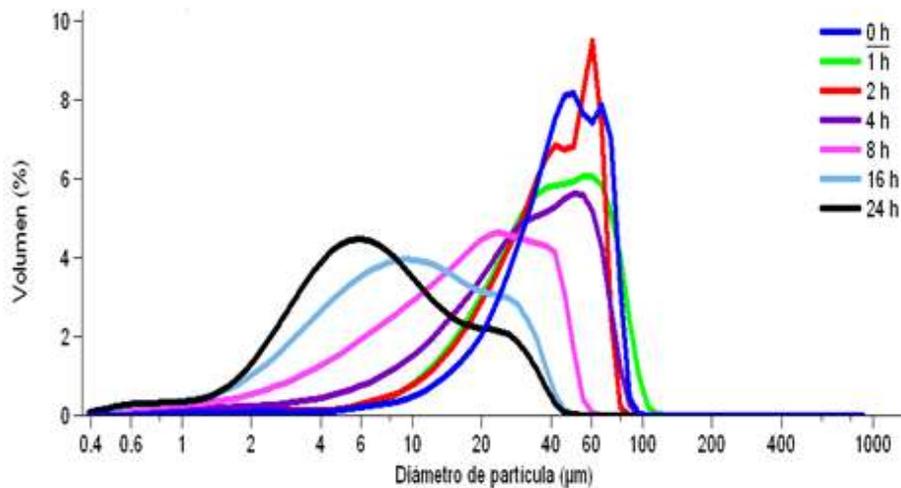


Figura 4.6 Campanas de frecuencia de distribución de tamaño polvos Cu-Ag-AlN mezclados de forma convencional (0 h) y polvos obtenidos mediante molienda mecánica (1, 2, 4, 8, 16 y 24 h).

La tabla IV-1 presenta los valores D_{10} , D_{50} y D_{90} relacionados con estas distribuciones de tamaños de partícula. D_{50} se refiere al diámetro mínimo equivalente al 50% del total de las partículas.

Tabla IV-1 Valores D_{90} , D_{50} y D_{10} relacionados con las distribuciones de tamaño de partículas de polvos compósitos Cu-Ag-AlN obtenidas por molienda de alta energía a diferentes tiempos seleccionados.

Tiempo (h)	D_{10}	D_{50}	D_{90}
0	18.90	43.57	70.24
1	14.97	38.63	73.10
2	14.70	38.64	63.39
4	7.97	30.42	61.65
8	3.81	16.92	39.23
16	2.58	9.08	26.60
24	2.36	6.67	22.50

A continuación se describe el efecto del tiempo de molienda en el tamaño y distribución de partícula a diferentes tiempos de molienda:

- a) Sin molienda mecánica (0 h) de los polvos Cu-Ag-AlN, que la distribución es bimodal con un $D_{50}= 43.57 \mu\text{m}$, debido a la presencia de diversos tamaños de partícula de los polvos iniciales desde el cobre grueso ($D_{50}=53.8 \mu\text{m}$), plata fina (5-7 μm), y nitruro de aluminio ($D_{50}=5.7 \mu\text{m}$) esta etapa del proceso simplemente tiene la finalidad de mezclar los polvos precursores y no disminuir el tamaño de partícula.
- b) A 1 hora de molienda, el tamaño $D_{50}=38.63\mu\text{m}$ se observa una distribución más homogénea y una disminución de tamaño de partícula en comparación con la mezcla de polvos sin someter a molienda. Esta disminución de tamaño y distribución se debe a la morfología de la partícula. Dependiendo si la partícula es esférica o laminar, el equipo obtiene diferentes valores dependiendo del ángulo entre la partícula y el haz del láser. Por otra parte, debido a la gran cantidad de partículas tomadas para cada medición y la misma probabilidad para todos los ángulos, se considera que el diámetro medio está relacionado con el tamaño del diámetro equivalente. La distribución de tamaño de partícula más amplia es debido a la predominancia de la deformación de las partículas durante la primera hora de molienda, mientras que el tamaño casi inalterado

del diámetro equivalente indica que el fenómeno de soldadura que se ha producido en las partículas es muy bajo en esta etapa de la molienda.

- c) Durante la primera y la segunda hora de molienda (1 h y 2 h) la distribución de tamaño de partículas más amplia es debido a la predominancia de la deformación de partículas, mientras tanto la pequeña diferencia entre el tamaño equivalente ($D_{50}=38.63 \mu\text{m}$ y $D_{50}=38.64 \mu\text{m}$ para 1 y 2 h de molienda, respectivamente), indica que la etapa de soldadura en el proceso de molienda es muy baja a estos tiempos.
- d) Después de 4 h de molienda, el tamaño del diámetro equivalente de los polvos disminuye una vez más pero muy poco, atribuyéndose este fenómeno a la soldadura de las partículas ya que su distribución es muy amplia de $7.97 \mu\text{m}$ a cerca de $70 \mu\text{m}$, debido a la soldadura de las partículas. La distribución del tamaño de partícula se ha convertido en asimétrica, con una desviación fuerte en la región de partículas más grandes, lo que confirma que la soldadura es el fenómeno predominante en esta etapa de la molienda.
- e) A 8 h de molienda la distribución del tamaño de las partículas tiene un comportamiento similar a lo que ocurre a 4 h de molienda, con la diferencia de una reducción de tamaño de partícula hasta $D_{50}=16.92 \mu\text{m}$.
- f) A 16 h de molienda se observa nuevamente una disminución de tamaño de partícula a $D_{50}=9.08 \mu\text{m}$ con una distribución muy amplia en tamaños que va de $3 \mu\text{m}$ a $30 \mu\text{m}$,
- g) Finalmente a 24 h de molienda se observa un $D_{50}=6.67 \mu\text{m}$, se aprecia que no es un cambio muy notable en tamaño de partícula promedio, esto se atribuye que de acuerdo a las micrografías la molienda de alta energía ha llegado a su estado de equilibrio con una excesiva disminución de tamaño de partícula corroborado tanto por este método como por medio de la micrografía correspondiente a 24 h de molienda. Puede observarse un desvío de la tendencia hacia la izquierda atribuida a la disminución de tamaño de partícula de los polvos compósitos, cumpliéndose así la finalidad de la molienda mecánica [86].

Todos estos resultados pueden corroborarse con el análisis morfológico que se presenta en el punto 4.2.3.

4.2.3 Morfología

La intención del proceso de molienda mecánica, es envolver con la fase metálica dúctil las partículas cerámicas, el propósito es mejorar la distribución de fases en el compuesto resultante con respecto a una técnica convencional de mezclado/compactación. Se espera que después del sinterizado se obtengan compósitos más homogéneos.

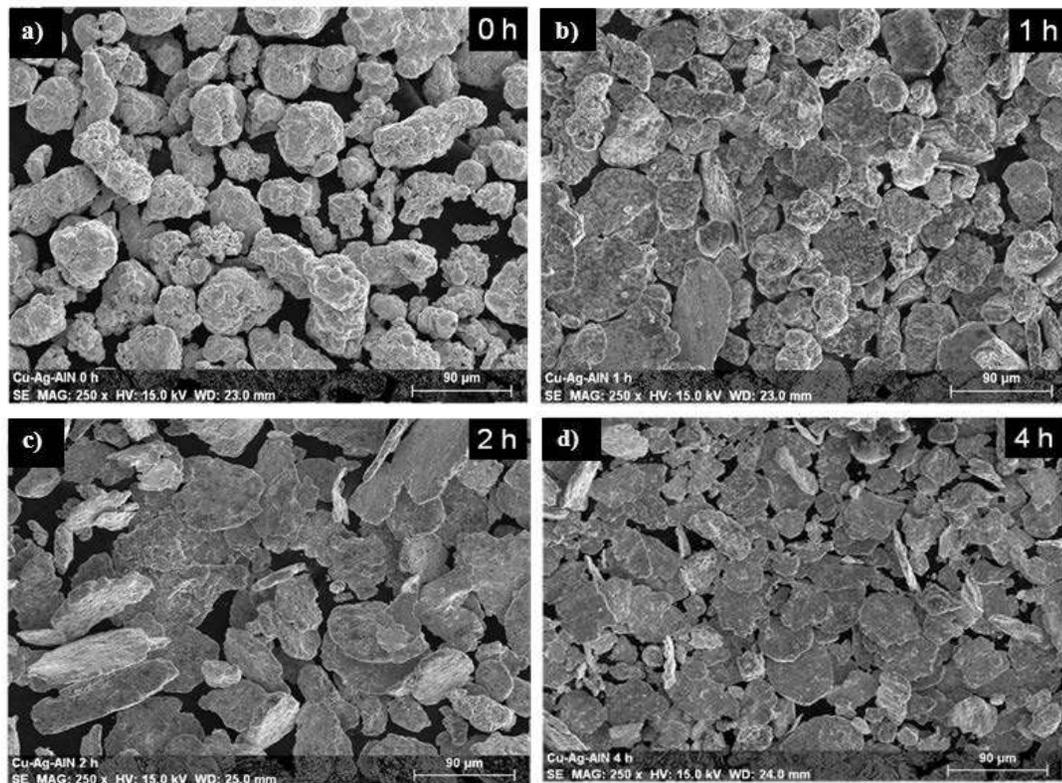
La figura 4.7 muestra la evolución morfológica del polvo durante el proceso de molienda mecánica. De acuerdo con el análisis por microscopía electrónica de barrido se muestra que al incrementar el tiempo de molienda, se reduce el tamaño de partícula de los aglomerados Cu-Ag-AlN formados, desde 1 h de molienda mecánica hasta 16 h, sin embargo a 24 h se observa un aumento en el tamaño de partícula; el AlN es parcialmente reducido en tamaño por la acción mecánica de molienda pero finalmente embebido en la matriz de cobre-plata.

Al inicio del proceso de molienda mecánica en un sistema dúctil/frágil, como en el caso de los polvos Cu-Ag y AlN, las partículas dúctiles (Cu y Ag) experimentan deformación, mientras que las partículas frágiles (AlN) se someten a fragmentación. En esta etapa, existe un cambio morfológico de las partículas dúctiles equiaxiales (típico de polvos obtenidos por atomización) a ser partículas aplanadas. La figura 4.7 a) (0 h) muestra una morfología equiaxial muy similar a la del cobre puro debido a que las partículas aun no son sometidas a molienda mecánica únicamente se mezclaron en un molino convencional, posteriormente la figura 4.7 b) (1 h) muestra una combinación morfológica que va de partículas equiaxiales a hojuelas alargadas, observándose un predominio mayor de partículas con morfología de hojuelas alargadas a 2 h de molienda, figura 4.7 c).

Luego de 4 h de molienda, figura 4.7 d), puede notarse que sigue la morfología de hojuelas pero con una reducción de tamaño debido a un doblez a lo que le llamamos “doble lamelar”, a 8 h de molienda, figura 4.7 e), puede observarse una combinación de hojuelas con doble lamelar y partículas nuevamente equiaxiales pero con una disminución de tamaño de partícula. A 16 h de molienda, (figura 4.7 f), se presenta una morfología muy similar que a 8 horas con una disminución aún más de tamaño de partícula. Finalmente, a 24 h de molienda se tiene una distribución del tamaño de partícula más homogéneo y la morfología de las partículas tiende a

ser equiaxial con una disminución excesiva del tamaño de partícula, correspondiendo así a las etapas mencionadas por Suryanarayana [35], figura 4.7 f), 4.7 g) y 4.8.

Cuando las partículas de metal Cu-Ag soldadas, atrapan las partículas de refuerzo en los límites interfaciales de soldadura, como se muestra en la figura 4.7 e), en este punto, la partícula puede ser considerada una partícula compuesta [87]. Los fenómenos de deformación y soldadura endurecen el material y por lo tanto la tendencia a la fractura aumenta [88]. Tiempos más largos de molienda proporcionan equilibrio entre los mecanismos de soldadura y fractura. El alto contenido de fase dura acelera este avance, reduciendo el tiempo de molienda necesario para alcanzar el estado estacionario. La determinación adecuada de la duración de la molienda es muy importante para obtener mejores resultados ya que una molienda incompleta puede ocasionar durante la consolidación de los materiales compósitos propiedades no óptimas para lo que se requiere el material [89-91].



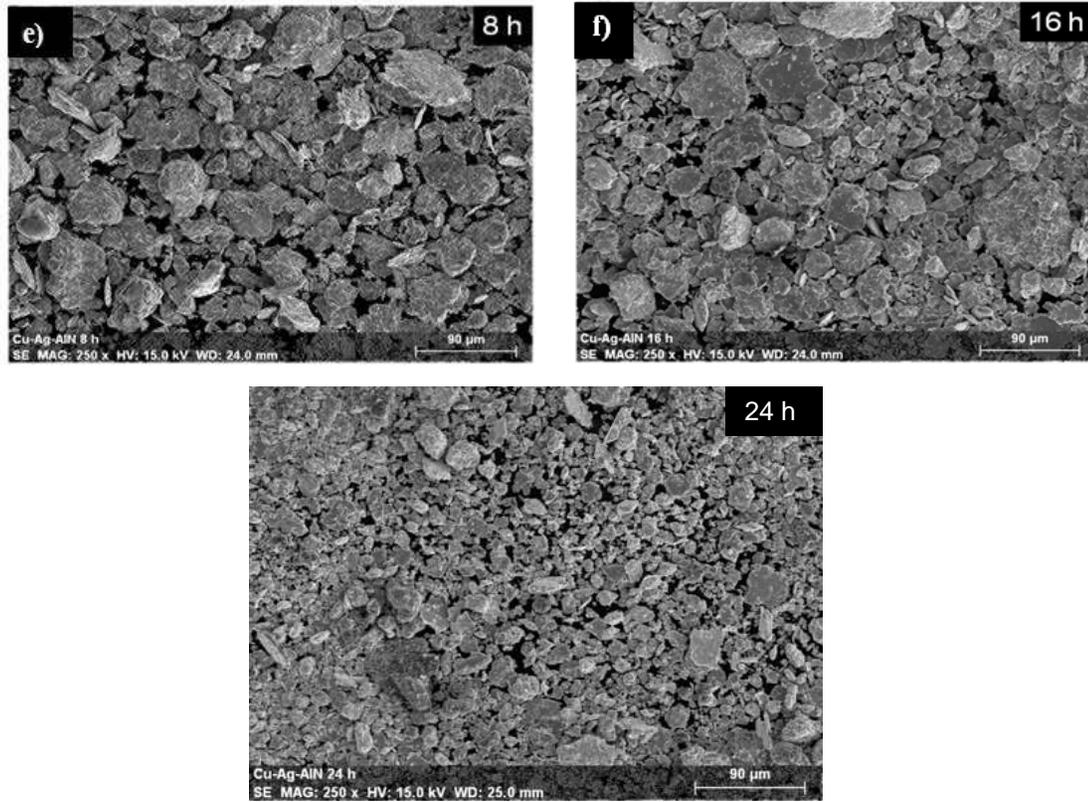


Figura 4.7 Morfología de los polvos compósitos Cu-Ag/AlN obtenidos por molienda mecánica a a) 0h, b) 1 h, c) 2 h, d) 4 h, e) 8 h, f) 16 h y g) 24 h, 200 rpm.

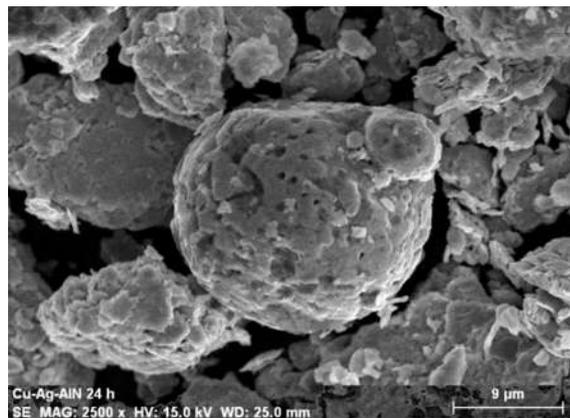


Figura 4.8 Imagen de MEB modo SE a 24 h de molienda, 2500X.

4.2.4 Efecto del refuerzo en la molienda mecánica

El mecanismo de soldadura que se produce en el proceso de molienda mecánica es accionado por deformación en frío. Hay una cantidad de deformación crítica, en la que, a mayor deformación se producirá soldadura entre las partículas de la matriz. La presencia de partículas de refuerzo entre las partículas dúctiles durante la soldadura aumenta la deformación local en la proximidad de las partículas de refuerzo [36]. La figura 4.9 muestra un mapeo de la matriz de cobre-plata reforzada con 5% AlN después de 8 h de molienda, donde los puntos verdes son identificados como AlN y el resto la matriz Cu-Ag.

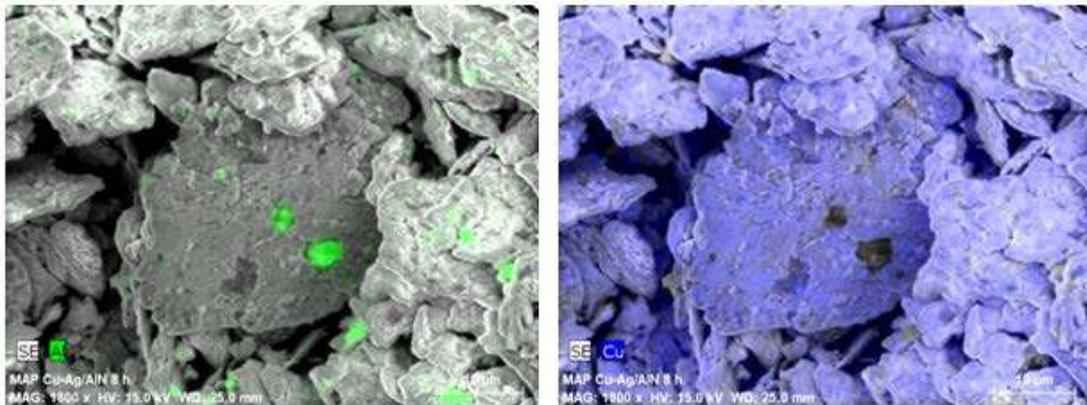


Figura 4.9 Mapeo donde se muestra la distribución de la fase refuerzo AlN sobre la matriz Cu-Ag obtenidos a 8 h. de molienda de alta energía, 1800X.

Las partículas de refuerzo pueden verse atrapadas en la matriz cobre-plata, observándose la deformación que rodea las partículas de refuerzo. Además de esto, la deformación local más alta impuesta por partículas de refuerzo aumenta el endurecimiento por deformación, lo que conduce a una mejora del proceso de fractura de las mismas. La mejora en los mecanismos de soldadura y fractura debido a la presencia de partículas de refuerzo puede explicar porqué el proceso de aleación mecánica se completa en un tiempo más corto. Otra posible explicación es que las pequeñas partículas duras y frágiles en el proceso actúan como pequeños agentes de molienda, con una mejora de la energía del sistema, reduciendo así el tiempo de molienda necesario para alcanzar el estado estacionario. Sí la presencia de refuerzo resulta en la rápida deformación de la matriz metálica, una mayor fracción de refuerzo dará lugar a una

deformación todavía mayor de las partículas metálicas y por consiguiente se acelerará el proceso de molienda mecánica aún más.

4.2.5 Área superficial específica

La figura 4.10 muestra los resultados del ensayo realizado de área superficial donde se puede observar un incremento del área específica con el tiempo de molienda. Esta conducta indica una reducción en el tamaño de partícula con el consecuente aumento de área específica, correspondiendo así al principio de la molienda mecánica donde indica una disminución de tamaño de partícula al llegar al equilibrio en el proceso [36, 86, 93].

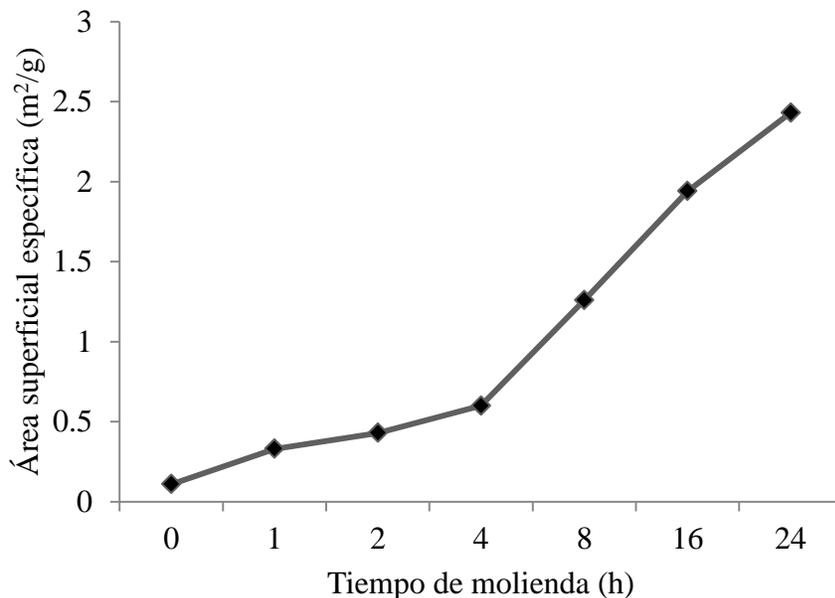


Figura 4.10 Área superficial específica de polvos compósitos Cu-Ag-AlN a diferentes tiempos de molienda mecánica (0,1, 2, 4, 8, 16 y 24 h.).

4.2.6 Densidad aparente

Un punto importante observado en el proceso de molienda mecánica es la dependencia de la densidad aparente con el tiempo de molienda. La figura 4.11 muestra esta dependencia de los polvos de mezcla convencional y polvos compósitos Cu-Ag-AlN. Cero horas de tiempo de

molienda indica la densidad del polvo de Cu, Ag y AlN únicamente mezclado de manera convencional.

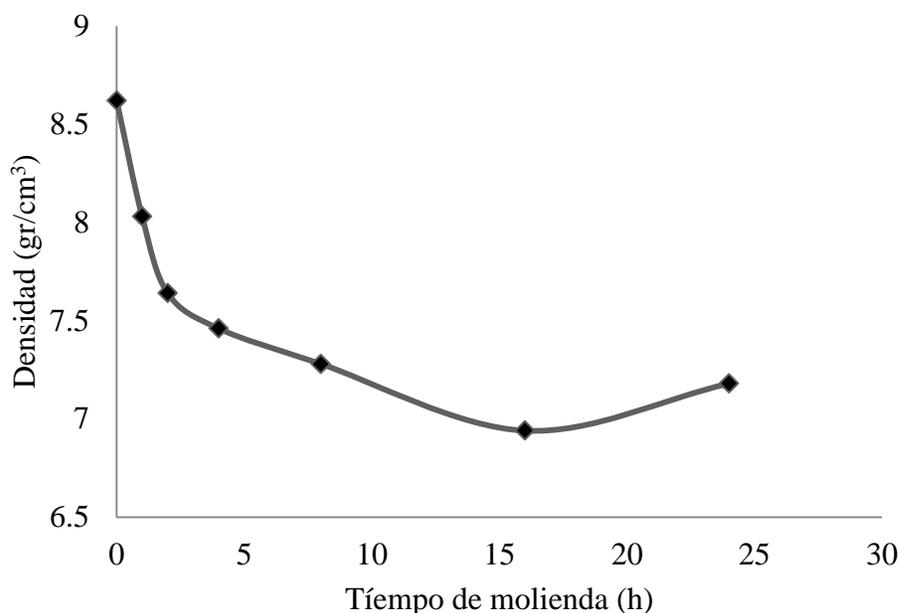


Figura 4.11 Densidad aparente de polvos compósitos de molienda de alta energía (0, 1, 2, 4, 8, 16 y 24 h.) vs. tiempo de molienda.

Como se muestra en la tabla IV-2, los polvos de cobre tienen una densidad aparente muy próxima a la de la mezcla de polvos convencional.

Tabla IV-2 Densidad aparente de polvos Cu, Ag y AlN, así como polvo convencional Cu-Ag/AlN (0 h.) y polvos compósitos Cu-Ag-AlN obtenidos por molienda de alta energía.

Tiempo de molienda (h.)	Densidad aparente (gr/cm ³)
Cu	8.63
Ag	10.33
AlN	3.29
0	8.62
1	8.03
2	7.64
4	7.46
8	7.28
16	6.94
24	7.18

Con tiempos de molienda cortos, existe una continua disminución en la densidad aparente de los polvos compósitos Cu-Ag-AlN, al incrementar el tiempo de molienda alcanza un valor aproximadamente estable (2, 4 y 8 h) sin embargo su valor mínimo, 6.94 gr/cm^3 , lo adquiere a 16 horas de molienda mecánica, alrededor de un 20%, luego empieza a incrementar este valor con el aumento del tiempo de molienda (24 h). La disminución de la densidad aparente se debe a la adición de polvos más finos con densidad aparente menor, en este caso el AlN a los polvos Cu-Ag. La incorporación del polvo de refuerzo reduce la densidad aparente del polvo matriz. Sin embargo en la literatura se reporta que a mayores cantidades de refuerzo a la matriz metálica, aumenta la densidad aparente o disminuye muy pobremente a pesar de largos periodos de molienda mecánica debido a que las partículas de refuerzo tienden a aglomerarse, entonces las partículas de refuerzo al encontrarse en este estado son más grandes que los vacíos entre las partículas metálicas, interfiriendo con el empaquetamiento del polvo.

Fognolo y col. [36] reportan una disminución en la densidad aparente en polvos compósitos agregando un 5% de AlN a una aleación de aluminio PM6061. Sin embargo, al agregar un 15% de AlN notan una disminución únicamente del 50% en comparación a cuando se agrega un 15% debido al efecto descrito anteriormente.

La variación de la densidad aparente con el tiempo de molienda se puede explicar por los cambios en la morfología de las partículas dúctiles durante el proceso. Los polvos de baja densidad obtenidos por molienda de alta energía muestran una morfología de hojuelas alargadas y hojuelas con doblez lamelar, mientras que las de alta densidad aparente muestran una de partículas irregulares y equiaxiales. La morfología predominante con tendencia esférica y de agregados como la de los polvos iniciales de cobre y plata, obtenidas por un proceso típico de atomización de polvos, permite un buen acomodo de los polvos, lo que resulta en altos valores de densidad aparente. La morfología de hojuelas significa más pobre acomodo de polvos, y una disminución continua de los valores de densidad aparente. En una etapa posterior al proceso (24 h de molienda) existe un mejor acomodo de partículas y como consecuencia un aumento de la densidad aparente.

4.3 ESTUDIO DE COMPRESIBILIDAD

Una de las etapas medulares en la consolidación de materiales compósitos por la técnica de metalurgia de polvos, etapa en la que se presenta la mayor densificación del producto, es la compactación. La conducta de compresibilidad es una función de la presión de compactación aplicada; la morfología, tamaño y naturaleza química de los polvos; y también de su respuesta al endurecimiento por la carga aplicada [93]. Los mecanismos de compresibilidad de polvos metálicos y cerámicos son diferentes. Los polvos metálicos presentan las etapas de deslizamiento y reacomodo, deformación elástica y formación de contactos entre las partículas, deformación plástica y llenado de cavidades por el flujo metálico. Por su parte los materiales cerámicos presentan una baja densificación en frío debido a la imposibilidad de deformación plástica por su naturaleza iónico-covalente que hace de ellos materiales rígidos; sin embargo, presentan cierto grado de empaquetamiento resultado de la fragmentación de las partículas provocada por los esfuerzos de compactación, originando una modificación en el tamaño de partícula que induce al desplazamiento y llenado de las cavidades de mayor tamaño por parte de las partículas de menor tamaño[93].

En el caso de mezclas metal-cerámico, su comportamiento a la compactación es predominantemente metálico, ya que la mayor densificación se atribuye a la deformación plástica de la fase metálica. Este comportamiento es afectado por el porcentaje de la fase cerámica, ya que actúa como una barrera para que la carga mecánica aplicada a los polvos actúe directamente sobre la fase metálica, evitando así la deformación de los mismos y reduciendo la eficiencia en el llenado de los poros por el flujo metálico. De acuerdo a lo reportado en la literatura, la modificación de la ruta convencional de metalurgia de polvos al usar partículas metalizadas como precursores en la preparación de materiales compósitos de matriz metálica ha demostrado ser una técnica efectiva que brinda al producto final características como mayor densificación, mejor distribución de fases, interfases más limpias y mejor adherencia entre las mismas. Como resultado de todas estas características se obtienen mejores propiedades físicas y mecánicas [31-33, 94-96].

Bajo esta justificación, se llevó a cabo el estudio de compresibilidad para mezclas metal-cerámico obtenidas a diferentes ciclos de molienda mecánica. En la presente sección se analizan los resultados de las pruebas de compresibilidad de las mezclas Cu-Ag/ 5% AlN. Se

considera el tiempo de molienda mecánica a la que son expuestas las mezclas de polvos sobre el comportamiento de compresibilidad de las mezclas metal-cerámico. Finalmente, se realizó un estudio de comportamiento de sinterización sin presión de los preformados Cu-Ag/AlN con la finalidad de determinar el grado de sinterización obtenido de las mezclas metal-cerámico.

4.3.1 Comportamiento a la compactación de los materiales precursores

La figura 4.12 muestra el comportamiento ante la compactación de las partículas de cobre, mezcla cobre-plata (matriz) y el refuerzo cerámico nitruro de aluminio. El comportamiento de densificación para el cobre puro y la aleación Cu-Ag muestra un comportamiento típico de los materiales metálicos. La densificación del nitruro de aluminio, material frágil, se debe a un fenómeno de deslizamiento de superficies seguido de reducción de tamaño por fragmentación de las partículas debido a la presión aplicada. La literatura revela que el uso de aditivos del tipo lubricantes líquidos, incrementa de manera sustancial la fluidez de las partículas y por lo tanto la densificación [97-101]; sin embargo, en el presente trabajo el nitruro de aluminio fue compactado sin medios aditivos. Debido a la distribución de tamaños de partícula empleada para el nitruro de aluminio, no se obtuvo más del 52% de densificación; aunque el número de contactos entre partículas cerámicas creció con la densidad relativa de los compactos, la densificación fue 36% menor que la observada en los polvos de cobre y la mezcla matriz cobre-plata.

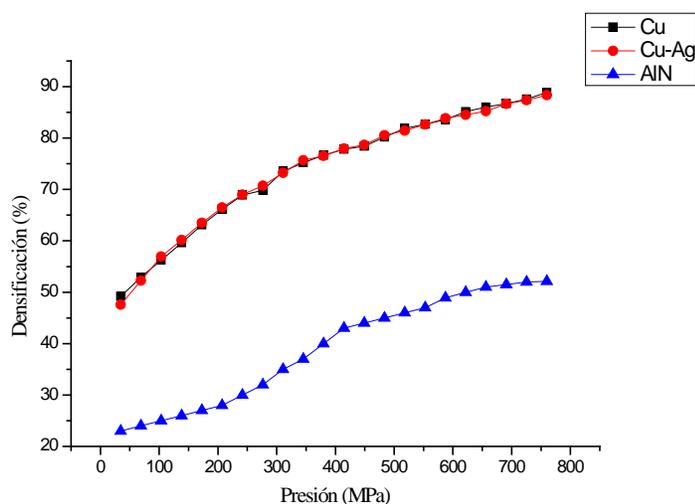


Figura 4.12 Relación entre la presión aplicada y el grado de densificación de los compactos particulados Cu, Cu-Ag y AlN.

Comportamiento de compactación de polvos compósitos

La figura 4.13 muestra las curvas de compresibilidad de los polvos compósitos Cu-Ag/AlN obtenidos a diferentes tiempos de molienda de alta energía, entre las gráficas se puede observar la densificación del cobre puro, de la aleación cobre-plata mezclada únicamente en un molino convencional (0 h.) y la mezcla convencional de los polvos Cu, Ag y AlN.

Los ensayos de compresibilidad muestran un máximo de densificación del Cu puro de 90.3% a 760 MPa. En el caso de las moliendas de alta energía de Cu-Ag-AlN, el incremento del tiempo de molienda disminuye el grado de densificación hasta 73.4% a 24h. Este efecto se debe al endurecimiento en frío que sufre la matriz metálica por efecto de molienda. A pesar de la presencia de la fase cerámica, las curvas siguen una tendencia similar a la presentada por los polvos de cobre puro bajo compactación. Es claro que a mayor tiempo de molienda, menor es la densificación obtenida para los polvos compósitos, ya sea para la mezcla convencional o empleando la molienda mecánica.

En ambos casos la fase metálica se deforma plásticamente debido a la presión ejercida a través de los contactos entre partículas; sin embargo, a mayor tiempo de molienda, la densificación disminuye debido al endurecimiento de la matriz metálica por trabajado en frío correspondiente a las etapas del proceso de molienda de alta energía, además de que de acuerdo al principio de molienda al incrementar el tiempo de molienda aumenta el volumen de material cerámico. Esta mayor cantidad de partículas fracturadas provoca una disminución de la densificación debido al contacto entre partículas cerámicas actuando como barreras entre los polvos de cobre que se han expuesto a alta deformación.

Una característica común en las curvas de compresibilidad es que las curvas siguen una tendencia similar por debajo de los 250 MPa. Esto es asociado con la primera etapa de la compactación que consiste en el deslizamiento y reacomodo de las partículas bajo presión. Después de esta etapa, las curvas tienen una conducta asintótica con la carga aplicada. El mecanismo de densificación es entonces dependiente principalmente de la deformación plástica de la fase cobre-plata.

Algunos trabajos sobre compresibilidad de polvos compósitos realizados por León y col. [10] reportaron que el uso de Al_2O_3 recubierta/metalizada con cobre en altas proporciones (60.4%

en peso) conduce a una distribución más homogénea de las cargas en la matriz de metal en compósitos Cu-Al₂O₃ compactados de forma uniaxial en frío, contribuyendo así a la eliminación de contactos entre partículas cerámicas, lo que es benéfico para las propiedades térmicas de los materiales compuestos para aplicaciones funcionales. Rodríguez [13] reporta una máxima densificación de 96.63% a 347 MPa de polvos compósitos Cu-AlN con 30% en volumen de cerámico, obtenidos por la ruta de tecnología de polvos y compactación uniaxial en frío.

Por otra parte, Sivasankaran y col. [102] fabricaron un compósito con una aleación de aluminio AA 6061 reforzado con 12% en peso de partículas de TiO₂ mediante molienda mecánica durante 1, 5, 10, 20, 30 y 40 h, obteniendo como resultados en la compresibilidad que a mayor tiempo de molienda, la densificación del compósito disminuye hasta un 90% a 1250 MPa compactados de forma uniaxial en frío debido al aumento del TiO₂ gracias a su continua fragmentación durante la molienda mecánica, lo cual genera un mayor número de contactos entre partículas cerámicas disminuyendo la densificación; por otro lado, también se atribuye este efecto al endurecimiento de la matriz AA6061 ocasionado por la molienda mecánica.

Schuh y col. [103] reportan una densificación máxima de 95% a 3 MPa de presión mediante compactación uniaxial en caliente a 980°C para compósitos de titanio reforzados con 1, 5 y 10% en volumen de partículas de ZrO₂, reportando que la densificación se daba más lenta al reforzar con 5 y 10% en volumen que el titanio no reforzado; esta discrepancia se le atribuyó a la disolución de las partículas de refuerzo y la alteración de la composición química de la matriz de titanio.

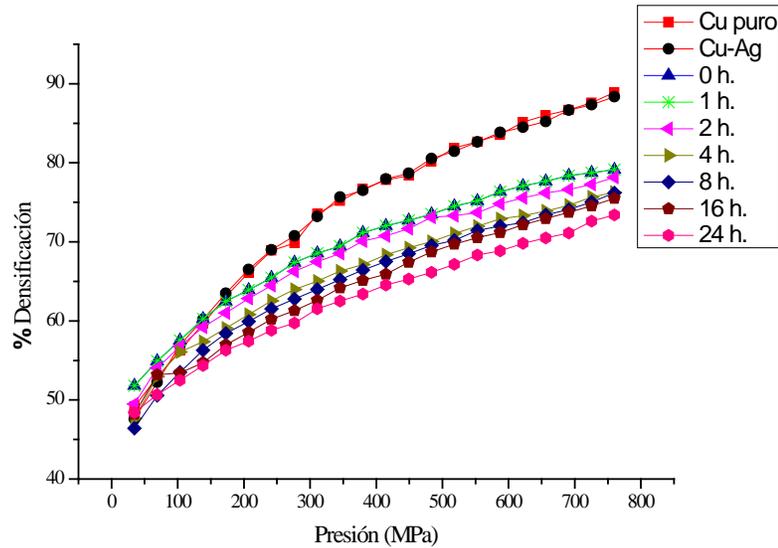


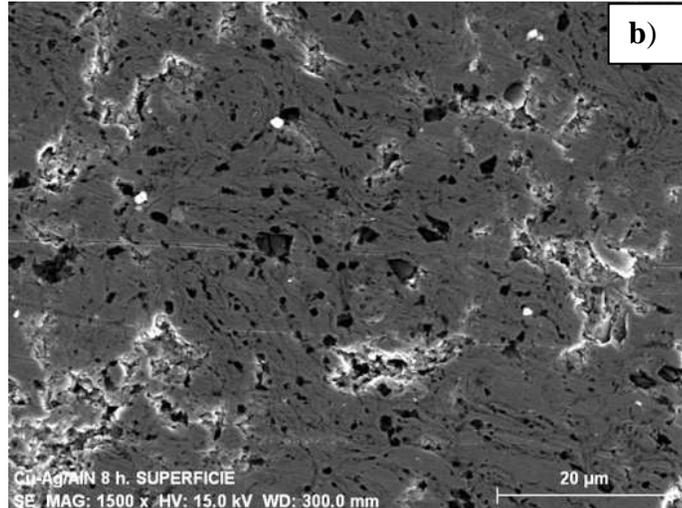
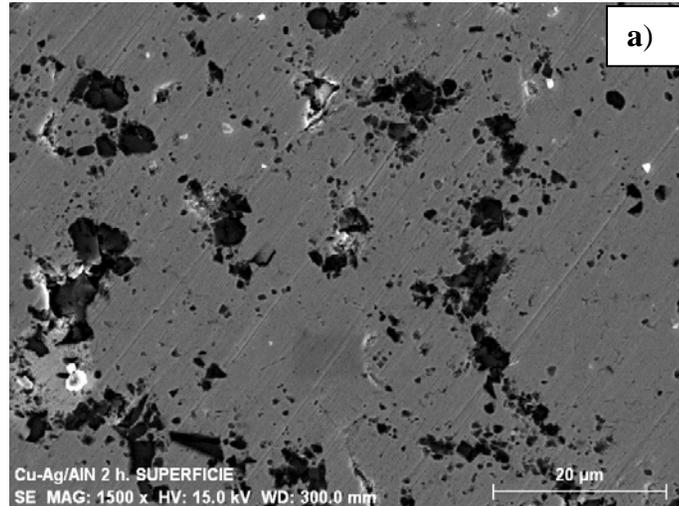
Figura 4.13 Curvas de compresibilidad de polvos de Cu, Cu-Ag y compósitos Cu-Ag-AlN obtenidos a 0, 1, 2, 4, 8, 16, 24 h. de molienda mecánica.

4.3.2 Morfología de particulados compactados en verde

La figura 4.14 muestra la morfología de los particulados vistos sobre la superficie superior de la pastilla obtenida, es decir perpendicular a la dirección en que fue aplicada la carga uniaxial. Se puede observar claramente que tiempos mayores reduce el tamaño de los poros: así como la cantidad de los mismos, los tiempos que corresponden a cada imagen son: a) 2 h, b) 8 h y c) 24 h de molienda a 1500X, respectivamente.

También se observa que a mayor tiempo de molienda los poros disminuyen su tamaño y se asemejan a una morfología esférica debido a la presión de compactación aplicada, figura 4.14 c). Este fenómeno puede explicarse de la siguiente manera: al tener poros más grandes y con morfología irregular a tiempos de molienda menores pueden dar paso a un mejor reacomodo entre partículas, donde el flujo de la matriz y partículas cerámicas rellenan esas cavidades en los próximos tiempos de molienda; pero al llegar al mayor tiempo de molienda, en este caso 24 h, los poros disminuyen su tamaño, son menos extendidos y tienden a ser esféricos, esto es debido a que llega un momento en que las partículas ya no pueden reacomodarse a causa del máximo esfuerzo que sufre la matriz por el endurecimiento ejercido por el proceso de

molienda mecánica. La explicación ante el porcentaje de densificación que es mucho menor a mayores tiempos de molienda a pesar de que el tamaño de poros disminuye, se debe también al endurecimiento de la matriz metálica.



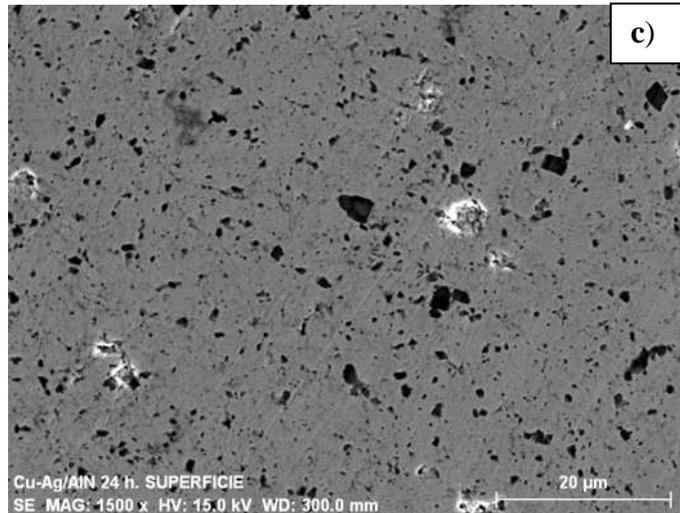


Figura 4.14 Morfología de los particulados vistos desde la superficie perpendicular a la aplicación de carga uniaxial a tiempos de molienda a) 2 h, b) 8 h y c) 24 h a 1500X respectivamente.

4.3.3 Microestructura de los compactados en verde

La literatura reporta una mayor densificación de los MMC's utilizando como consolidación prensado en caliente que por compactación en frío [14,102]. Sin embargo, en la presente investigación utilizando prensado en frío, se tienen buenos resultados en los compactos en verde, y se espera que en la etapa de sinterización se obtenga una mayor densificación de lo compactos de polvos compósitos de Cu-Ag-AlN. Es notorio que la presencia del cobre envolviendo la fase cerámica evita el contacto entre partículas cerámicas, que a su vez esto podría favorecer la respuesta de conductividad térmica y eléctrica de los compósitos consolidados para aplicaciones funcionales.

La figura 4.15 muestra un análisis por electrones retrodispersados (BEI) el cual se llevó a cabo con la finalidad de mostrar las fases presentes, este estudio se realizó en la parte superior de la sección transversal del compacto en verde en el cual se aprecia la microestructura de los polvos compósitos Cu-Ag-AlN compactados a 8 h de molienda. Se observa claramente una distribución homogénea del material de refuerzo sobre la matriz cobre-plata. Los contactos entre partículas cerámicas son casi nulos gracias al trabajo de la molienda mecánica.

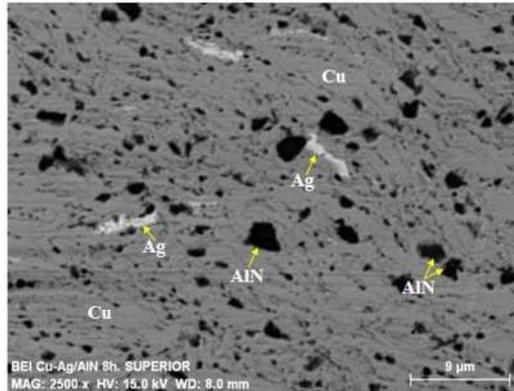


Figura 4.15 BEI de compactos en verde Cu-Ag-AlN obtenidos a 8 h, de molienda mecánica, parte superior, 2500X.

Rodríguez [14] reporta una distribución más homogénea del material de refuerzo a bajos contenidos cerámicos (30% en volumen) que a mayores contenidos de refuerzo (60% en volumen) utilizando Al_2O_3 como material de refuerzo en compósitos base cobre, lo cual concuerda con los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido.

En la figura 4.16 se muestra el comportamiento de los polvos metal-cerámico en función de la presión aplicada, se muestran la zona superior, centro e inferior del corte transversal del compacto en verde Cu-Ag-AlN a 8 h de molienda. Cuando se aplica presión, algunas de las partículas que se encuentran entrelazadas entran a un estado diferente de agregación. Al incrementar la presión, la fracción de grandes poros y defectos de empaquetamiento se reduce, figura 4.16 a). Sin embargo, a mayor presión la resistencia de enlazamiento entre las partículas incrementa, puesto que los contactos entre partículas son aislados por deformación elástica y plástica, figura 4.16 b). Las fuerzas de fricción aumentan la soldadura en frío y ocurre entrelazamiento de partículas de superficie rugosa. La velocidad de densificación decrece continuamente conforme incrementa la densidad del compacto, figura 4.16 c). La mayoría de las aplicaciones requiere alta densificación de compactos en verde, ya que una alta densificación resulta en mejor resistencia en verde y menores cambios dimensionales durante el proceso de sinterización. Por ejemplo, en aplicaciones que requieren alta conductividad térmica se requieren materiales altamente densificados ya que la existencia de porosidad inhibe el mecanismo de la conducción de calor.

Una significativa densificación es posible por el simple reacomodo de partículas (sin que ocurra cambio en su morfología) hasta el punto de alcanzar un empaquetamiento aleatorio máximo. Sin embargo, un mayor grado de densificación requiere un cambio en la morfología de las partículas de tener una tendencia esférica o equiaxial a aplanada o elongada y puede ser por deformación plástica o fragmentación. Los intersticios remanentes entre partículas pueden ser cubiertos por el flujo plástico de material entre los huecos; mientras que la fragmentación de partículas permite también el llenado de los huecos por un tipo de reacomodo secundario.

Más allá de las características de los materiales y partículas, hay efectos en la geometría de compactación a ser considerados. Muchos casos de compactación de partículas envuelven carga uniaxial con herramientas rígidas donde gran parte del movimiento de las partículas se da a lo largo del eje de compactación.

La fricción entre la pared y el dado y los polvos causa una disminución en la presión con relación a la profundidad en el lecho de partículas. Las partículas bajo carga exhiben un carácter de pseudo-fluidos que convierte el esfuerzo uniaxial en esfuerzos radiales. Consecuentemente, la redistribución de esfuerzos origina una disminución de la presión con la profundidad en el compacto, entonces relacionando esto con lo obtenido se puede decir que debido a que la carga es aplicada en un solo sentido y que a mayores tiempos de molienda las partículas tienen morfología con tendencia a equiaxial y/o esférica, además del ya mencionado trabajado en frío que sufre la matriz esto hace que tengan menor densificación y que el grado de empaquetamiento de las partículas se dé mayormente en la parte superior del compacto, posteriormente en el centro y finalmente pero muy poco en la parte inferior.

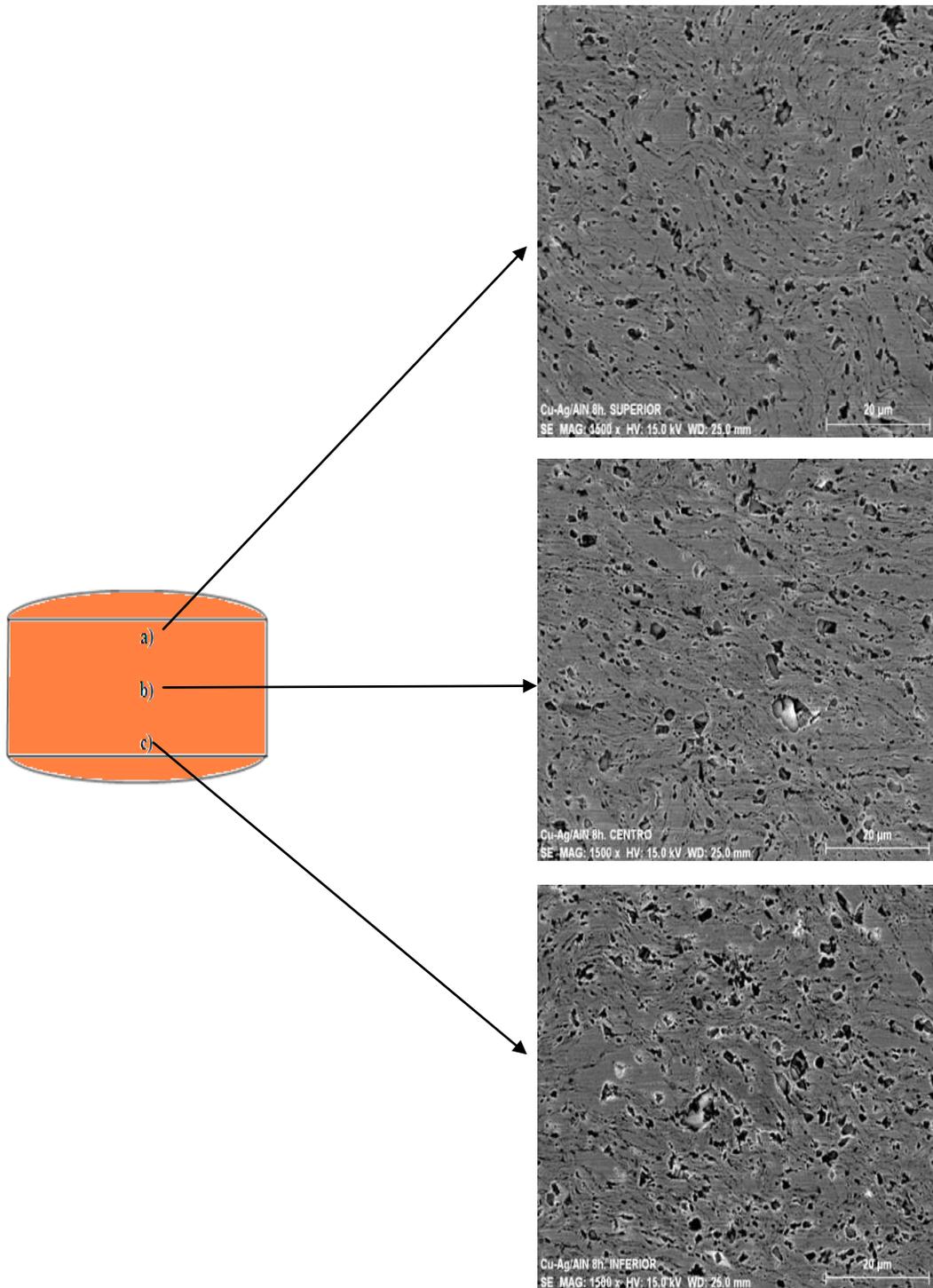


Figura 4.16 Distribución de los polvos metal-cerámico ante la carga aplicada, se muestran la a) zona superior, b) centro e c) inferior del corte transversal del compacto en verde Cu-Ag-AlN a 8 h de molienda.

4.3.4 Dureza de compactos en verde

La dureza de los compactos en verde se midió mediante un ensayo de dureza Vickers. La tabla IV-3 muestra los valores promedio de siete mediciones de dureza producto de siete puntos de los compactos en verde de Cu puro, aleación Cu-Ag de mezcla convencional (0 h) y los compactos en verde de los polvos compósitos Cu-Ag/AlN obtenidos a diferentes tiempos de molienda mecánica.

Tabla IV-3 Dureza de compactos en verde: Cu puro, AlN (valor teórico), Cu-Ag, mezcla convencional (0 h) de Cu-Ag-AlN y Cu-Ag-AlN obtenidos a 1, 2, 4, 8, 16 y 24 h. de molienda mecánica.

Material	Dureza (HV)	Desviación estándar
Cu puro	80	±2.8
AlN (Teórica)	560	-
Cu-Ag	85.5	±3.4
Cu-Ag/AlN 0 h	86	±2.9
Cu-Ag/AlN 1 h	91	±3.2
Cu-Ag/AlN 2 h	89	±2.6
Cu-Ag/AlN 4 h	82.5	±3.7
Cu-Ag/AlN 8 h.	87	±3.2
Cu-Ag/AlN 16 h	95	±3.6
Cu-Ag/AlN 24 h	97	±2.3

Al introducir una fase dura como el AlN, se incrementa la resistencia a la penetración de la superficie metálica.

La molienda mecánica promueve un alto grado de deformación, reduce el tamaño de grano a escala nanométrica y produce una distribución extremadamente fina de óxidos, carburos y nitruros. En este caso los polvos precursores de cobre y plata poseen microestructura de agregados de forma globular. Después del proceso de molienda mecánica, la matriz cobre-plata tienen una microestructura extremadamente refinada, con una distribución fina y homogénea de la fase cerámica (AlN), así como una alta densidad de dislocaciones debido al alto grado de deformación impuesta por el proceso de molienda mecánica.

Las diferencias microestructurales y de dureza obtenidos entre los polvos precursores de cobre, plata y nitruro de aluminio y los polvos compósitos resultantes de la molienda mecánica confirman la eficacia del proceso de molienda mecánica. Este resultado está de acuerdo con el trabajo de Gilman y col. [104], que reportan un aumento desde 40 hasta 160 HV en la aleación ALCOA AB 601, después de someterla a un proceso de molienda mecánica.

El incremento en la dureza de los polvos sometidos a molienda mecánica se debe a dos factores muy importantes: por la aleación mecánica en la matriz del compósito y el efecto del refuerzo. El análisis de estos resultados demuestra que el efecto del proceso de molienda mecánica incrementa la dureza del compósito en comparación con la matriz. Los polvos Cu-Ag-AlN molidos mecánicamente es aproximadamente un 25% parte más duro que el cobre puro y la mezcla de cobre-plata.

Los valores de dureza obtenidos en este trabajo concuerdan con los resultados obtenidos por Hochreiter y col. [105], que reportan incremento en la dureza en compósitos matriz PM6061 reforzados con 15% en volumen de SiC hasta 200 HV en comparación con la dureza de la matriz (80 HV).

4.4 CARACTERIZACIÓN DE COMPÓSITOS SINTERIZADOS Cu-Ag/AlN

4.4.1 Caracterización microestructural

La figura 4.17 muestra la microestructura de la matriz Cu-Ag, sin ser sometida a molienda mecánica, solamente siguiendo una ruta convencional de metalurgia de polvos, consolidados por sinterización sin presión. Se puede observar una matriz homogénea, sin la existencia de otras fases, únicamente observa porosidad residual del proceso de sinterización.

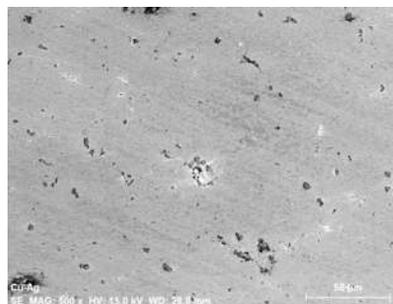
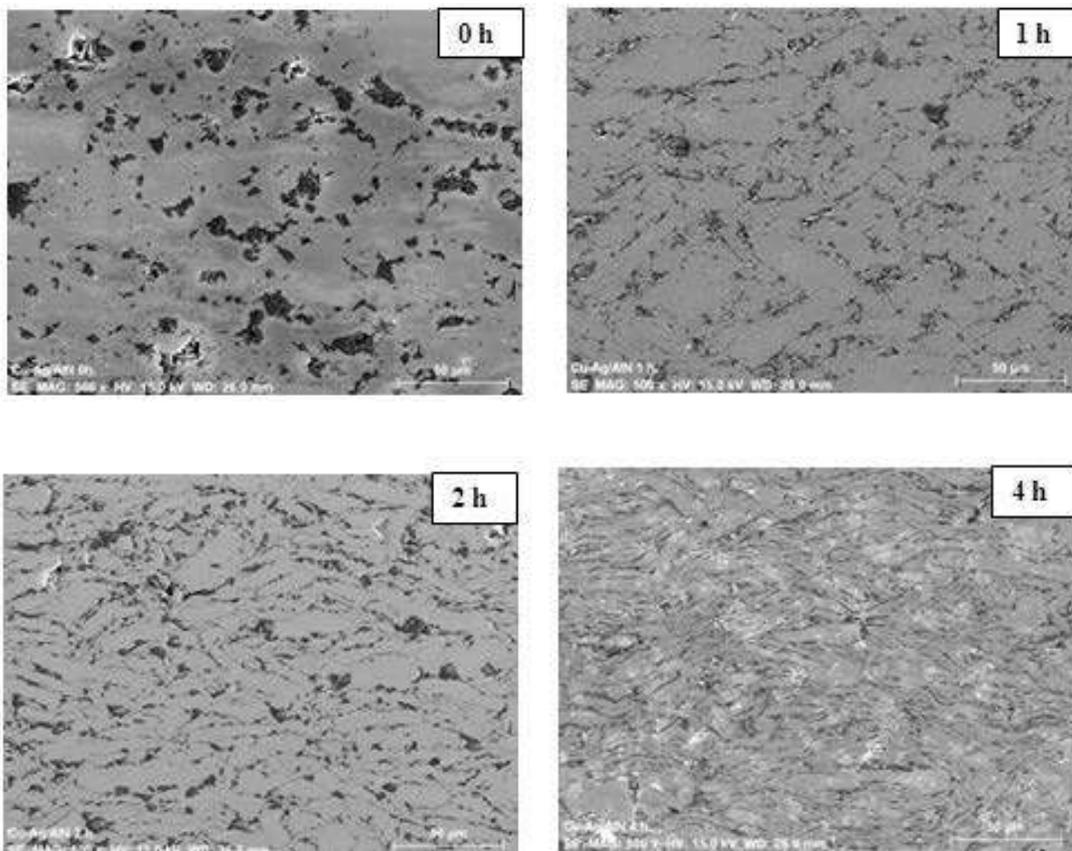


Figura 4.17 Microestructura de matriz Cu-Ag consolidada por sinterización sin presión externa.

La figura 4.18 muestra la microestructura de los compósitos Cu-Ag/AlN obtenidos a diferentes tiempos de molienda (0, 1, 2, 4, 8, 16 y 24 h) observada mediante microscopía electrónica de barrido a 500X. Para tiempos de molienda de 1 a 24 horas se observa que el nitruro de aluminio se encuentra homogéneamente distribuido sobre la matriz cobre-plata, mientras que para 0 horas de molienda (mezcla de 1 hora en molino de bolas convencional) se puede observar un mayor contacto entre partículas cerámicas y un tamaño de partículas cerámicas mayor de aproximadamente 50 μm de manera general en comparación de los compósitos obtenidos a diferentes ciclos de molienda.



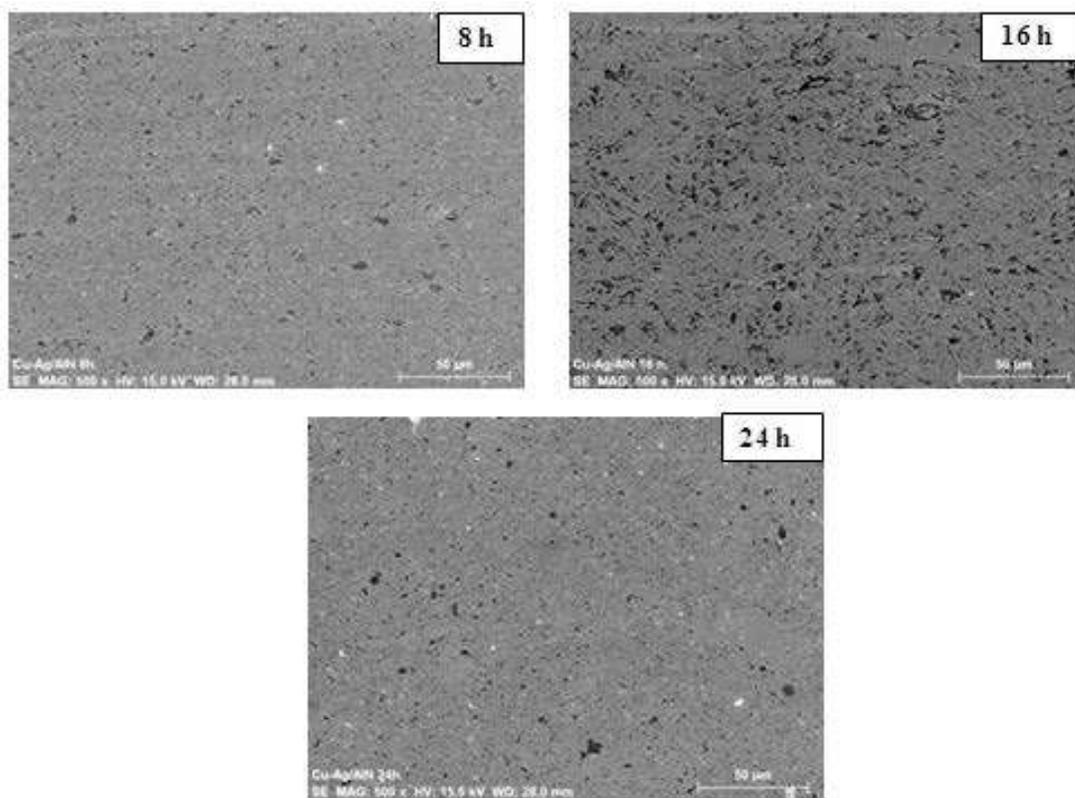


Figura 4.18 Microestructura de los compósitos Cu-Ag/AlN obtenidos a diferentes tiempos de molienda (0, 1, 2, 4, 8, 16 y 24 h), 500X.

La figura 4.19 muestra micrografías de los compósitos Cu-Ag/AlN obtenidas también por MEB a mayores magnificaciones (2500X), en estas micrografías se puede observar la microestructura de los compósitos Cu-Ag/AlN obtenidos a diferentes tiempos de molienda mecánica, en las cuales se identifican la fase matriz (la parte más clara de la micrografía), la fase refuerzo (la parte ligeramente más oscura y resaltante), los poros (partes más oscuras) y en las micrografías correspondientes a 8, 16 y 24 h se observa una fase muy pequeña que mancha la matriz, que en este caso es hierro correspondiente a una ligera contaminación a causa de los medios de molienda utilizados (los cuales se describen en la parte experimental) menor al 1% atómico la cual también es identificada por microanálisis puntual; sin embargo mediante difracción de rayos X no se encontró ningún pico característico de la fase hierro ya que como se menciona corresponde a menos del .50% atómico y es difícil detectar.

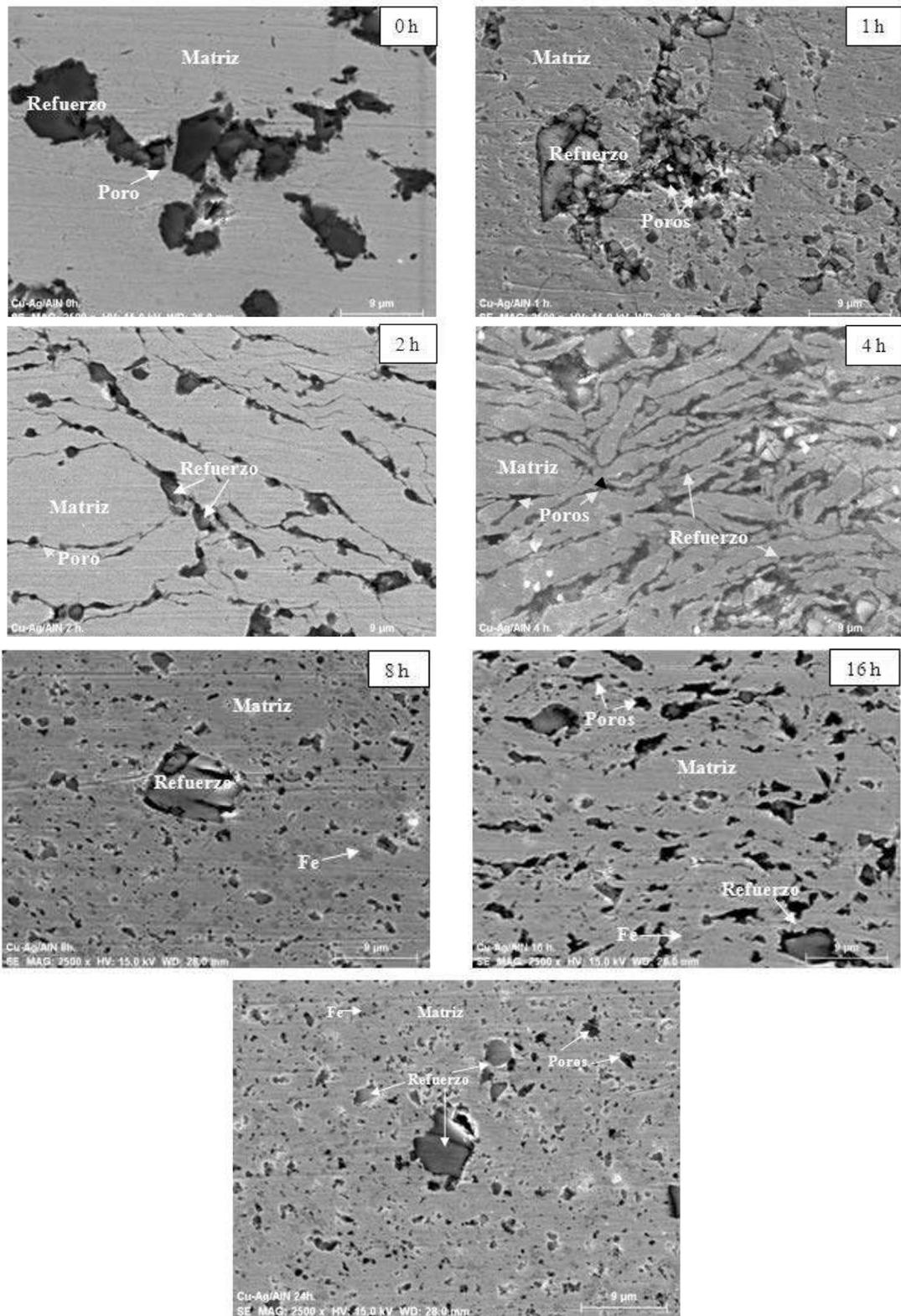


Figura 4.19 Micrografías de compósitos Cu-Ag/AlN obtenidos a diferentes tiempos de molienda (0, 1, 2, 4, 8, 16 y 24 h), 2500X.

El patrón de difracción de rayos X del compuesto Cu-Ag/AlN mostrado en a figura 4.20 no revela la existencia de fases intermetálicas formadas por la acción de la molienda con lo cual se demuestra la estabilidad química del sistema empleado y la efectividad de la atmósfera inerte (Ar) usada durante el proceso de consolidación. Según la literatura [14], se dice que a esta temperatura para compósitos similares, es posible la formación de aluminuro de cobre (CuAlO_2) o la fase espinela (CuAl_2O_4). Sin embargo, el análisis del volumen del material no indica la formación de estos productos.

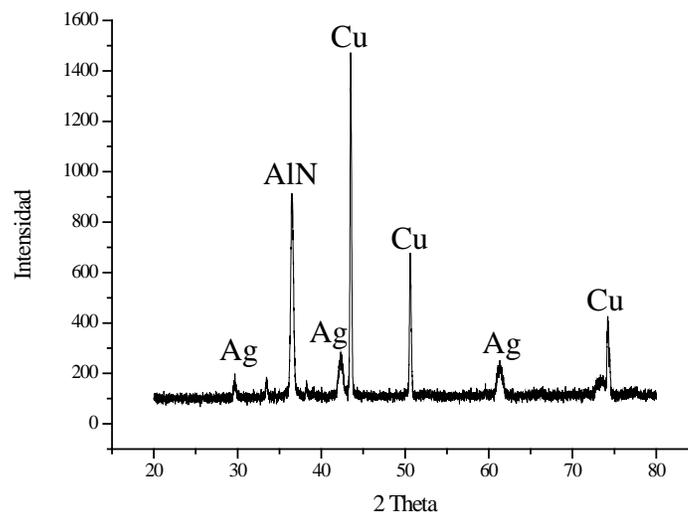


Figura 4.20 Difractograma del compuesto Cu-Ag/AlN.

4.4.2 Caracterización física

El objetivo de la fabricación de un compuesto es cumplir con las propiedades mejoradas respecto a las propiedades de los materiales en su estado monolítico, o en su caso igualar o superar las obtenidas por otros materiales. Es por ello que en esta sección se dan a conocer los resultados obtenidos de materiales compósitos Cu-Ag/AlN obtenidos a diferentes ciclos de molienda, así como su comparación con otros materiales elaborados con la finalidad de tener aplicaciones en la industria eléctrica y electrónica. Una propiedad física importante de los materiales compósitos para dichas aplicaciones debe ser su densidad ya que hoy en día

materiales muy pesados en estas aplicaciones contraponen la tendencia a miniaturización de componentes electrónicos.

Densidad

En la tabla IV-4 se muestran los resultados de densidad obtenida para los materiales compósitos Cu-Ag/AlN obtenidos a diferentes tiempos de molienda mecánica y consolidados mediante sinterización sin presión externa. Se muestran también los datos de la densidad de la matriz y el compósito obtenida. La técnica empleada para la medición de esta propiedad fue la regla de las mezclas, la densidad obtenida por el método de Arquímedes, la porosidad y finalmente se hace una comparación entre la densificación por compactación luego de sinterizar.

Tabla IV-4 Valores de densidad, densificación y porosidad de compósitos Cu-Ag/AlN obtenidos a diferentes tiempos de molienda.

Material	Cu-Ag	0 h	1 h	2 h	4 h	8 h	16 h	24 h
ρ_{th} (Regla de las mezclas) (g/cm ³)	8.97	8.68	8.68	8.68	8.68	8.68	8.68	8.68
ρ Método de Arquímedes (g/cm ³)	8.74	7.99	7.98	7.91	7.24	7.17	7.13	6.99
Porosidad (%)	2.56	8.06	8.06	8.87	16.59	17.40	17.86	19.47
Densificación (Compactación) (%)	88.34	79.13	79.13	79.73	76.24	76.18	73.74	73.39
Densificación (Sinterización) (%)	97.40	91.90	91.90	91.13	83.41	82.60	82.14	80.53

De acuerdo a los resultados de densidad obtenidos por la regla de las mezclas se puede decir que no se cumple de manera general ya que la regla de las mezclas solamente toma en cuenta la densidad del material monolítico y la fracción volumétrica existente, sin embargo, no toma en cuenta un factor de gran importancia que es el efecto de la molienda mecánica, lo cual como se ha ido describiendo tiene un fuerte impacto sobre los materiales compósitos, que si bien es cierto contienen exactamente lo mismo, el variar los tiempos de molienda cambia todo el panorama.

En cuanto al resultado de densidad por el método de Arquímedes para la matriz Cu-Ag, se acerca mucho al valor teórico de densidad cumpliéndose alrededor del 97% de su valor teórico, debido a que no existe la presencia de partículas cerámicas, además de que no fue sometida a molienda mecánica por lo cual su matriz sigue siendo suave. Se puede observar también que los valores de densidad de los compósitos obtenidos a diferentes tiempos de molienda entre 0, 1 y 2 h el compósito densifica cerca del 92% del valor obtenido por la regla de las mezclas, mientras que los compósitos expuestos de 4 h a 24 h de molienda mecánica tan sólo densifican un 82% de su valor teórico. Por lo que respecta al porcentaje de densificación comparado con el obtenido en el estudio de compresibilidad, los compósitos consolidados por sinterización sin presión externa densifican en promedio un 9% más.

En cuanto a valores de porosidad, se puede observar en la tabla IV-4 un comportamiento similar a la porosidad resultante vista en la curva de compresibilidad. Se puede decir que estos valores son relativamente buenos debido a la ruta de fabricación de compósitos seguida en el presente trabajo, lo cual nos indica que si siguiéramos una ruta similar pero con compactación biaxial, isostática o en caliente podríamos obtener compósitos con densificaciones superiores a las presentadas en el presente trabajo.

Estos resultados se pueden comparar con datos de los materiales empleados tradicionalmente para aplicaciones en el sector electrónico, como lo son empaquetamientos, como por ejemplo, la aleación Ni-Fe (Kovar) o la Cu-W, ya que la densidad de los compósitos Cu-Ag/AlN resultantes es menor que la del Kovar y aproximadamente la mitad de la Cu-W además de poseer las características de tener propiedades térmicas compatibles con los substratos cerámicos [13]. En la figura 4.21 se muestran las densidades de algunos de los materiales empleados en el empaquetamiento electrónico donde se incluye también un valor promedio de la densidad de los presentes compósitos Cu-Ag/AlN para propósitos de comparación. Se puede notar entonces, que la densidad de la aleación Cu-W es el doble de la densidad de los compósitos Cu-Ag/AlN.

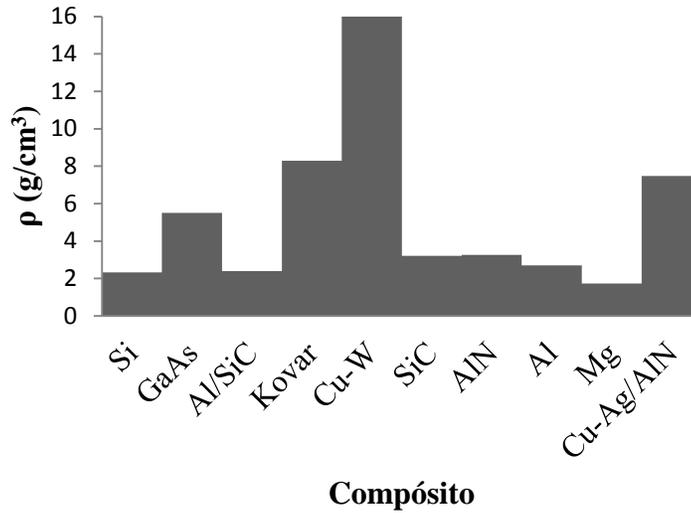


Figura 4.21 Valores de densidad de algunos materiales empleados en el sector electrónico ^[13].

4.4.3 Caracterización Mecánica

Puesto que el incremento de las propiedades mecánicas en compósitos de matriz metálica es asistido con la adición de las partículas cerámicas en la matriz metálica, representan parámetros que modifican en diferente grado la conducta mecánica del compósito. En el presente estudio se investiga el efecto del tiempo de molienda mecánica sobre algunas propiedades mecánicas de los compósitos Cu-Ag/AlN. Algunas discusiones de Yih y Chung [4, 6, 7, 42 y 43] en una serie de investigaciones, el usar refuerzos recubiertos presentan las ventajas en cuanto a la unión mecánica entre matriz y refuerzo, generando así una mayor resistencia mecánica.

Por lo que respecta a los resultados obtenidos en el presente trabajo, se tiene debido al uso del material cerámico, se refuerza esta discusión, tal y como se muestra con el siguiente análisis de microdureza.

Microdureza

La figura 4.22 muestra el cambio de los valores de microdureza para los compósitos Cu-Ag/AlN en función del tiempo de molienda en estado de sinterización.

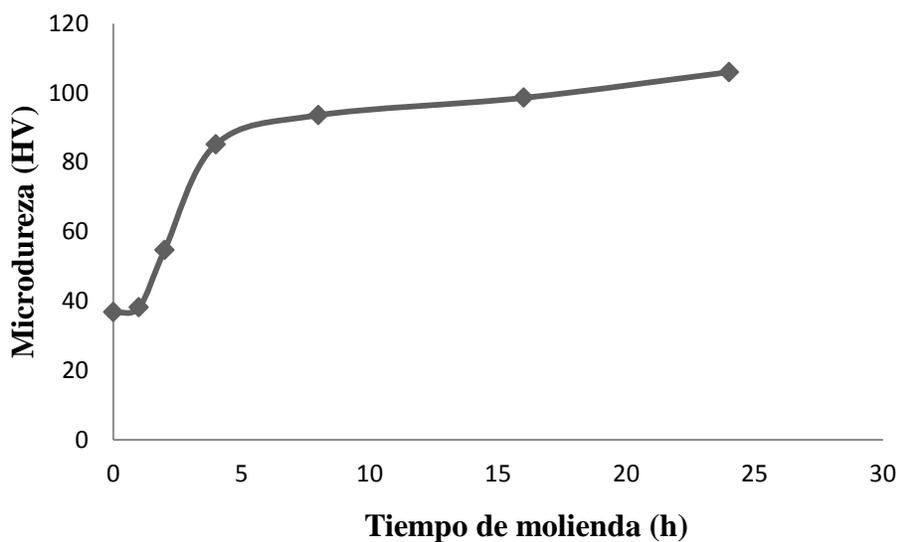


Figura 4.22 Microdureza de los compósitos Cu-Ag/AlN.

En la tabla IV-5 se enlistan los valores de microdureza obtenidos tanto para los materiales precursores y de los compósitos a diferentes tiempos de molienda con la finalidad de comparar los resultados entre éstos.

Se encontró que la microdureza incrementa al incrementar el tiempo de molienda mecánica. El aumento de la microdureza al incrementar el tiempo de molienda se atribuye al efecto del endurecimiento de la matriz Cu-Ag ya que como se ha mencionado, el efecto que causa la molienda sobre la matriz es la de endurecido por trabajado en frío, además de contener partículas cerámicas las cuales ya son duras por naturaleza antes de ser sometidas a molienda mecánica. Entre los efectos que contribuyen al efecto de endurecimiento de la matriz están los esfuerzos elásticos residuales, el incremento de la densidad de dislocaciones, la disminución del tamaño de grano y el aumento en la restricción plástica [19,106].

Tabla IV-5 Valores de microdureza obtenidos tanto para los materiales precursores y de los compósitos a diferentes tiempos de molienda.

Material	Microdureza (HV)
Cu	30.4
Cu-Ag	31.8
AlN teórico	560
0	36.8
1	38.2
2	54.75
4	85.2
8	93.6
16	98.6
24	106

De los resultados de este estudio se puede establecer como una de las contribuciones relativas el incremento de la densidad de dislocaciones ya que tal efecto es inducido por la molienda mecánica [35].

Los valores de microdureza reportados en la gráfica de la figura 4.22 son el resultado de un promedio de siete mediciones realizadas en diferentes puntos de la superficie plana de las muestras. El bajo valor de la desviación estándar para la microdureza permite inferir una respuesta isotrópica de las propiedades del material, lo que se relaciona con una homogénea y aleatoria distribución del refuerzo sobre la matriz cobre-plata.

Comparando los valores de microdureza de los materiales de forma monolítica con los compósitos obtenidos a diferentes tiempos de molienda mecánica se puede observar que el cobre y la mezcla matriz de cobre-plata presentan un valor casi similar, el cual va aumentando hasta llegar más del triple de su valor gracias a la presencia de partículas duras de nitruro de aluminio y al impacto que causa la molienda mecánica sobre estos materiales. También se puede decir que los valores de microdureza son reproducibles.

También se puede decir que los resultados de microdureza obtenidos para compósitos Cu-Ag/AlN mediante la ruta de tecnología de polvos y molienda mecánica son buenos y competitivos comparados con los resultados que reporta Criado y col. [11] en un sistema Cu-Cr/Al₂O₃ obtenido mediante 3 horas de molienda mecánica a 780 rpm utilizando una presión

de 9 bares, además de extruir en caliente y realizar un tratamiento de envejecimiento a 900°C durante 60 minutos, alcanzando una microdureza máxima de 96 HV comparada con el mismo compósito preparado por una técnica convencional de pulvimetalurgia y sometido al mismo ciclo térmico donde tan solo se obtuvo una microdureza de 75 HV. Por otra parte, Fogagnolo y colaboradores [21] presentan una microdureza Vickers de 196 HV en compósitos Al6061 reforzados con 15% de AlN obtenidos mediante 10 horas de molienda mecánica a 700 rpm, consolidando los polvos mediante prensado en frío a una presión de 500 MPa y una posterior extrusión en caliente a 500°C. De lo anterior se concluye que el máximo valor obtenido en el presente trabajo (106HV) es competitivo con otros materiales para aplicaciones en microelectrónica obtenidos por otras rutas de procesamiento. La figura 4.23 muestra una huella de indentación hecha en compósitos Cu-Ag/AlN con una carga de 500 g.

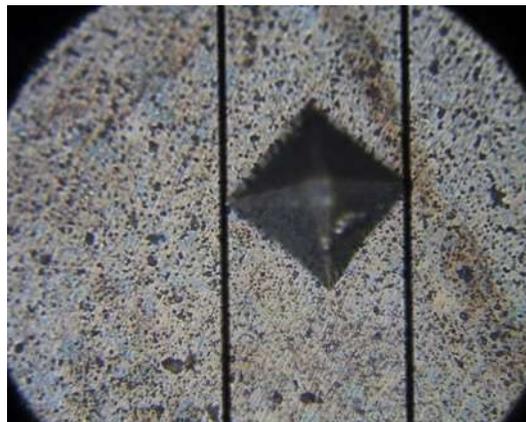


Figura 4.23 Imagen de una huella de indentación de una carga de 500 g en compósitos Cu-Ag/AlN.

Módulo de Young

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 IV-6, donde se puede observar que el valor obtenido para el cobre puro es aproximadamente un 82% del valor teórico (110 HV), mientras que para la aleación cobre-plata correspondiente a la matriz tan solo corresponde a un 55.5% del valor teórico obtenido por medio de la regla de las mezclas. Mientras que el valor obtenido por la regla de las

mezclas para los compósitos Cu-Ag/AlN obtenidos a diferentes tiempos de molienda es de 119.2 GPa y en la tabla pueden notarse valores en los resultados obtenidos muy lejanos a este valor ya que como se ha mencionado antes la regla de las mezclas no aplica al 100% ya que no toma en cuenta el efecto de variar los tiempos de molienda de alta energía, lo cual como puede ser observado tiene mucha influencia en los resultados obtenidos. Estos resultados se atribuyen al incremento en la porosidad en materiales compósitos Cu-Ag/AlN obtenidos a diferentes tiempos de molienda, que si bien es cierto, la molienda mecánica ayuda a disminuir el tamaño de partícula y endurecer la matriz además de la presencia de partículas duras de nitruro de aluminio deberían incrementar estos valores, el efecto contrario se da por la porosidad existente en los compósitos luego de ser sinterizados, lo cual disminuye la rigidez de los mismos.

Tabla IV-6 Valores de módulo elástico del cobre monolítico, matriz Cu-Ag y compósitos Cu-Ag/AlN obtenidos a diferentes tiempos de molienda mecánica.

Material	Módulo elástico (GPa)
Cu	89.9
Cu-Ag	61.0
Cu-Ag/AlN 0 h.	49.8
Cu-Ag/AlN 1 h.	22.5
Cu-Ag/AlN 2 h.	18.6
Cu-Ag/AlN 4 h.	24.54
Cu-Ag/AlN 8 h.	49.89
Cu-Ag/AlN 16 h.	8.0
Cu-Ag/AlN 24 h.	15.4

CONCLUSIONES

- Mediante la técnica de molienda mecánica se logró obtener partículas Cu-Ag/AlN, donde las partículas duras de AlN se embeben dentro de la matriz dúctil cobre-plata de una forma homogénea, lográndose de mejor manera entre 8 y 16 h de molienda.
- El tiempo de molienda de alta energía muestra una evolución de la morfología de la fase cobre-plata que va de partículas irregulares a hojuelas alargadas, hojuelas con doblez lamelar, y finalmente disminución excesiva de tamaño. Este dato se confirma con el análisis de la distribución y tamaño de partícula, atribuyéndose a que el compuesto sigue las etapas de la molienda mecánica señaladas en la bibliografía para sistemas de partículas dúctil-frágil.
- El estudio de compresibilidad al compactar en frío, mostró una máxima densificación para el cobre puro de 90.3% a 760 MPa. Mientras que para el caso de polvos compósitos Cu-Ag/AlN, el incremento del tiempo de molienda disminuye el grado de densificación hasta 73.4% a 24h. Este efecto se debe al endurecido en frío que sufre la matriz metálica por efecto de molienda.
- La dureza de los compactos en verde se vio incrementada al aumentar el tiempo de molienda para polvos compósitos Cu-Ag/AlN hasta 97 HV a 24 h en comparación del cobre puro (80 HV) y la matriz cobre-plata (85.5 HV). Esto se atribuye al endurecimiento de la matriz por trabajo mecánico, además de la presencia de partículas cerámicas las cuales poseen alta dureza y al fragmentarse durante la molienda mecánica aumentan su volumen en los polvos compósitos resultante.
- La caracterización microestructural muestra que para tiempos de molienda de 1 a 24 horas el cerámico nitruro de aluminio se encuentra homogéneamente distribuido sobre la matriz cobre-plata después de la sinterización sin presión externa. Mientras que las micrografías obtenidas por MEB se pueden identificar fácilmente la fase matriz, refuerzo y la porosidad; sin embargo a 8, 16 y 24 h de molienda se observan pequeñas manchas sobre la matriz lo cual es identificado mediante microanálisis puntual como hierro, esto debido a una ligera contaminación de los medios de molienda; esta fase no es identificada mediante difracción de rayos X ya que corresponde a menos de 0.5% atómico.

- Mediante el método de Arquímedes se obtuvo que la densidad de la matriz Cu-Ag se acerca mucho a su valor teórico obtenido mediante la regla de las mezclas (8.97 g/cm^3), alrededor del 97% de este valor. Mientras que las densidades de los compósitos Cu-Ag/AlN obtenidos a diferentes tiempos de molienda, entre 0, 1 y 2 h el compósito densifica cerca del 92% de su valor teórico obtenido por la regla de las mezclas (8.68 g/cm^3); por su parte, los compósitos expuestos de 4 h a 24 h de molienda tan sólo densifican un 82% de este valor.
- La microdureza aumenta su valor con el tiempo de molienda en compactos Cu-Ag/AlN sinterizados debido al efecto de endurecimiento de la matriz y la presencia de partículas cerámicas, además de la resistencia obtenida al ser consolidados.
- El valor obtenido de módulo de Young para el cobre puro solamente se aproxima un 82% del valor teórico reportado en la literatura (110HV), mientras que para la aleación cobre-plata correspondiente a la matriz tan solo se aproxima un 55.5% del valor teórico obtenido por medio de la regla de las mezclas. Para los compósitos Cu-Ag/AlN, los valores obtenidos son muy lejanos a los obtenidos mediante la regla de las mezclas (119.2 HV), esto se debe a que la regla de las mezclas no toma en cuenta una variable de gran importancia en el proceso de molienda mecánica que es la evolución morfológica de los polvos compósitos así como la disminución del tamaño de partícula.
- El implementar el uso del proceso de molienda mecánica en la ruta de metalurgia de polvos tiene un futuro promisor, pues no solo cambia la morfología y el tamaño de partícula de manera favorable sino que se confirma la dispersión del cerámico sobre la matriz de forma homogénea y embebida dentro de ella.

RECOMENDACIONES

- Evaluar las propiedades termo-físicas de los compósitos resultantes como conductividad térmica, coeficiente de expansión térmica y calor específico; además de la resistividad eléctrica.
- Incrementar el contenido de cerámico con la finalidad de favorecer sus propiedades finales para aplicaciones térmicas.
- Incrementar el contenido de Ag para que sea notable la disminución de la temperatura de sinterización.
- Diseñar el ciclo de térmico mediante dilatometría con la finalidad de ahorrar tiempo y material y tener las variables a emplear más precisas.
- Llevar a cabo la elaboración de compósitos Cu-Ag/AlN mediante rutas de compactación en caliente con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de porosidad.

APÉNDICE I

Otros tipos de molino para molienda mecánica

Varios tipos de molinos están disponibles para MA/MM, los cuales difieren en su capacidad, velocidad de operación, y capacidad para controlar la operación mediante la variación de la temperatura de molienda y minimizar la contaminación de los polvos durante el proceso de molienda. Dependiendo del tipo de polvo, la cantidad de polvo que se desea moler, y la constitución final de los polvos, se puede elegir un molino adecuado. Los más comúnmente usados, incluyen los molinos de bolas vibratorios, los molinos de bolas planetarios y los molinos Attritor [35].

Se ha demostrado recientemente que el grado de contaminación, la cantidad de la fase amorfa formada, temperatura de cristalización, y la energía de activación para la cristalización de la fase amorfa dependen del tipo de molino empleado [35].

- **Molino de bolas vibratorio.**- Es el más utilizado para investigaciones de laboratorio y para fines de aleación, tiene una capacidad de 10 a 20 g., alcanza una velocidad de hasta 1200 rpm y una velocidad de bolas de 5 m/s. Por lo tanto, estos molinos pueden ser considerados como de alta energía. Sin embargo los molinos SPEX tienen ciertas desventajas; en primer lugar, las bolas pueden rodar alrededor del extremo del contenedor en lugar de golpearlo, lo que disminuye la intensidad de la molienda. En segundo lugar, el polvo se puede acumular en los ojos de los 8" y no ser procesado [35].
- **Molino Attritor.**- Es un molino de bolas convencional, también conocido como molino agitador, consiste de un tambor giratorio horizontal medio lleno de pequeñas bolas de acero, tiene capacidad de hasta 100 libras. La velocidad del medio de molienda en los molinos Attritor es mucho más baja (aproximadamente 0,5 m/s) que en el planetario o molinos SPEX, y por consiguiente la energía de la molienda en los molinos Attritor es baja. Tiene una velocidad de 10 a 50 rpm. A altas velocidades, la fuerza centrífuga que actúa sobre las bolas de acero excede de la fuerza de la gravedad, y las bolas se fijan a la pared del tambor. En este punto se detiene la acción de molienda. [35].

APÉNDICE II

Aleaciones de cobre

Las aleaciones de cobre constituyen uno de los principales grupos de metales comerciales. Se utilizan extensamente debido a su excelente conductividad eléctrica y térmica, resistencia excepcional a la corrosión y facilidad de fabricación, junto con una buena resistencia mecánica y resistencia a la fatiga. Por lo general son no magnéticos [40-44]. Los grupos principales de aleaciones de cobre son los siguientes:

- **Cobres débilmente aleados:** son aquellos que poseen bajo contenido de elementos de adición (menos del 1%) y se utilizan cuando alguna de las propiedades del cobre monolítico es insuficiente, por ejemplo: cobre desoxidado con fósforo, con arsénico, cobre tenaz con plata, cobre exento de oxígeno con plata, cobre con azufre, cobre con telurio.
- **Aleaciones con alto contenido de cobre:** Estas aleaciones se utilizan cuando no es indispensable una conductividad eléctrica muy elevada pero se requiere de un material con otras propiedades como las siguientes: resistencia a la tracción, dureza, resistencia a la corrosión y/o a la oxidación, por ejemplo: cobre-cadmio y cobre-cadmio-estaño, cobre-cromo, cobre-berilio y cobre berilio-cobalto, cobre-níquel-silicio, cobre-silicio-magnesio.
- **Latones:** son aleaciones a base de cobre y zinc. Contienen de 5 a 46% de Zn y eventualmente, otros elementos en pequeñas proporciones. El color atractivo de los latones, que varía del rosa al amarillo para contenidos crecientes de zinc, su buena resistencia a la corrosión y su aptitud para tratamientos superficiales (barnices transparentes, pátinas, recubrimientos diversos), permiten realizar en forma económica objetos de buen aspecto, larga duración y de fácil mantenimiento. Dentro de este grupo de aleaciones, se distinguen: los latones binarios o latones simplemente, los latones con plomo y los latones especiales.
- **Bronce:** son aleaciones de cobre y de estaño, con contenidos que varían del 2 al 20% de estaño (Sn). Los bronce contienen frecuentemente otros elementos, tales como fósforo, zinc, níquel o plomo. Se pueden distinguir dos familias de aleaciones de bronce: bronce binarios y bronce complejos (que tienen un tercer elemento).

- **Cuproaluminios:** son aleaciones de cobre y aluminio con 5 a 11% de aluminio. Algunos tipos contienen también hierro, níquel o manganeso.
- **Cuproníqueles:** Se designa con el nombre de Cuproníqueles a las aleaciones con menos del 50% de níquel. Los Cuproníqueles tienen contenidos de níquel que varían del 5 al 44%.
- **Alpacas:** son aleaciones de cobre, níquel y zinc, en diversas proporciones. Sus aplicaciones son muy diversas y están basadas, esencialmente, en sus propiedades físicas, químicas y mecánicas.

Existen, además, otras aleaciones que contienen menos del 50% de cobre, tales como el Monel y las aleaciones para resistencias eléctricas. Es importante también señalar el papel del cobre como elemento de adición (centésimas o milésimas) a diferentes metales, tales como el acero, el aluminio y el zinc, y también en el caso especial de la fundición. La figura 2.7 muestra algunas aplicaciones del cobre y sus aleaciones.



Figura AII.1 Algunas aplicaciones del cobre y sus aleaciones.

REFERENCIAS

1. William D. Callister, Jr. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 1era ed. 2003.
2. Yet- Ming Chiang, Dunbar P. Birnie y W. David Kingery. *Principles for Ceramic Science and Engineering*. E.U.A. 1997.
3. Manchang Gui, Kwangjun Euh. Al-SiC powder preparation for electronic packaging aluminum composites by plasma spray processing. *Journal of Thermal Spray Technology*, 13 (2), 212-222. 2004.
4. Wang X., Maximenko A., Olevsky E.A., Stern M.B. Guenin sequential deposition of copper/alumina composites. *Journal of Materials Science*, 40, 3293-3295. 2005.
5. Couturier D.D., Merle P., Dissonb J.P., Joubert P. Elaboration and characterization of metal matrix composite: Al/AlN. *Journal of the European Ceramic Society*, 17, 1861-186. 1997.
6. Derakhshandeh. R., Jenabali Jahromi A. An investigation on the capability of equal channel angular pressing for consolidation of aluminum and aluminum composite powder. *Materials and Design*, 32, 3377–3388. 2011.
7. Schubert Th., Brendel A., Schmid K., Koeck Th., Ciupin´ski L., Zielin´ski W., Weißgärber T., Kieback B. Interfacial design of Cu/SiC composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications. *Composites: Part A*, 38, 2398–2403. 2007.
8. Clyne T.W. *Thermal and electrical conduction in MMC's*. University of Cambridge, U.K. p.p. 10-21. 2001.
9. Jiménez M, León C.A., Aguilar E., Jacinto B., Martínez J., Méndez S. Compresibilidad de polvos compósitos Cu-AlN por aleado mecánico. III Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, celebrado del 30 de Septiembre al 02 de Octubre del 2009. Monclova, Coah. México.
10. León C.A., Rodríguez-Ortiz G., Aguilar-Reyes E.A. Cold compaction of metal–ceramic powders in the preparation of copper base hybrid materials. *Materials Science and Engineering*, A 526, 106–112. 2009.

11. Criado J.M., Dianeze M.J., Varschavsky A., Donoso E. Síntesis de una aleación de Cu-15 % Cr mediante aleado mecánico. *Matéria*, vol. 8, N° 3, 222-227. 2003.
12. Gabriel Rodríguez Ortíz. *Fabricación y caracterización de materiales compuestos de matrices de magnesio (Mg) reforzados con partículas de nitruro de aluminio (AlN)*. Tesis de Licenciatura en asesoría del Dr. Carlos Alberto León Patiño. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH, México, 2003.
13. Gabriel Rodríguez Ortiz. *Síntesis de compósitos de magnesio con alto contenido de nitruro de aluminio*. Tesis de Maestría en asesoría del Dr. Carlos Alberto León Patiño. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH, México, 2006.
14. Gabriel Rodríguez Ortiz. *Síntesis de materiales híbridos base cobre con alto contenido de cerámico para aplicaciones de disipación térmica*. Tesis de Doctorado en asesoría del Dr. Carlos Alberto León Patiño. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH, México, 2010.
15. Mariano Braulio Sánchez. *Caracterización de la unión brazing compósito Cu/Al₂O₃ a cobre metálico*. Tesis de Licenciatura en asesoría del Dr. Carlos Alberto León Patiño. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH, México, 2010.
16. Edgar Martín Cano Tavera. *Síntesis de materiales compuestos de matriz de cobre reforzados discontinuamente con carburo de titanio*. Tesis de Licenciatura en asesoría del Dr. Carlos Alberto León Patiño. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH, México, 2006.
17. Mariano Braulio Sánchez. *Soldadura fuerte del compósito TiC/Ni a la superaleación Inconel 600*. Tesis de Maestría en asesoría del Dr. Carlos Alberto León Patiño. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH, México, 2012.
18. Fernández P., Martínez V., Valencia M., Cruz J. Aplicaciones de los materiales compuestos de matriz metálica en el sector eléctrico y electrónico. *Dyna*, julio, vol. 73, número 149, 134-140, 2006.
19. Chawla N., K.K.C., ed. *Metal matrix composites*. 2006, springer: United State of America. P. 401.
20. Kainer K.U., ed. *Metal matrix composites*. 2006, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. p.314.

21. Fogagnolo J.B., Robert M.H., Torralba J.M. Mechanically alloyed AlN particle-reinforced Al-6061 matrix composites: Powder processing, consolidation and mechanical strength and hardness of the as-extruded materials. *Materials Science and Engineering*, A 426, 85–94. 2006.
22. Palma R., Toro E., Núñez L., Sepúlveda A., Lobel Th., Sepúlveda J. Estudio de la penetración de las partículas cerámicas en cobre en el proceso osprey. Congreso Nacional de Metalurgia, CONAMET X. Copiapó, Chile, 13-16 de octubre. 1998.
23. Chung D.D.L., ed. *Materials for electronic packaging*. 1995, Butterworth-Heinemann. P. 368.
24. R. Kamo, *Engineered Materials Handbook vol. 4* (ASM International, Materials Park, PA 1994).
25. Suresh S., ed. *Fundamentals of Metal-Matrix Composites*. 1993, Butterworth-Heinemann: United States of America. 342.
26. Ward-Close and P.G. Partridge. “A fibre coating process for advanced metal matrix composites. *Journal of Material Science*, 25, 4315-4323. 1990.
27. Ohsaky, M. Yosida, Y. Fukube and K. Nakamura. The properties of C fibre reinforced Al composites formed by ion-plating process and hot pressing. *Thin Solid Films*, 45, 563-568. 1977.
28. W. Gardiner and M.C. McConnell. The properties of advanced aluminium alloys by vapour deposition. *Metal and Materials*, 3, 563-568. 1987.
29. Edil C., Velasco F., Torralba J.M. Materiales compuestos de matriz metálica. II parte. Métodos de procesado y consolidación de MMCs reforzados con partículas. *Revista de Metalurgia*, 36, 193-197. 2000.
30. Groover, M.P., ed. *Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes and Systems* 3rd edition ed. 2006, Wiley: Danvers, MA. 1040.
31. Pay Yih, D.D.L.C., Copper-matrix molybdenum particle composites made from copper coated molybdenum powder. *Journal of electronic materials*, 24 (7): p. 841-851. 1995.
32. Pay Yih D.D.L.C., Powder metallurgy fabrication of metal matrix composites using coated fillers. *The International Journal of Powder Metallurgy*, 31 (4), 335-339. 1995.

33. Pay Yih D.D.L.C., A comparative study of the coated filler method and the admixture method of powder metallurgy for making metal-matrix composites. *Journal of Materials Science*, 32: 2873-2882. 1997.
34. Mustafa S.F., W.M.R., E.E. EL-Shereafy, Cu-matrix composites produced with either coated or uncoated reinforcement powders. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 40 (4), 533-537. 2001.
35. Suryanarayana C. Mechanical Alloying and Milling. Florida: E.U.A. 2003.
36. Fogagnolo J., Velasco F., Robert M.H., Torralba J.M. Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure, and properties of aluminium matrix composite powders. *Materials Science and Engineering A342*, 131-143. 2003.
37. Cun-Zhu Nie, Jia-Jun Gu, Jun-Liang Liu, Di Zhang. Production of Boron Carbide Reinforced 2024 Aluminum Matrix Composites by Mechanical Alloying. *Materials Transactions*, Vol. 48, No. 5, 990 – 995. 2007.
38. Joseph E. Williams, editor. *World Atlas*. Englewood Cliffs, New Jersey, Estados Unidos: Prentice - Hall Inc., 1963.
39. Retsch GmbH, Instrucciones de servicio para el molino de bolas, tipo PM400 MA, Alemania. 2011.
40. Arlandis Rubio J., *La metalurgia del cobre, Estudios y Desarrollo Corporativo de Atlantic Copper, S.A, boletín 19/5/99, 8 Página 11, <http://www.aiim.es/publicaciones/bol2/13_Metalurgia_Cobre.pdf> [28 de Octubre de 2012]*.
41. Naiqin Zhao, Jiajun Li, Xianjin Yang. Influence of the P/M process on the microstructure and properties of WC reinforced copper matrix composite. *Journal of Materials Science*, 39, 4829 – 4834.2004.
42. Kalpakjian, Serpoe y Scmid, Stenen R. *Manufactura, ingeniería y tecnología*. México, 2002.
43. Cubberly W.H., *Metals Handbook*. 9th ed. Vol. 3, Editorial American Society for Metals, E.U.A., 1985.
44. Kaczmar J.W., Pietrzak K., W. Wlosinski. The production and application of metal matrix composite materials. *Journal of Materials Processing Technology*, 106, 58-67. 2000.

45. Norma ASTM E1004-02. Consultado el 28 de Octubre de 2012.
46. F. González Adolfo, Materiales eléctricos, Departamento de electrónica, Facultad Regional de Mendoza, Universidad Tecnológica Nacional, Argentina.
47. Gómez E., García E., Casolco S. R. Ag-Cu Superplástica. *Aleph Zero*, Número 58, Octubre - Diciembre 2010.
48. García R., Goñi J. Composites de matriz de cobre con refuerzo cerámico. Memorias Congreso de Materiales Compuestos 95. Madrid, 145 – 151, 1995.
49. Brendel A. SiC-fibre reinforced copper as heat sink material for fusion applications. *Journal of Nuclear Materials*. Vol. 329-333, No. 1-3 PART A, 804-808, 2004.
50. Rocha E., Rodríguez J., Martínez E., Refugio E., Leal A., Munive G. Estudio de la resistencia mecánica de materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras de carbono. *Avances en ciencias e ingeniería*, Vol. 2(4), pp. 81-88. 2011.
51. Pérez T. Jaime A. Propiedades estructurales y ópticas de compuestos (AlN, GaN, InN). *Revista Tumbaga*, (6), 201-214. 2011.
52. Auger M.A., Sánchez O., Albella J.M. Recubrimientos protectores de TiN y AlN: comportamiento frente a temperatura. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 45 [2] 75-79. 2006.
53. Riascos H., Pérez J.A., Ospina R., Tirado-Mejía L. Películas delgadas nanoestructuradas de nitruro de aluminio depositadas por ablación láser. *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, S1 (3), 1065-1069. 2009.
54. Baik Y., Drew R.A.L., Aluminum Nitride: Processing and Applications. *Key Engineering and Materials* Vols. 122-124. 553-570. 1996.
55. Ortiz J.L., Amigó V., Dolores Salvador M., Pérez C.R. Microestructura y propiedades mecánicas de materiales compuestos de matriz Al-Mg-Si-Cu reforzada con AlN_p, procesados por extrusión de polvos. *Revista de Metalurgia*, 36, 348-356. 2000.
56. Zhang L., Qu X.H., He X.B, Duan B.H., Ren S.B., Qin M.L., Thermo-physical and mechanical properties of high volume fraction SiCp/Cu composites prepared by pressureless infiltration. *Materials Science and Engineering A* 489, 285–293. 2008.
57. M. Vetterli, R. Tavangar, L. Weber and A. Kelly, Influence of the elastic properties of the phases on the coefficient of thermal expansion of a metal matrix composite. *Scripta Materialia* 64, 153–156. 2011.

58. Ibrahim A., Abdallah M., Mostafa S.F., Abousree Hegazy A., An experimental investigation on the W–Cu composites. *Materials and Design* 30, 1398–1403. 2009.
59. Mukhtar A., Zhang D.L., Kong and K., Munroe P., Thermal stability and microhardness of Cu-10vol.% Al₂O₃ nanocomposite produced by high energy mechanical milling. *Journal of Physics: Conference Series* 144, 012082. 2009.
60. C.A. León-Patiño, G. Rodríguez-Ortiz, E.A. Aguilar-Reyes, Synthesis of AlN Reinforced Copper Matrix Composites by Pulse Electric Current Sintering. *Materials Science and Technology (MS&T)*. 2010.
61. Celebi Efe G., Ipek M., Zeytin S., Bindal C., An investigation of the effect of SiC particle size on Cu–SiC composites. *Composites: Part B* 43 1813–1822. 2012.
62. G. Celebi Efe, I. Altinsoy, M. Ipek, S. Zeytin C. Bindal, Effects of SiC on Properties of Cu-SiC Metal Matrix Composites. *AIP Conference Proceedings*. 1400, 529. 2011.
63. Mahani Yusoff, Radzali Othman, Zuhailawati Hussain, Mechanical alloying and sintering of nanostructured tungsten carbide-reinforced copper composite and its characterization. *Materials and Design* 32, 3293–3298. 2011.
64. . Mahamat A.T.Z, Rani A.M., Patthi Husain. Behavior of Cu-WC-Ti Metal Composite After using Planetary Ball Milling. *World Academy of Science, Engineering and Technology* 68. 2012.
65. Reyes D., Gómez M.E., López M., Prieto P., Resistividad eléctrica en función de la temperatura para la aleación Cu₉₀Co₅Ni₅ sintetizada por aleado mecánico. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*; 30 (2): 136-140. 2010.
66. Rodríguez Baracaldo R., Benito J. A., Cabrera J.M. Nanocrystalline and ultrafine grain copper obtained by mechanical attrition. *Ingeniería e Investigación Vol. 30 No. 1 (141-145)*. 2010.
67. Razavi Tousi S.S., Yazdani Rad R., Salahi, E., Mobasherpour I., M. Razavi, Production of Al–20 wt.% Al₂O₃ composite powder using high energy milling. *Powder Technology* 192, 346–351. 2009.
68. Burak Dikici y Mehmet Gavgali, The effect of sintering time on synthesis of in situ submicron α -Al₂O₃ particles by the exothermic reactions of CuO particles in molten pure Al. *Journal of Alloys and Compounds* 551, 101–107. 2013.

69. Nemati N., Khosroshahi R., Emamy M., Zolriasatein A. Investigation of microstructure, hardness and wear properties of Al–4.5 wt.% Cu–TiC nanocomposites produced by mechanical milling. *Materials and Design* 32, 3718–3729. 2011.
70. Kollo L., Bradbury C.R., Veinthal R., Jäggi C., Carreño-Morelli E., Leparoux M. Nano-silicon carbide reinforced aluminium produced by high-energy milling and hot consolidation. *Materials Science and Engineering A* 528, 6606– 6615. 2011.
71. Hafeez Ahamed, V. Senthilkumar. Consolidation behavior of mechanically alloyed aluminum based nanocomposites reinforced with nanoscale Y_2O_3/Al_2O_3 particles. *Materials Characterization* 62, 1235-1249. 2011.
72. Morteza Alizadeh, M.H. Paydar, F. Sharifian Jazi. Structural evaluation and mechanical properties of nanostructured Al/B₄C composite fabricated by ARB process. *Composites: Part B* 44, 339–343. 2013.
73. Hamidreza Farnoush, Davoud Haghshenas Fatmehsaria, Jamshid Aghazadeh Mohandesia, Hamid Abdoli. Evaluation of strengthening behavior of Al–AlN nanostructured composite by the use of modified Heckel model and response surface methodology. *Journal of Alloys and Compounds* 517 45– 53. 2012.
74. Scudino S., Liu G., Prashanth K.G., Bartusch B., Surreddi K.B., Murty B.S., Eckert J. Mechanical properties of Al-based metal matrix composites reinforced with Zr-based glassy particles produced by powder metallurgy. *Acta Materialia* 57, 2029–2039. 2009.
75. Liu Z.Y., Kent D., Schaffer G.B., Powder injection moulding of an Al–AlN metal matrix composite. *Materials Science and Engineering A* 513–514, 352–356.2009.
76. Hamid Abdoli, Ehsan Saebnouri, Seyed Khatiboleslam Sadrnezhaad, Mohsen Ghanbari, Taghi Shahrabi. Processing and surface properties of Al–AlN composites produced from nanostructured milled powders. *Journal of Alloys and Compounds* 490, 624–630. 2010.
77. Ureña A. Rams J., Campo M., Sánchez M., Effect of reinforcement coatings on the dry sliding wear behavior of aluminium/SiC particles/carbon fibres hybrid composites. *Wear* 266, 1128–1136.2009.
78. Kiyoshi Mizuuchi, Kanryu Inoue, Yasuyuki Agari, Toru Nagaoka, Masami Sugioka, Motohiro Tanaka, Takashi Takeuchi, Jun-ichi Tani, Masakazu Kawahara, Yukio

- Makino, Mikiyo Ito. Processing and thermal properties of Al/AlN composites in continuous solid-liquid. *Composites: Part B* 43 1557-1563. 2012.
79. Moreno M.F., González C.J.R. Densification of Al powder and Al-Cu matrix composite (reinforced with 15% Saffil short fibres) during axial cold compaction. *Powder Technology* 206, 297-305. 2011.
80. Guzmán D., Navea L., Troncoso L., Aguilar C., Ordoñez S., Serafin D., Tapia P. Estudio de la obtención de polvos de una aleación Ag-ZnO mediante aleado mecánico y molienda reactiva, para uso en contactores eléctricos. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*; 32 (2). 2012.
81. Dos Santos Torres C., Schaeffer L. Effect of High Energy Milling on the Microstructure and Properties of Wc-Ni Composite. *Materials Research*; 13(3): 293-298. 2010.
82. Chongbin Wei, Xiaoyan Song, Shixian Zhao, Li Zhang, Wenbin Liu, In-situ synthesis of WC-Co composite powder and densification by sinter-HIP. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 28, 567-571. 2010.
83. Ma N.G, J.L. D.H.L. Ng. Preparation of MgO and Fe nanostructure in Mg matrix composite by reaction sintering. *Composites Science and Technology*, 65: p. 2167-2173. 2005.
84. Chua B.W., Lu L., Lai M.O. Influence of SiC particles on properties of Mg based composite. *Composite Structures*, Vol. 47 (1999), p.p. 595-601.
85. Shou-Yi Chang, Chi Fang Chen, Su Jien Lin. Electrical resistivity of metal matrix composites. *Acta Materialia*. Vol. 51, p.p. 6191-6302. 2003.
86. Naiqin Zhao, Philip Nash, Xianjin Yang. The effect of mechanical alloying on SiC distribution and the properties of 6061 aluminum composite. *Journal of Materials Processing Technology*, 170, 586-592. 2005.
87. Champion Y., F. Bernard N. Guigue-Millot, Perriat P. Sintering of copper nanopowders under hydrogen: an in situ X-ray diffraction analysis. *Materials Science and Engineering*, A360, 258-263. 2003.
88. Fogagnolo J.B., 6061 Al reinforced with zirconium diboride particles processed by conventional powder metallurgy and mechanical alloying. *Journal of Materials Science*, 39, 127-132. 2004.

89. Benjamín J.S. Many useful combinations of metals cannot be achieved by melting or by conventional powder metallurgy. Such materials can be made by cold-welding metal powders in a special high-energy ball mill. *Metall. Trans.* 5, 1929.1974.
90. Fogagnolo J., Velasco F., Robert M.H., Torralba J.M. Al reinforced with silicon nitride particles processed by mechanical milling. *Scripta Materialia*, 47, 243-248. 2002.
91. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46, 1-184. 2001.
92. Trent S. Ward, Wenliang Chen, Mirko Schoenitz, Rajesh N. Dave, Edward L. Dreizin. A study of mechanical alloying processes using reactive milling and discrete element modeling. *Acta Materialia*, 53, 2909–2918. 2005.
93. Upahyaya G.S., ed. Powder Metallurgy and Technology. 2002, Cambridge International Science Publishing: Cambridge, England. p.160.
94. Pay Yi D.D.L.C., Titanium diboride copper-matrix composites. *Journal Materials Science*, 32: p. 1703-1709. 1997.
95. Pay Yi D.D.L.C., Brass-matrix silicon carbide whisker composites prepared by powder metallurgy. *Journal of Materials Science*, 34: p. 359-364. 1999.
96. Rams J., Escalera A.U., Sánchez M. Electroless nickel coated short carbon fibres in aluminium matrix composites. *Composites: Part A*, 38: p. 566-575. 2007.
97. Wang C.M. Mechanical properties of green compacts with coated powders. *Ceramics International*, 22: p. 113-117. 1996.
98. Zafer Tatlia. Densification behavior of oxide-coated silicon nitride powders. *Materials Letters*, 59: p. 1897-1901. 2005.
99. Kang L. S.-J., ed. Sintering Densification, Grain Growth, and Microstructure. Elsevier: Burlington, MA. P. 265. 2005.
100. Jan Rathel M.H., Wieland Beckert. Temperature distribution for electrically conductive and non-conductive materials during Field Assisted Sintering (FAST). *Journal of the European Ceramic Society*, 29: p. 1419-1425. 2009.
101. Anselmi-Tamburinia U. Garay J.E., Munir Z.A. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process II. Modeling of current and temperature distributions. *Materials Science and Engineering A*. 394: p. 139-149. 2005.

102. Sivasankaran S., Sivaprasad K., Narayanasamy R., Kumar V. An investigation on flowability and compressibility of AA 6061100-x-x wt. % TiO₂ micro and nanocomposite powder prepared by blending and mechanical alloying. *Powder Technology*, 201, 70–82. 2010.
103. Schuh C., Noel P., Dunand C., Enhanced densification of metal powders by transformation- mismatch plastic. *Acta matererialia*, 48, 1639-1653. 2000.
104. Gilman P.S. and Nix W.D.P. The structure and properties of aluminum alloys produced by mechanical alloying: powder processing and resultant powder structures. *Metallurgical Transactions A*, Vol. 12 A, 814. 1981.
105. Hochreiter E., Kowanda C., Orter B., Proc. 3rd European Association for Composite Materials and Processes, vol. 3, Editions de Physique Les Ulis, p. 1829. 1993.
106. Chawla K. K. Initial dislocation distributions in tungsten fibre-copper composites. *Journal of Materials Science*, 7: p. 34-39. 1972.